



Dipl.-Ing. Patrick Leuk

Pressenentwässerung und Trocknungseigenschaften von ungebleichten Langfaser-Sulfatzellstoffen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

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

Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik
Inffeldgasse 23, 8010 Graz

Eidesstattliche 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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

Graz, 22.01.2015

Kurzfassung

Papierherstellung und hier vor allem die Entwässerung ist ein energieintensiver Prozess. Es ist daher das Bestreben der Industrie, Einsparungspotentiale in diesem Bereich zu finden, um Produktionskosten zu senken. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der energetischen Optimierung der Prozessschritte Pressenpartie und der nachfolgenden Trockenpartie in der Sack/Kraftpapierherstellung.

Im Bereich der Presse wurden Methoden entwickelt, um das Kontaktverhalten in einem Pressnip zwischen Papierbahn und Pressfilz zu beschreiben. Mit der Methode können Pressfilze auf ihren Kontaktanteil unter Pressbelastung mit dem Papier untersucht werden. Die Ergebnisse für den getesteten Zellstoff zeigten, dass ein starker Zusammenhang zwischen Kontaktanteil und Entwässerungsleistung der Presse besteht. Es kann somit eine effektive Vorauswahl für potentielle neue Pressfilze für die Papiermaschine getroffen werden basierend auf einer relativen simplen Labormethode.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der thermischen Trocknung des Papiers. Ziel des Abschnitts war den Einfluss von drei Zellstoffmodifikationen (Bleiche, Mahlung, Vortrocknung) auf die Trocknungsenergie bzw. die Trocknungskinetik zu bestimmen. Es zeigte sich, dass die Zellstoffe, unabhängig von ihrer Behandlung mit de facto gleichem Energieeinsatz trocknen. Für die Referenzprobe wurde eine Trocknungsenergie von 2346 kJ/kg bei 80°C gemessen. Vortrocknung (-0.3%) und Bleiche (-0.21%) reduzieren die benötigte Energie zwar statistisch signifikant, die Abweichungen sind aber für die industrielle Produktion nicht relevant. Größere Unterschiede ergaben sich in der Trocknungsgeschwindigkeit: Die Trocknungsrate der Zellstoffmuster unterschied sich um bis zu 14 %. Die wichtigste Aussage des Abschnitts Trocknung ist demnach, dass unterschiedliche Papiersorten bei nahezu exakt gleichem Energieeinsatz unterschiedlich schnell trocknen. Die Unterschiede liegen demnach nicht in energetischen Effekten, sondern in verschiedenen Wärme- bzw. Stoffübergangskoeffizienten.

Abstract

Paper production is an industrial process that requires considerable amounts of energy, especially the dewatering in the press section and drying section. This work is based on a research project to decrease energy consumption in Kraft paper production at the Frantschach mill of Mondi Kraft Paper. There are two fields of work.

In the field of press dewatering a technique was developed to characterize the degree of contact between the press felt and the wet paper in the press nip. The results showed a strong correlation between the measured degree of contact for different press felts and the actual drying increase of these felts in a press nip.

The second field of work addresses thermal drying of paper. Standard processing steps (bleaching, refining and predrying) were investigated with respect to their effect on drying energy and drying kinetics. Drying energy turned out to be almost unaffected by bleaching, refining and drying. For the untreated pulp 2346 kJ/kg were measured at 80°C. A statistically significant yet industrially irrelevant decrease of drying energy was measured for bleaching (-0.21%) and predrying (-0.3%). Larger differences were found for the drying kinetics. The drying rate of the differently treated pulp samples differed for up to 14%. Thus the key result here is that the considerable differences in the pulp drying rates can not be explained by the small variations in drying energy.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	12
Einleitung und Motivation	13
I. Presse	16
1. Grundlagen des Nasspressens	17
1.1. Theoretische Grundlagen	17
1.2. Einflussgrößen des Nasspressens	19
1.2.1. Prozessparameter	19
1.2.2. Equipmentparameter	21
2. Pressfilze	22
2.1. Aufbau	22
2.1.1. Grundgewebe	22
2.1.2. Deckschichten	23
2.2. Einfluss des Pressfilzes auf die Entwässerung	25
2.3. Kontaktanteil	27
3. Methoden zur Charakterisierung von Pressfilzen	30
3.1. Motivation	30
3.2. Filz- und Stoffmuster	30
3.3. Oberflächentopographie des Filzes unter Last	31
3.3.1. Vorkompaktierung	31
3.3.2. Abdruck des Pressfilzes unter Last	32
3.3.3. Silikonabdruck des Wachsfilms	33
3.3.4. Aufnahme der 2D Topographie	37
3.4. Kontaktanteil und Volumen unter Last	38
3.4.1. Virtuelle Papieroberfläche und Kontaktanteil zum Filz	39
3.4.2. Volumen unter Last	42
3.5. Pressenversuche mit dem MTS-Pressensimulator	43
4. Ergebnisse und Interpretation	46
4.1. Kontaktanteil	46
4.2. Zusammenhang Kontaktanteil und Pressenentwässerung	48

4.3. Zusammenhang Volumen unter Last und Pressenentwässerung	48
5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	52
II. Trocknung	55
6. Grundlagen der Papiertrocknung	56
6.1. Wärmeübertragung	56
6.1.1. Wärmeleitung	56
6.1.2. Konvektion	58
6.1.3. Strahlung	58
6.2. Trocknungsgeschwindigkeit	59
6.2.1. Aufwärmphase	61
6.2.2. Erster Trocknungsabschnitt	61
6.2.3. Zweiter Trocknungsabschnitt	62
6.2.4. Dritter Trocknungsabschnitt	62
6.3. Trocknungsenergie	63
6.3.1. Einleitung	63
6.3.2. Mathematische Beschreibung der Sorptionsenthalpie	64
6.3.3. Adsorption	70
6.3.4. Sorptionsisothermen	72
7. Berechnung der Sorptionsenthalpie aus Sorptionsisothermen	75
7.1. Einzeltemperaturmodelle	77
7.1.1. Modell von Langmuir	77
7.1.2. Modell von Brunauer, Emmett und Teller	78
7.1.3. Modell von Guggenheim, Anderson und de Boer	79
7.1.4. Weitere Einzeltemperaturmodelle	79
7.2. Multitemperaturmodelle	80
7.2.1. Modell von Heikkilä	80
7.2.2. Modell von Soininen	81
7.2.3. Modell von Anderson	82
7.3. Messung von Sorptionsisothermen	83
7.3.1. Klimaschrank MKF240	83
7.3.2. Dynamic Vapor Sorption - DVS	84
7.3.3. Sätturierte Salzlösungen	85
7.4. Fazit	86
8. Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionsenthalpie	87
8.1. Messung mit Reaktionskalorimeter	87
8.1.1. Messprinzip	88
8.1.2. Messablauf	88
8.1.3. Messauswertung	89

8.1.4. Fazit	90
8.2. Messung mit Simultaner Thermoanalyse	90
8.2.1. Messprinzip	91
8.2.2. Messablauf	92
8.2.3. Messauswertung	92
8.2.4. Fazit	94
9. Bestimmung der Trocknungskinetik	95
9.1. Umgebauter Trockenschrank zur Messung der Trocknungsgeschwindigkeit	96
9.2. Messablauf	97
9.3. Messauswertung	99
10. Einfluss von Mahlung, Bleiche und Vortrocknung auf Trocknungsenergie und Trocknungskinetik	101
10.1. Motivation	101
10.2. Versuchsgestaltung	102
10.2.1. Stoffproben	102
10.2.2. Messung der Desorptionsisothermen	103
10.2.3. Modellierung der Isothermen	103
10.2.4. Messung der Sorptionsenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter . .	109
10.2.5. Messung der Trocknungskinetik	110
10.3. Ergebnisse und Interpretation	111
10.3.1. Sorptionsenthalpie aus Einzeltemperaturmodellen	111
10.3.2. Sorptionsenthalpie aus Multitemperaturmodellen	113
10.3.3. Trocknungskinetik	120
11. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	124

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche [m ²]
A_A	Konstante in Anderson-Gleichung [-]
A_H	Konstante in Heikkilä-Gleichung [-]
A_S	Konstante in Soininen-Gleichung [-]
β	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
B_A	Konstante in Anderson-Gleichung [-]
B_H	Konstante in Heikkilä-Gleichung [-]
B_S	Konstante in Soininen-Gleichung [-]
C_A	Konstante in Anderson-Gleichung [-]
C_B	BET-Konstante [-]
C_G	GAB-Konstante [-]
C_H	Konstante in Heikkilä-Gleichung [-]
c_L	Langmuir Koeffizient [-]
C_S	Konstante in Soininen-Gleichung [-]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
D_A	Konstante in Anderson-Gleichung [-]
D_H	Konstante in Heikkilä-Gleichung [-]
D_S	Konstante in Soininen-Gleichung [-]
EMC	Equilibrium Moisture Content, Gleichgewichtsfeuchte [kg/kg]
\dot{g}	Trocknungsrate [kg/(m ²)]
g_{12}	Mittlere Trocknungsrate [kg/(m ²)]

g	freie Enthalpie [J/kg]
g_D	freie Enthalpie der Dampfphase [J/kg]
g_W	freie Enthalpie des Wassers [J/kg]
h	Enthalpie [J/kg]
h_D	Enthalpie der Dampfphase [J/kg]
h_W	Enthalpie des Wassers [J/kg]
H_S	integrale Sorptionsenthalpie [kJ/kgK]
h_S	differentielle Sorptionsenthalpie [kJ/kgK]
h_V	spezifische Verdampfungsenthalpie [kJ/kg]
h_v	Verdampfungsenthalpie von Wasser [kJ/kg]
I	Pressimpuls [Pas]
G_G	Konstante in GAB-Modell[-]
m	Masse [kg]
m_0	Trockenmasse [kg]
p	Druck [Pa]
p_D	Druck der Dampfphase [Pa]
$p_{d,L}$	Dampfdruck in der Luft [Pa]
p_d^S	Sättigungsdampfdruck [Pa]
P_H	hydraulischer Druck [Pa]
P_P	Gesamte Pressdruck [Pa]
P_S	Strukturdruck [Pa]
p_W	Druckkräfte auf das an die Faser gebundene Wasser [Pa]
\dot{q}	Wärmestromdichte [W/m ²]
ΔQ_K	integrale Wärmeleistung des Reaktionskalorimeters [kJ]
R_D	Gaskonstante Wasserdampf [J/kgK]
r_k	Radius der Kapillare [m]

s	Entropie [J/kg]
s_D	Entropie der Dampfphase [J/kg]
s_W	Entropie des Wassers [J/kg]
s_T	Lage des Trockenspiegels [m]
T	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
T_F	Fluidtemperatur [K]
T_W	Temperatur des Wassers [K]
T_W	Wandtemperatur [K]
T_D	Temperatur der Dampfphase [K]
u	Innere Energie [J/kg]
u_D	Innere Energie der Dampfphase [J/kg]
u_W	Innere Energie des Wassers [J/kg]
v	Volumen [m ³ /kg]
v_D	Volumen der Dampfphase [m ³ /kg]
v_W	Volumen des Wassers [m ³ /kg]
x_W	Wandstärke [m]
z	Feuchte [kg/kg]
z_M	Monolayer-Feuchte [kg/kg]
α	Wärmeübergangskoeffizient [W/m ²]
ϵ	Emissionsgrad [-]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/m]
μ	Diffusionswiderstandsfaktor [-]
ϕ	relative Luftfeuchtigkeit [-] / [%]
ϕ_B	Benetzungswinkel [°]
ρ_W	Wasserdichte [kg/m ³]

σ	Stefan-Boltzmann-Konstante ($5.67 \cdot 10^{-8}$) W/m ² K ⁴
σ_{gl}	Grenzflächenspannung Gas-Flüssigphase [N/m]
ϑ	Temperatur [°C]

Veröffentlichungen

Leuk, P.; Schneeberger, M.; Hirn, U.; Bauer, W. (2015), *Heat of sorption of wood pulp - Comparison between isotherm models and calorimeter measurements*, Submitted to Drying Technology.

Schneeberger, M.; Leuk, P.; Hirn, U., Bauer, W. (2013), *The heat of sorption in paper drying - an investigation of measurement methods and influence of pulp parameters*, Advances in Pulp and Paper Science, 469 - 492, Fundamental Research Symposium, Cambridge.

Schneeberger, M.; Leuk, P.; Hirn, U.; Bauer, W., Fisera, P. (2014), *A simulation model to optimize the energy consumption in paper drying*, IPW 41(9), 45 - 47.

Leuk, P.; Schneeberger, M. (2013), *Optimierung durch ein Simulationsmodell*, Papier aus Österreich 27(3), 34 - 35.

Leuk, P.; Schneeberger, M.; Hirn, U.; Bauer, W. (2013), *The heat of sorption in paper drying - an investigation of measurement methods*, European Paper Week Brüssel Book of Abstracts.

Leuk, P.; Dauer, M., Schneeberger, M. (2014), *The contact area of press felts under load and its effect on dewatering efficiency*, Zellcheming eV Science and Innovation - Book of Abstracts, 22ff

Schneeberger, M.; Leuk, P. (2013), *Opportunities for energy savings in the drying section*, Proceedings Zellcheming-108th General Meeting and EXPO, 6ff

Schneeberger, M.; Leuk, P.; Hirn, U.; Fisera, P.; Bauer, W. (2013), *Opportunities for Energy Savings in the Drying Section*, Papier 41(9), 30 - 33.

Schneeberger, M.; Leuk, P.; Hirn, U., Bauer, W. (2012), *Possibilities for energy savings in the drying group*, Zbornik Povzetkov/Book of Abstracts, 26 - 30.

Einleitung und Motivation

Papierherstellung ist ein energieintensiver Prozess, so muss beispielsweise bei der Kraftpapier Erzeugung der Mondi Frantschach GmbH eine 0.2%ige Fasersuspension auf einen Trockengehalt von 93% entwässert werden. Hierfür fällt bei einer Jahresproduktion von 280.000 Tonnen pro Jahr ein Energieeinsatz von 945 GWh an.

Unter dem Titel *Energieeffiziente Kraftpapier Produktion* startete Mondi Frantschach 2012 ein kooperatives Forschungsprojekt mit dem Ziel, Einsparungen von Energie bei der Herstellung von Verpackungspapieren zu realisieren. Als Kooperationspartner fungierte neben der Kompetenzzentrum Holz GmbH auch das Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik der Technischen Universität Graz, auf dem neben grundlegender Forschungsarbeit auch die Umsetzung dieser Arbeiten in experimentelle Entwicklung durchgeführt wurde.

Konkret wurde an der TU Graz parallel an Energieeffizienzsteigerungen der Pressenpartie und der Trockenpartie der Papiermaschine 8 in Frantschach gearbeitet. Die Pressenpartie dieser Maschine entwässert die Papierbahn mechanisch auf einen Trockengehalt von rund 35-38 %. Trockengehaltssteigerungen in der Pressenpartie führen zu einer substantiellen Senkung des spezifischen Energieeinsatzes. Beispielsweise ergibt eine Erhöhung des Trockengehalts um einen Prozentpunkt bereits eine thermische Energieeinsparung von rund 5 GWh/Jahr. Grundvoraussetzung um dieses Potential zu heben, ist die optimale Anpassung der Pressenbedingungen an das jeweilige Sortenspektrum der Papiermaschinen. Als ein entscheidender Faktor gilt die Auswahl des Pressfilzes, der neben der Führung der Papierbahn, auch für die Kraftübertragung der Presswalzen und für den Abtransport des ausgepressten Wassers verantwortlich ist. Ziel des Abschnitts Pressenpartie dieser Arbeit war es, Pressfilze hinsichtlich Kontaktverhalten mit der Papierbahn und Entwässerungsleistung zu charakterisieren. Für Mondi Frantschach wurde somit eine Methode entwickelt, mit der Pressfilze vorab auf ihr Entwässerungspotential hin untersucht werden können. Diese Bewertungsmöglichkeit ist von Bedeutung, da Maschinenversuche mit neuen Pressfilzen längere Stillstände bedingen und somit zeit- und kostenintensiv sind. Der Abschnitt Pressenpartie gliedert sich in fünf Kapitel:

1. Grundlagen des Nasspressens: Gibt eine allgemeine Einführung in das Thema Nasspressen, beschreibt gängige Theorien und vergleicht die Einflussgrößen.
2. Pressfilze: Dieses Kapitel leitet über zu Pressfilzen und zeigt den prinzipiellen Aufbau. In weiterer Folge wird erklärt, inwiefern das Filzdesign Einfluss auf die

Entwässerungsleistung einer Pressenpartie nehmen kann und wie sich das Kontaktverhalten zwischen Papierbahn und Filz messen lässt.

3. Methoden zur Charakterisierung von Pressfilzen: Vor der Beschreibung der praktischen Arbeiten wird motiviert, wieso die Charakterisierung von Pressfilzen, i.e. eine Methode um das Kontaktverhalten zu bestimmen, für die Auswahl der Pressfilze von Bedeutung ist. Es wird erläutert, wie die 2D-Topographie von Filzen unter Last gemessen werden kann und welche Auswertelgorithmen genutzt werden um den Kontaktanteil und das Volumen unter Last zu ermitteln. Zusätzlich wurden auch Labor-Entwässerungsversuche mit einem dynamischen Pressensimulator durchgeführt.

4. Ergebnisse und Interpretation: Der Kontaktanteil und das Volumen unter Last von sechs Pressfilzen wird bei vier Papiergrammaturen mit den jeweiligen Trockengehaltssteigerungen des Pressensimulators bei zwei Presslasten verglichen.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen: Abschließend werden die Ergebnisse interpretiert und eine Aussage getroffen, welches Pressfilzdesign optimal geeignet ist hinsichtlich Entwässerungsleistung für die PM8 von Mondi Frantschach.

Im Rahmen der Arbeiten an der Optimierung der Trockenpartie wurde vornehmlich der Einfluss von Zellstoffmodifikationen untersucht. Konkret behandelt die Arbeit die Auswirkung von Mahlung, Bleiche und Vortrocknung auf die Trocknungsenergie und die Trocknungsrate von Zellstoffen. Ziel war es demnach herauszufinden, worin die Unterschiede zwischen *gut* bzw. *schlecht* zu trocknenden Papiersorten liegen. Als Referenzstoff wurde der Standard Langfasersulfat-Zellstoff von Mondi Frantschach eingesetzt und im Labor modifiziert (gemahlen, gebleicht und vorgetrocknet). Die praktischen Arbeiten fokussierten sich einerseits darauf Methoden zu vergleichen um die Trocknung energetisch zu beurteilen, i.e. die Trocknungsenergie zu vermessen und andererseits einen Messaufbau zu erarbeiten, der die Kinetik und somit die Geschwindigkeit der Trocknung bestimmen kann. Im Folgenden werden die einzelnen Kapitel des Abschnitts Trockenpartie kurz beschrieben:

6. Grundlagen der Papiertrocknung: Zu Beginn werden die theoretischen Grundlagen der Papiertrocknung, beginnend mit der Wärmeübertragung, diskutiert. Im Weiteren wird gezeigt, wovon die Trocknungsgeschwindigkeit und die Trocknungsenergie abhängen und welche Möglichkeiten vorhanden sind um diese Werte zu ermitteln.

7. Berechnung der Sorptionsenthalpie aus Sorptionsisothermen: Die Trocknungsenergie von Faserstoffen setzt sich zusammen aus der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser und einem zusätzlichen Term, der sogenannten Sorptionsenthalpie, die durch Bindungskräfte zwischen Wasser und Faserbestandteilen entsteht. Eine Möglichkeit diese Sorptionsenthalpie zu bestimmen, ist die Aufnahme von Sorptionsisothermen bei mehreren Temperaturen. Dieses Kapitel erklärt diese Methode im Detail, beschreibt die Messmöglichkeiten von Sorptionsisothermen und vergleicht eine Vielzahl von Modellgleichungen für Sorptionsisothermen aus der

Literatur.

8. Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionsenthalpie: Zusätzlich zur Berechnung der Sorptionsenthalpie aus Isothermen sind auch direkte, kalorimetrische Messverfahren vorhanden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Reaktionskalorimeter und die Simultane Thermoanalyse genutzt – beide Geräte werden hinsichtlich ihres Messprinzips, Messablaufs und der anschließenden Messauswertung verglichen.

9. Bestimmung der Trocknungskinetik: In diesem Kapitel wird der Messaufbau zur Messung der Trocknungskinetik, i.e. der Trocknungsgeschwindigkeit der Zellstoffproben, beschrieben. Die Messung beruht auf der Trocknung von Laborblättern in einem handelsüblichen Trockenschrank, welcher mit einer Präzisionswaage und einer Temperaturmessung ausgerüstet wurde.

10. Einfluss von Mahlung, Bleiche und Vortrocknung auf Trocknungsenergie und Trocknungskinetik: Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Bestimmungsmöglichkeiten der Sorptionsenthalpie, sowie der Trocknungsgeschwindigkeit werden verglichen und diskutiert. Darüber hinaus wird der Einfluss der Zellstoffmodifikationen Bleiche, Mahlung und Vortrocknung auf Trocknungsenergie und Trocknungskinetik quantifiziert.

11. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen: Im letzten Kapitel folgt eine Aussage, ob die Unterschiede zwischen *guter* und *schlechter* Trocknung ein energetisches oder kinetisches Phänomen sind. Des Weiteren werden auch Ergebnisse für Entwässerungsversuche der vier Zellstoffproben gezeigt, die im Rahmen der Messung der Trocknungsgeschwindigkeit durchgeführt wurden.

Teil I.
Presse

1. Grundlagen des Nasspressens

In der Pressenpartie einer Papiermaschine wird die nasse Papierbahn durch mechanische Belastung in mehreren Pressnips, oder auch Pressspalten, entwässert. Der Pressnip wird von zwei Walzen, oder einer Walze und einem Schuh gebildet. Zum Transport der Papierbahn bzw. zur Aufnahme des austretenden Wassers dienen Pressfilze. In einem Presspalt kann sich die Papierbahn zwischen einem (einfach befilzt) oder zwei Filzen (doppelt befilzt) befinden.

Nasspressen ist ein äußerst wichtiger Prozessschritt im Rahmen der Papierherstellung, da nicht nur die Produkteigenschaften maßgeblich verändert werden, sondern auch der ökonomische Einfluss hoch ist. Die mechanische Entwässerung in der Pressenpartie ist um ein Vielfaches kostengünstiger als die thermische Trocknung - in [1] wird ein Kostenverhältnis von 44 zu 1 angegeben, bezogen auf die kombinierten Investitions- und Energiekosten. Die spezifischen Produktkosten lassen sich durch die Pressenpartie, vornehmlich durch eine hohe Runnability und maximale Entwässerungsleistung positiv beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf dem Zusammenhang zwischen dem Pressfilz-Design und der Entwässerungsmenge in einem Pressnip. Im Theorieteil soll daher vermehrt auf die Grundlagen des Nasspressens und der Interaktion Papierbahn/Filz eingegangen werden. Der Zusammenhang zwischen Papierqualitäten und dem Pressprozess werden u.a. in [2, 3, 4, 5] näher betrachtet. Einfluss genommen wird auf folgende Parameter: Papierglätte/Markierungsfreiheit, Glanzwerte, Zweiseitigkeit, mechanische Festigkeit, Porosität, Absorptionseigenschaften, Dichte, Steifigkeit, Kompressibilität.

1.1. Theoretische Grundlagen

Die heutige Betrachtungsweise des Pressvorganges basiert vornehmlich auf der von WAHLSTRÖM [6] postulierten Theorie, wonach die Entwässerung durch den hydraulischen Druck in der Papierbahn getrieben wird. Der hydraulische Druck entsteht durch die Kompression im Pressspalt und der damit verbundenen Reduktion des Volumens, i.e. der Verdichtung. Im Pressnip herrscht nach Campbell [7] ein Kräftegleichgewicht zwischen dem angelegten Pressdruck P_P , sowie dem hydraulischen Druck P_H bzw. dem Strukturdruck

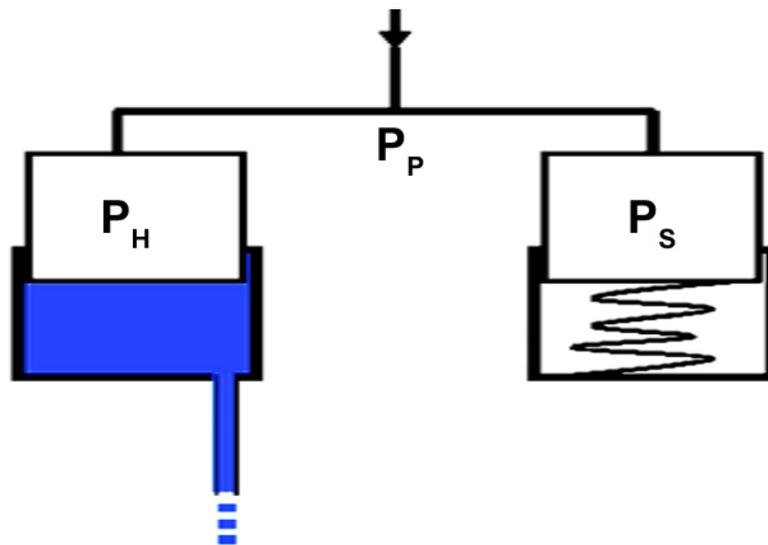


Abbildung 1.1.: Der gesamte Pressdruck P_P ergibt sich aus dem Strukturdruck P_S und dem hydraulischen Druck P_H . Modifiziert übernommen von [8].

P_S :

$$P_P = P_H + P_S \quad (1.1)$$

Die Gleichung basiert auf dem aus der Bodenmechanik bekannten Terzaghi Prinzip, dargestellt in Abbildung 1.1. Der hydraulische Druck ergibt sich durch den Fließwiderstand des Wassers innerhalb des Fasernetzwerkes. Als Strukturdruck wird der Widerstand der Faserstruktur bezeichnet. Die Verteilung zwischen hydraulischem Druck und Strukturdruck ist u.a. vom Sättigungszustand der Papierbahn abhängig. NILSSON und LARSSON [9] unterteilten den Pressvorgang in vier charakteristische Phasen (Abbildung 1.2):

1. Phase: Beginnt mit dem Anstieg der Druckkurve bis hin zur Sättigung der Bahn. Erst ab der Sättigung kann sich hydraulischer Druck aufbauen und somit die Entwässerung beginnen.
2. Phase ist der Bereich zwischen Sättigung und maximalem Druck, welcher sich in der Mitte des Nips befindet. In dieser Phase baut sich der hydraulische Druck (und die Entwässerung) auf und erreicht ein Maximum.
3. Phase erstreckt sich vom Druckmaximum bis hin zum höchsten Trockengehalt.
4. Phase wird als Rückbefeuchtungsphase bezeichnet. Der hydraulische Druck wird

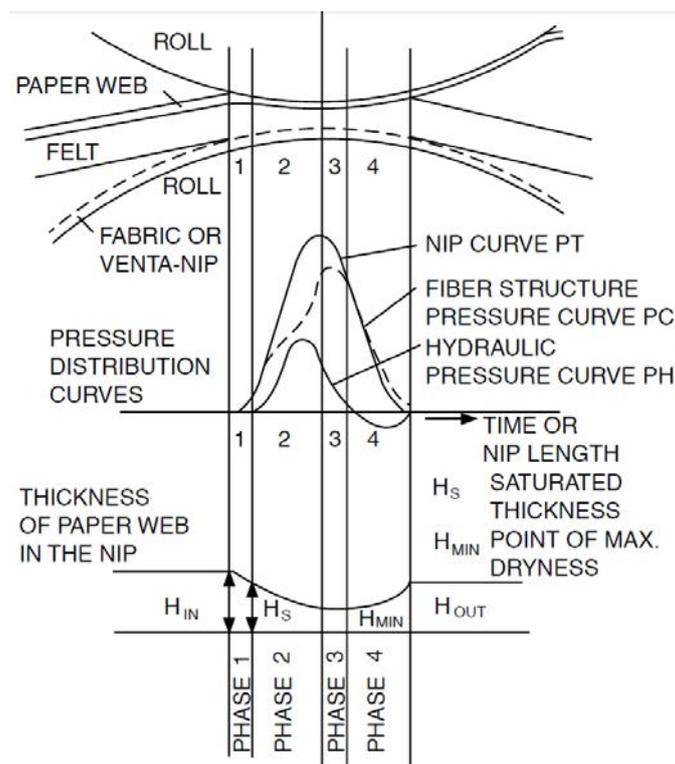


Abbildung 1.2.: Nach Nilsson und Larsson lässt sich der Pressvorgang innerhalb des Nips in 4 Phasen unterteilen [10].

negativ, die Papierbahn expandiert wieder durch die Entlastung und Teile des entfernten Wassers fließen zurück in die Bahn.

1.2. Einflussgrößen des Nasspressens

Die Einflussfaktoren auf das Pressergebnis lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Prozessparameter und Equipmentparameter.

1.2.1. Prozessparameter

Die Entwässerungsleistung in einem Prozessnip ist neben dem Pressdruck P_P auch von der Dauer der Belastung, i.e. der Presszeit t , abhängig. Beide Größen lassen sich im Pressimpuls I zusammenfassen, der als Integral des Pressdrucks über der Zeit definiert ist:

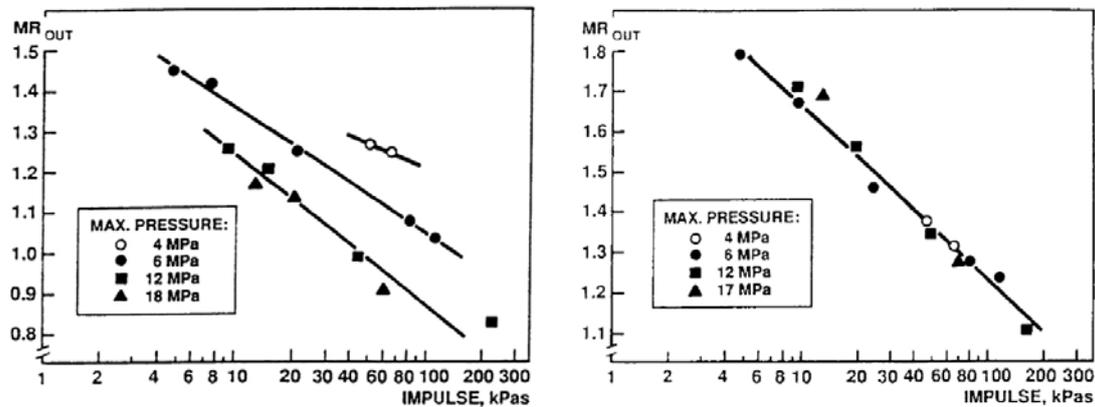


Abbildung 1.3.: Bei pressure controlled nips (links, Newsprint) zeigen höhere Pressdrücke, bei gleichem Pressimpuls, auch höhere Entwässerung. Flow controlled Nips (rechts, Kraftliner) sind ausschließlich vom Pressimpuls abhängig. [11]

$$I = \int_0^t P_P dt \quad (1.2)$$

Der Pressimpuls kann bei Pressnips mit Hilfe der Linienlast des Pressnips und der Geschwindigkeit der Papiermaschine bestimmt werden. Mit Hilfe des Pressimpulses unterteilte Wahlström [6] Pressnips in zwei, theoretische, Grenzfälle:

flow controlled nips haben den Strömungswiderstand des austretenden Wassers innerhalb der Papierbahn als limitierenden Faktor. Der hydraulische Druck dominiert klar gegenüber dem Strukturdruck. Eine Erhöhung des Pressimpulses führt in jedem Fall zu einer Steigerung der Entwässerungsleistung, wobei ein höherer Pressimpuls entweder durch längere Verweilzeiten oder höhere Pressdrücke realisiert werden kann.

pressure controlled nips sind gekennzeichnet durch dominierenden Strukturdruck, i.e. die Struktur der Bahn wirkt dem Pressimpuls entgegen und limitiert die Entwässerung. Der Pressimpuls alleine kann die Entwässerungsleistung nicht erklären, da bei gleichem Pressenimpuls höhere Pressdrücke zu höheren Trockengehalten führen.

Als flow controlled lassen sich vor allem Sorten bezeichnen, die einen hohen Entwässerungswiderstand haben (Sackpapier, Kraftliner). Aber auch Papiere mit niedrigerem Entwässerungswiderstand, wie z.B. Newsprint, können flow controlled sein, falls die Eingangsfuchte sehr hoch ist und sich damit noch viel Wasser in der Bahn befindet. Ebenfalls steigt die Tendenz zu flow controlled Nips mit der Grammat. Abbildung 1.3 verdeutlicht die Unterschiede zwischen den zwei Niparten. Die Ausgangsfeuchte MR_{out} (i.e.

die Papierfeuchte direkt nach einem Pressnip) über dem Pressimpuls ist bei der Kraftliner Probe (rechts) rein vom Pressimpuls abhängig, während bei gleichem Pressimpuls die Newsprint Probe bei höheren Drücken stärker entwässert.

Weitere Prozessparameter sind die Eingangsfeuchte in die Pressenpartie, sowie die Bahntemperatur. Ein Anheben der Bahntemperatur führt zu erhöhter Entwässerung in der Presse. Die Gründe für diese Steigerung werden in [12, 13, 14, 15] diskutiert und liegen unter anderem in der Reduktion der Viskosität des Wassers und der Flexibilisierung der Fasern, i.e. Reduzierung des Strukturdrucks. Höhere Eingangsfeuchten resultieren auch in höheren Ausgangsfeuchten nach der Pressenpartie, jedoch gehen 50-90 % eines erhöhten Trockengehalts vor der Presse während des Pressens verloren [11].

1.2.2. Equipmentparameter

Zu den Equipmentparametern zählen die Nipart, Walzenparameter, die Filzwahl sowie die generelle Pressenkonfiguration. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Schuhpressen und konventionellen Walzennips, welche auch besaugt werden können. Auf die Unterschiede zwischen den Nips und die Möglichkeiten der Auslegung einer Pressenpartie für die jeweilige Anforderung wird ausführlich in [16] eingegangen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt bei der Charakterisierung von Pressfilzen, weshalb diese in Kapitel 2 ausführlich besprochen werden.

2. Pressfilze

Pressfilze erfüllen im Rahmen einer Pressenpartie vornehmlich zwei Aufgaben: Einerseits dienen sie zur Kraftübertragung von angetriebenen zu nicht angetriebenen Walzen und fungieren damit gleichzeitig als Träger für die nasse Papierbahn. Die Hauptaufgabe ist aber die Entwässerung im Pressnip: Der Filz überträgt die Presskraft auf die Bahn und muss auch den Abtransport ausgepressten Wassers ermöglichen. Zusätzlich sind die Anforderungen hinsichtlich Abnutzung hoch, da die Filze permanenter Kompaktierung und abrasiven Stoffen ausgesetzt sind.

2.1. Aufbau

Ein Filz besteht aus einem Grundgewebe und einer darüber liegenden Fasermatte - alle Bestandteile werden vornehmlich aus Kunststoff hergestellt. Primär wird als Material Nylon verwendet, da es hohe Reißfestigkeit, bei gleichzeitig guter Haltbarkeit aufweist.

2.1.1. Grundgewebe

Abbildung 2.1 skizziert den prinzipiellen Aufbau eines Pressfilzes. Das Grundgewebe bildet den Kern eines Filzes - die Struktur ist im Vergleich zu den äußeren Lagen sehr grob und bietet daher große Leervolumina, um Wasser aufzunehmen. Grundgewebe variieren stark in ihrer Gestalt, in Abhängigkeit des Einsatzzwecks des Filzes. Im einfachsten Fall besteht es aus einer einlagigen verwobenen Struktur. Aufwändiger gewebte Design bestehen aus mehreren Lagen (zweilagig: Duplex, dreilagig Triplex) bzw. aus mehreren Grundgeweben die laminiert werden, die Vorteile liegen in einer Vergleichmäßigung der Druckübertragung und einer verbesserten Wasseraufnahme. Moderne Grundgewebe werden nicht nur laminiert, sondern auch multiaxial verwoben, wodurch sich der Widerstand gegen die Kompaktierung erhöht und so die Entwässerung über die Lebensdauer konstanter sein soll, darüber hinaus wird von einer gleichmäßigeren Entwässerung durch bessere Druckverteilung berichtet[17]. Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die Erhöhung des Gewebevolumens, wodurch die Wasseraufnahmefähigkeit des Filzes gesteigert wird. Multiaxiale Verwebung kann auch die Dimensionsstabilität erhöhen, da die Quersteifigkeit

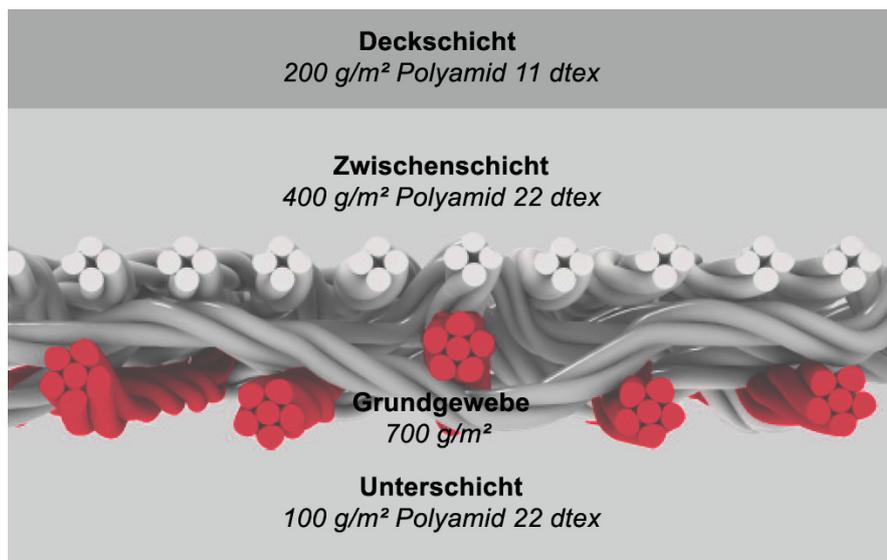


Abbildung 2.1.: Prinzipieller Aufbau eines Pressfilzes. Die Basis bildet ein Grundgewebe, auf dem ein oder mehrere Faserschichten aufgebracht werden.

zu- und die Faltenneigung abnimmt. Die Strukturen werden in Abbildung 2.2 schematisch gegenübergestellt.

Neben den bereits gezeigten gewebten Grundgewebearten gibt es auch noch Spezialkonstruktionen, bei denen die Grundgewebefasern gelegt und somit nicht verwoben werden und die nur durch die Vernadelung der Deckschichten zusammengehalten werden. Vorteile dieser Gelegefilze sind eine gleichmäßigere Druckverteilung auf die Papierbahn, die auf Kosten eingeschränkter mechanischer Belastbarkeit und dadurch höherer Filzabnutzung (kürzere Standzeiten) geht.

2.1.2. Deckschichten

Über dem Grundgewebe werden auf beiden Seiten ein oder mehrere Lagen Vliesfasern aufgebracht und durch Vernadelung fixiert, vergleiche Abbildung 2.1. Zumeist werden drei Deckschichten verwendet, zwei davon auf der Papierseite. Die oberste Deckschicht ist hauptverantwortlich für das Kontaktverhalten zwischen dem Filz und der Papierbahn und somit ein wichtiger Faktor hinsichtlich der Entwässerungsleistung, des Markierungsverhaltens aber auch der Bahnführung. Direkt über dem Grundgewebe liegt die erste Deckschicht an der Papierseite – die Aufgabe dieser Schicht ist vornehmlich eine erste Abdeckung des Grundgewebes. An der Rückseite wird in den meisten Fällen ebenfalls eine Vlieslage verwendet, da ansonsten das Wasser aus dem Grundgewebe zu leicht austreten kann. Dies ist nicht erwünscht, da eine gewisse Wassersättigung des Filzes notwendig

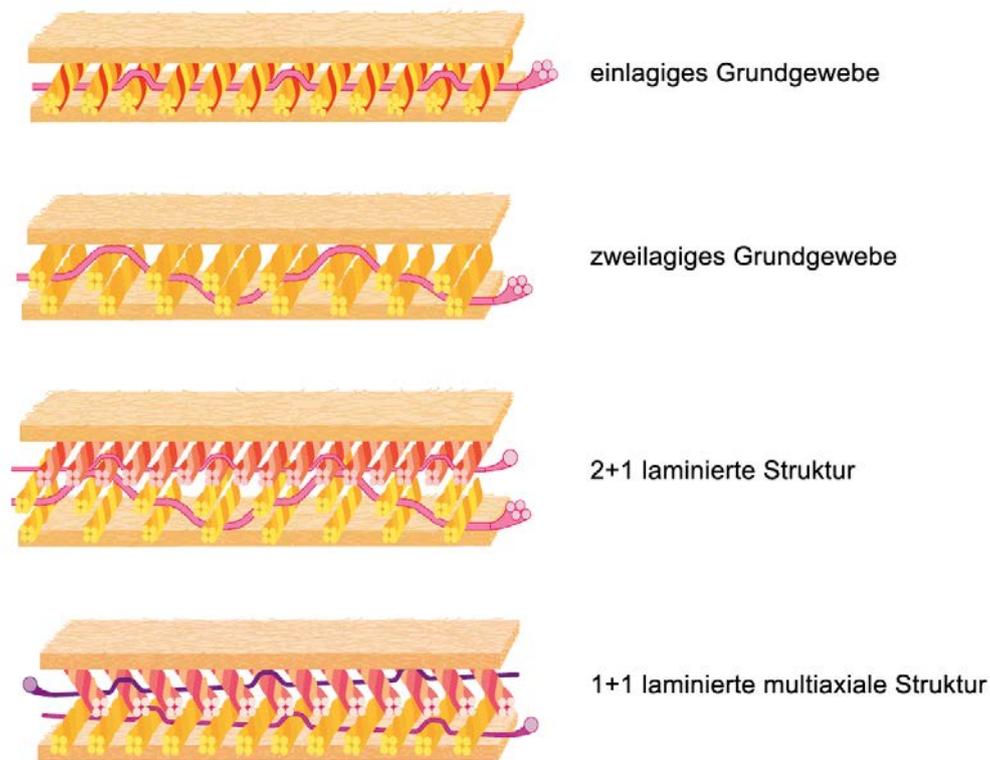


Abbildung 2.2.: Querprofile verschiedener gewebter Grundgewebe, modifiziert übernommen von [16]. Multiaxiale Gewebe können aus zwei (Duplex), drei (Triplex) oder mehreren Lagen verwoben werden.

ist, um optimale Entwässerungsleistung zu erhalten. Ein weiterer Grund für Deckschichten an der Rückseite ist der Schutz des Grundgewebes gegenüber Abrieb. Eine typische Gewichtsverteilung der drei Lagen (Papierseite, zweite Deckschicht, Rückseite) kann mit 30-50-20% angegeben werden.

Vliesfasern sind in der Regel 60-90 mm lang und unterscheiden sich in ihrem Durchmesser. Die Charakterisierung erfolgt durch die Angabe der Faserstärke, i.e. der Masse der Faser pro 10000 Meter, die Einheit lautet Dezitex (dtex, g/10000m). Tabelle 2.1 zeigt gängige kreisrunde Polyamid-Faserdurchmesser und deren Umrechnung in Dezitex. Filze im Bereich der Papierindustrie werden vornehmlich im Bereich 3.1 dtex bis 77 dtex hergestellt. Feinere Deckschichten werden hauptsächlich im Bereich der Tissueentwässerung genutzt, während sich grobe Fasern für die Entfernung von großen Wassermengen, wie bei der Zellstoffentwässerung eignen. Zur besseren Vorstellung des Größenverhältnisses ist in Abbildung 2.3 ein Vergleich von Vliesfasern und einer typischen Grundgewebefaser ist dargestellt.

Um einen Pressfilz vollständig zu beschreiben, ist neben der Art des Grundgewebes und

Faserstärke dtex	Durchmesser mm	Durchmesser μm
1	0,011	11
1,7	0,014	14
2,2	0,016	16
3,3	0,019	19
4,2	0,022	22
6,7	0,027	27
8	0,03	30
11	0,035	35
17	0,043	43
22	0,049	49
30	0,058	58
44	0,07	70
70	0,088	88
100	0,105	105
140	0,125	125
200	0,149	149

Tabelle 2.1.: Umrechnung von Dezitex in Durchmesser für Vliesfasern aus Nylon.

der Fasergröße der Deckschichten auch noch das Flächengewicht des Gesamtfilzes und der einzelnen Schichten von Interesse. Aus technologischer Sicht sind dickere Deckschichten klar zu bevorzugen, da sich neben längerer Lebensdauer auch eine klar verbesserte, i.e. gleichmäßigere, Druckverteilung ergibt. In der Filzauswahl finden jedoch auch ökonomische Kriterien Berücksichtigung, wodurch sich die Grammaturn (je höher, desto teurer) als ein Optimum zwischen Kosten, Entwässerungsleistung und Runnability ergibt. Typische Flächengewichte für Pressfilze liegen zwischen 1000 und 2000 g/m^2 [18].

2.2. Einfluss des Pressfilzes auf die Entwässerung

Wie bereits beschrieben, beeinflusst der Aufbau eines Pressfilzes und hier vor allem das Kontaktverhalten die Entwässerungsleistung in einem Pressnip. Der Druck, der von einem Pressnip aufgebaut wird, überträgt sich über die oben liegenden Fasern des Pressfilzes. In der Kontaktfläche liegen also Regionen mit und ohne Last gleichzeitig vor. Allgemein lässt sich sagen, dass gröbere Filzfasern prinzipiell zu einer kleineren Kontaktfläche führen. In vielen Studien wurde ein Zusammenhang zwischen dem Faserdurchmesser an der Oberfläche und der Entwässerung gefunden, z.B. [19]. Vor allem bei niedrigeren Grammaturnen des Papierses und wenig freiem Wasser zeigten feinere Vliesfasern deutlich höhere Trockengehalte nach dem Pressvorgang [20, 21].

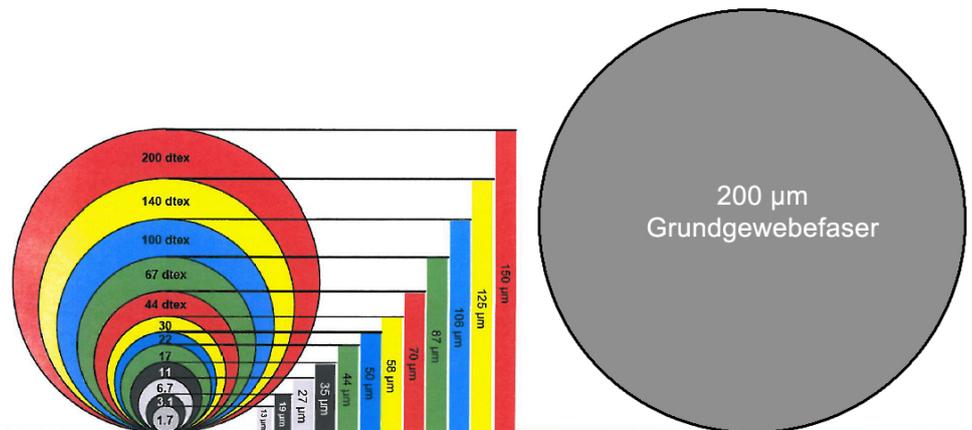


Abbildung 2.3.: Vergleich zwischen einer Standard-Grundgewebefaser (rechts) und einer Bandbreite von Vliesfasern. In der Papierherstellung werden bei Pressfilzen vornehmlich Faserstärken von 3.1-77 dtex eingesetzt.

Eine Theorie von VOMHOFF [22] zur Erklärung des Einflusses des Filzfaserdurchmessers auf die Entwässerung unterteilt die unter Druck stehende Papierbahn in einen homogenen Teil und eine Interaktionszone (vergleiche Abbildung 2.4). Es wird angenommen, dass die Kraft im Kontaktbereich zwischen Filzfasern und Papieroberfläche übertragen wird. Unter diesen Kontaktstellen ergeben sich Zonen erhöhter Kompression, während die Bereiche dazwischen praktisch unkomprimiert verbleiben, i.e. nicht unter Last stehen. Von den Kontaktstellen aus verteilt sich die Last auf darunterliegende Zonen. Sobald sich diese komprimierten Bereiche schneiden geht die Interaktionszone in eine homogene Schicht über, die als Gesamtes unter Last steht und somit komprimiert ist. Der Wasserfluss aus dem Papier heraus verläuft in den umkomprimierten und damit permeableren Bereichen der Interaktionsschicht.

Die Interaktionsschicht unterscheidet sich bei feinen und groben Filzen. Wie Abbildung 2.5 zeigt, sorgen gröbere Fasern an der Deckschicht eines Pressfilzes für eine größere Interaktionsschicht. Somit ist der Anteil der unter Pressdruck stehenden Bereiche des Papiers geringer. Bei niedrigeren Grammaturen bzw. höheren Trockengehalten, i.e. wenig zu entfernendes Wasser, sind feinere Filze zu bevorzugen. Die Interaktionsschicht ist kleiner, mehr Papiervolumen steht unter Last und somit kann mehr Wasser ausgepresst werden. Sobald höhere Wassermengen im Papier sind, z.B. bei höheren Grammaturen und/oder niedrigen Eingangfeuchten, können feine Filze die Entwässerung limitieren, indem zu wenige offene, permeable Stellen vorhanden sind, durch die das Wasser abtransportiert werden kann. Größere Filze bilden größere Interaktionszonen und somit einen größeren permeablen Anteil, wodurch mehr Wasser aus dem Papier in den Filz gehen kann. Für höhere Flächengewichte und niedrigere Trockengehälter sind gröbere Filze demnach besser

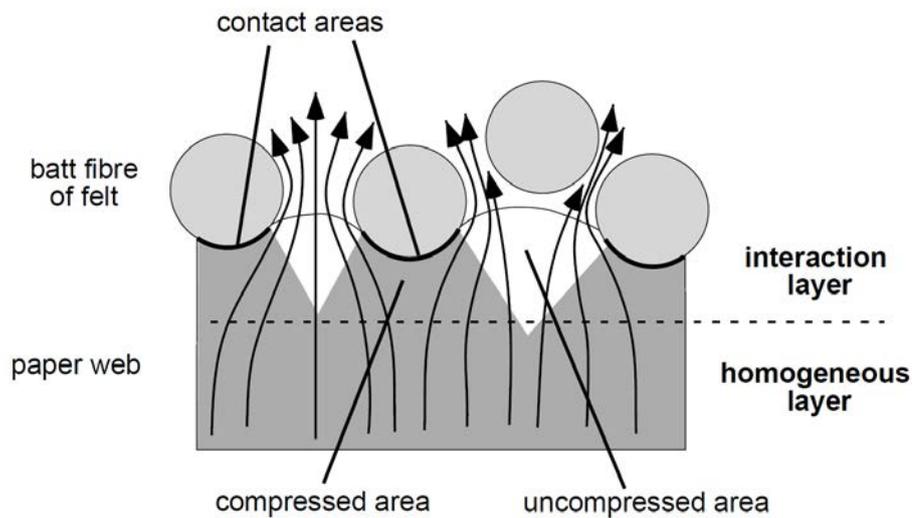


Abbildung 2.4.: Nach VOMHOFF unterteilt sich die Papierbahn während des Pressvorgangs in eine Interaktionszone mit komprimierten (grau) und nicht komprimierten Bereichen, bzw. eine homogene, komprimierte Zone [22].

geeignet.

2.3. Kontaktanteil

Der Kontaktanteil ist definiert als jener Flächenanteil des Pressfilzes, welcher während des Pressvorganges in Kontakt mit der Papierbahn ist und somit in der Lage ist Kraft zu übertragen.

In der Literatur werden einige Methoden beschrieben, um den Kontaktanteil zu bestimmen. L'ANSON [21] nutzte einen Cronapress Conversion Film, eine Art drucksensitive Folie, die unter Last transparent wird. Nach der Belastung wird die Folie im Durchlicht eingescannt und in ein Graustufenbild umgewandelt. Eine gewisse Graustufe wird als Kontaktschwelle definiert, womit sich der Kontaktanteil einfach ermitteln lässt.

Die Methode von GULDBRAND [24] basiert ebenfalls auf einer drucksensitiven Folie. Abbildung 2.6 zeigt den Messaufbau. Ein Filzmuster wird auf die Folie gedrückt während eine Kamera von unten durch eine Glasplatte den Pressversuch mitfilmt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 2.7 dargestellt, die Probengröße entspricht einer Fläche von $6.5 \text{ mal } 4.9 \text{ mm}^2$.

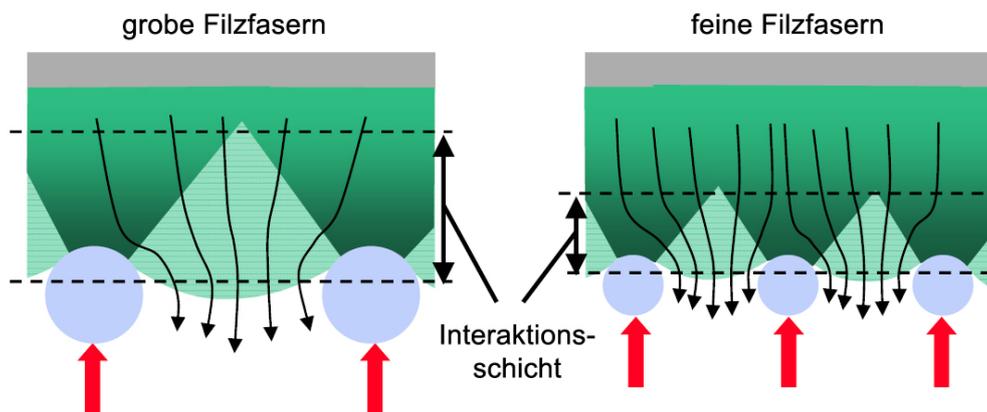


Abbildung 2.5.: Bei größeren Filzen ist die Interaktionszone größer und der unter Druck/Last stehende Anteil des Papiers kleiner. Modifiziert übernommen von [23, 22].

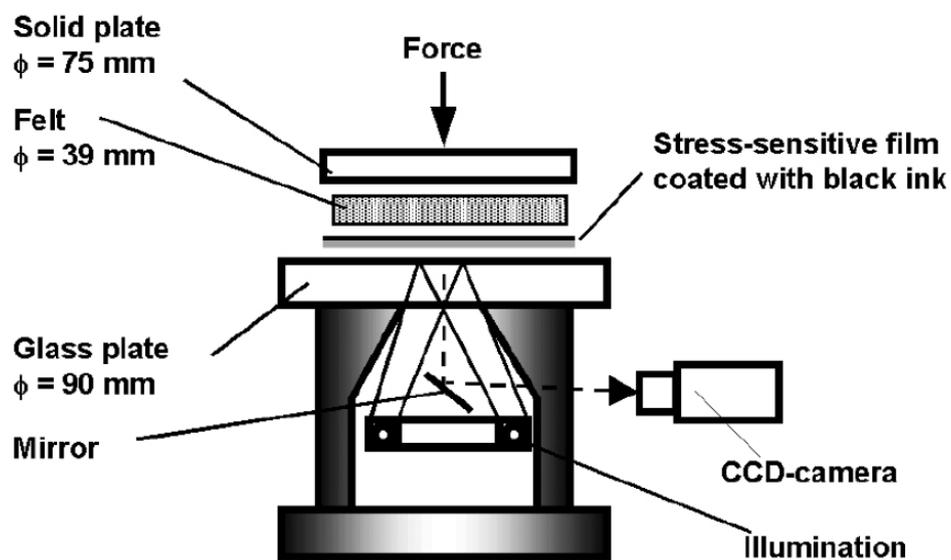


Abbildung 2.6.: Messaufbau zur Bestimmung des Kontaktanteils unter Last. Modifiziert übernommen von [24].

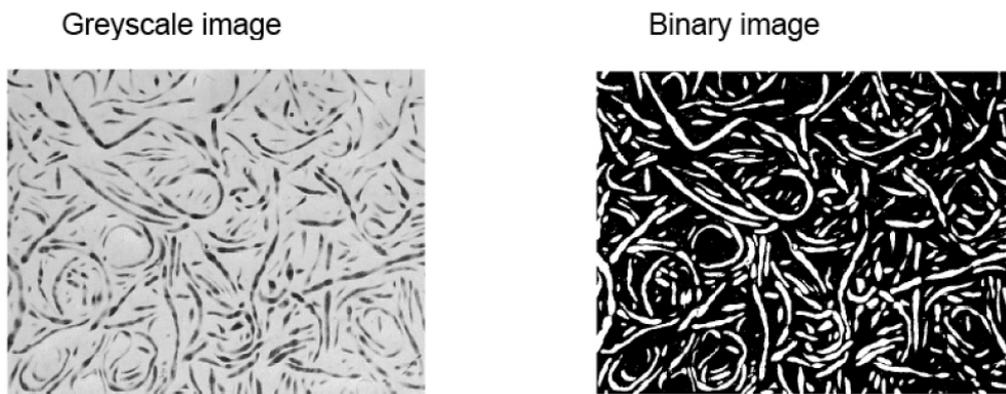


Abbildung 2.7.: Kontaktanteil nach dem Messverfahren von GULDBRAND [24]. Die Probenfläche beträgt 6.5 mal 4.9 mm².

3. Methoden zur Charakterisierung von Pressfilzen

3.1. Motivation

Wie in Kapitel 2 besprochen kann die Entwässerungsleistung eines Pressnips entscheidend beeinflussen. Eine Optimierung des Filzdesigns ist daher ein wichtiger Schritt zur Steigerung des Trockengehalts nach der Presse. Maschinenversuche mit modifizierten Filzen sind nicht nur teuer, sondern führen häufig zu Runnability-Problemen. Darüber hinaus bedingt ein Filztausch einen Maschinenstillstand über mehrere Stunden, wodurch das Ausprobieren einer großen Anzahl von Versuchsfilzen nicht praktikabel ist. Daher sind Methoden zur Charakterisierung von Pressfilzen und Bestimmung des Entwässerungspotentials von entscheidender Bedeutung bei der Vorauswahl von neuartigen Filzdesigns.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 6 Filzmuster mit Papieren verschiedener Grammaturen in einer Laborpresse auf ihre Entwässerungsleistung getestet. Des Weiteren wurden Methoden gesucht, das Kontaktverhalten zwischen Filz und Papier zu bestimmen und Zusammenhänge mit der Trockengehaltssteigerung in der Laborpress zu finden. Ziel war es, ein ideales Pressdesign für die dritte Presse einer Sackpapiermaschine (ungetrockneter, ungebleichter Langfasersulfatzellstoff) zu finden.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst eine Methode beschrieben, die Filztopographie unter Last zu ermitteln (Abschnitt 3.3) bzw. wie man daraus den Kontaktanteil und das Volumen unter Last (Abschnitt 2.3) bestimmt. Um Informationen über das Entwässerungsverhalten der Versuchsfilze zu erhalten werden in Abschnitt 3.5) Pressenversuche mit Hilfe eines Pressensimulators beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse mit den oben beschriebenen Methoden verglichen (Abschnitt 4).

3.2. Filz- und Stoffmuster

Die Auswahl der Filzmuster basierte auf der Überlegung, eine möglichst große Bandbreite an Filzdesigns abzudecken. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die 6 Versuchsfilze. Als

Filzmuster	Grundgewebe	Schichtung	Schichtmenge	Grammatur
		<i>dtex</i>	g/m^2	g/m^2
Filz A	Laminat	22/22//22	240/360//120	1600
Filz B	Triplex	11/17//17	140/330//110	1610
Filz C	Triplex	44+70/100//100	240/260//260	1790
Filz D	Triplex	6.7/44//44	270/240//120	1500
Filz E	Gelege	3.1/17//17	200/270//90	1240
Filz F	Duplex	11/22//22	270/200//100	1330

Tabelle 3.1.: Übersicht über die verwendeten Filzmuster.

Grundgewebe kommen fünf verwobene Arten zum Einsatz und ein Gelege (Filz E). Bei den verwobenen Designs basiert Filz A auf einem klassischen Laminat, während die anderen modernere Duplex-Designs (F) verwenden bzw. Triplex Grundgewebe (B, D, D), die am Stand der Technik sind.

Alle Filze bestehen aus drei Schichten Vliesfasern mit unterschiedlichen Faserdurchmessern. Filz B hat z.B. den Aufbau 11/17//17 dtex: Die Deckschicht direkt an der Papierseite besteht aus 11 dtex Vliesfasern, die Zwischenschicht und die Deckschicht an der Rückseite haben 17 dtex. Die Lage des Grundgewebes ist mit „//“ gekennzeichnet. Die Schichtmenge wird analog angegeben, bei Filz B sind beispielsweise zwei Schichten über dem Grundgewebe (140 und 330 g/m^2) und eine Lage unterhalb (110 g/m^2). Aus der Gesamtgrammatur von 1610 g/m^2 ergibt sich somit das Flächengewicht des Grundgewebes mit 1030 g/m^2 .

3.3. Oberflächentopographie des Filzes unter Last

3.3.1. Vorkompaktierung

Aus den Filzmustern werden 5 mal 5 cm große Stücke herausgeschnitten. Da es sich um neue, noch nie gelaufene Filze handelt, werden diese vorkompaktiert, um eine gewisse Einlaufphase zu simulieren. Die Kompaktierung erfolgt durch zyklische Be- und Entlastung der feuchten Filzmuster in einer Presse – da eine Vielzahl von Zyklen erforderlich ist, war eine automatisierte Routine von Nöten. Eine statische Material-Prüfmaschine von Zwick-Roell eignete sich für diesen Zweck. Nach rund 8000 Belastungen mit 10 kN zeigte sich keine weitere Reduktion in der Dicke, weshalb für alle Filzmuster eine Kompaktierung von 10000 Zyklen verwendet wurde.

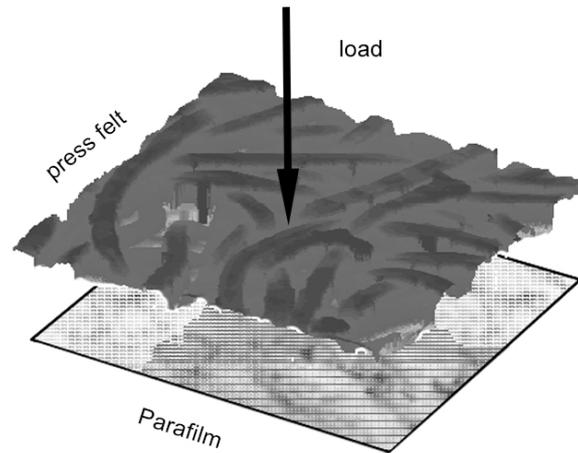


Abbildung 3.1.: Um den Abdruck zu gewinnen, wird der Pressfilz in einer hydraulischen Presse auf einen Parafilm gedrückt.

3.3.2. Abdruck des Pressfilzes unter Last

Nach der Vorkompaktierung wird ein Abdruck des Pressfilzes unter Last erstellt. Vorversuche mit drucksensitiver Folie (Pressurex micro green PMG 4) haben sich nicht als praktikabel herausgestellt, da sich die Abdruckqualität als schlecht erwiesen hat und die große Bandbreite von Druckwerten nicht abbilden konnte.

Eine hohe Abdruckqualität konnte mit einer Wachsfolie (Parafilm M, Firma BEMIS NA) erreicht werden. Der Parafilm ist eigentlich eine Verschlussfolie zum Abdichten von Gefäßen, bestehend aus etwa 50:50 - Paraffin und Polyethen. Zur Erstellung eines Filzabdruckes wird der Wachsfilm zwischen der Oberfläche des Filzes und einer Acrylplatte in einer hydraulischen Presse belastet (siehe Abbildung 3.1.) Die Einflussparameter sind die Höhe der Druckbelastung und die Verweilzeit in der Presse. Über den Druck der Presse lässt sich die Linienlast eines Pressnips in einer industriellen Presse nachbilden. Für die Abdrücke wurde die gleiche Belastung (1 und 2 MPa) wie in den Pressensimulator-Versuchen verwendet (vergleiche Abschnitt 3.5).

Industrielle Verweilzeiten sind nicht realisierbar in der verwendeten Presse. Darüber hinaus haben Versuche mit extrem kurzen Belastungszeiten (10 Millisekunden) in einer pneumatischen Presse gezeigt, dass sich selbst bei extrem hohen Drücken keine Abdrücke generieren lassen. Der Grund liegt in den Eigenschaften des Wachsfilms, der viskoelastisches Verhalten zeigt und somit eine gewisse Belastungszeit bedingt. Als ideale Verweildauer in der Presse kristallisierten sich 1-30 Sekunden heraus, in diesem Zeitraum ergaben sich keine signifikanten Unterschiede in der Abdruckqualität.

Die Abdruckqualität lässt sich durch optische Beurteilung mit oder ohne Lupe bewerten, bzw. durch Digitalisieren in einem Durchlichtscanner. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Abdrücke in einem handelsüblichen *Canon CanoScan 8600F* mit Diaaufsatz mit einer Auflösung von 4800 dpi eingescannt. Um Beleuchtungsunregelmäßigkeiten zu vermeiden, wurden alle Automaten des Scanners deaktiviert und die Beleuchtung manuell festgelegt. Um eine bessere Bildqualität zu erhalten kam zwischen Wachsfolie und Scanneroberfläche ein Blaufilter zum Einsatz.

Selbst die feinsten Strukturen im Rahmen des Versuchsprogrammes, die Vliesfasern von Filzmuster E mit einer Faserstärke von 3.1 dtex, drücken sich hervorragend ab - Abbildung 3.2) zeigt den Scan. Im Vergleich mit dem größten Filz C (44+70 dtex) zeigen sich bereits nur durch optische Beurteilung große Unterschiede.

3.3.3. Silikonabdruck des Wachsfilms

Für weitere Auswertungen muss die Topographie des Abdrucks vermessen werden. Die Graustufen des im vorigen Abschnitt gezeigten Scans der Wachsfolien entsprechen nicht den Höheninformationen, es ist daher eine alternative Messmethode von Nöten, die Topographie hochaufgelöst erfassen kann. Für diese Zwecke eignete sich das Infinite Focus G3 (IFM) von Alicona – eine genaue Beschreibung des Verfahrens folgt im nächsten Abschnitt.

In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass eine direkte Aufnahme der Parafilm Topographie nicht möglich ist. Der Grund liegt im Messprinzip des IFM, welches auf Fokusvariation beruht und somit empfindlich auf transparente Materialien reagiert. Da die Wachsfolien nur eine bedingte Opazität aufweisen, waren die Messergebnisse unbrauchbar. Der Parafilmabdruck musste nun so modifiziert werden, dass eine Topographiemessung mit Hilfe des IFM möglich war. Prinzipiell ließe sich der Parafilm mit einem dunklen Lack überziehen, um die notwendige Opazität zu erreichen. Es zeigte sich allerdings, dass durch den Lack feine Strukturen geglättet werden, wodurch Informationen verloren gingen und diese Methode damit nicht weiter in Betracht gezogen werden konnte.

Als Methode der Wahl erwies sich der Abguss des Parafilms mit Hilfe eines Modellier-silikons, das sowohl die notwendigen optischen Eigenschaften aufweist als auch keinerlei Veränderungen am Parafilm herbeiführt. Präzisions-Abformsilikone werden u.a. dafür verwendet, um Replikas von feinsten Strukturen wie z.B. menschlicher Haut herzustellen und bieten hervorragende Wiedergabegenauigkeit. Je nach Strukturgröße des Modells sind geeignete Viskosität und Fließeigenschaften des Silikons zu wählen. Abformsilikone bestehen im Allgemeinen aus zwei Komponenten, der Basis und einem Härter, der vor der Abformung in einem festgesetzten Mischverhältnis beigelegt wird. Prinzipiell unterteilt man Silikone nach der Art ihres Härters in additionsvernetzende und kondensationsvernetzende Silikone. Bei letzteren basiert die Aushärtung auf der Ausdampfung eines

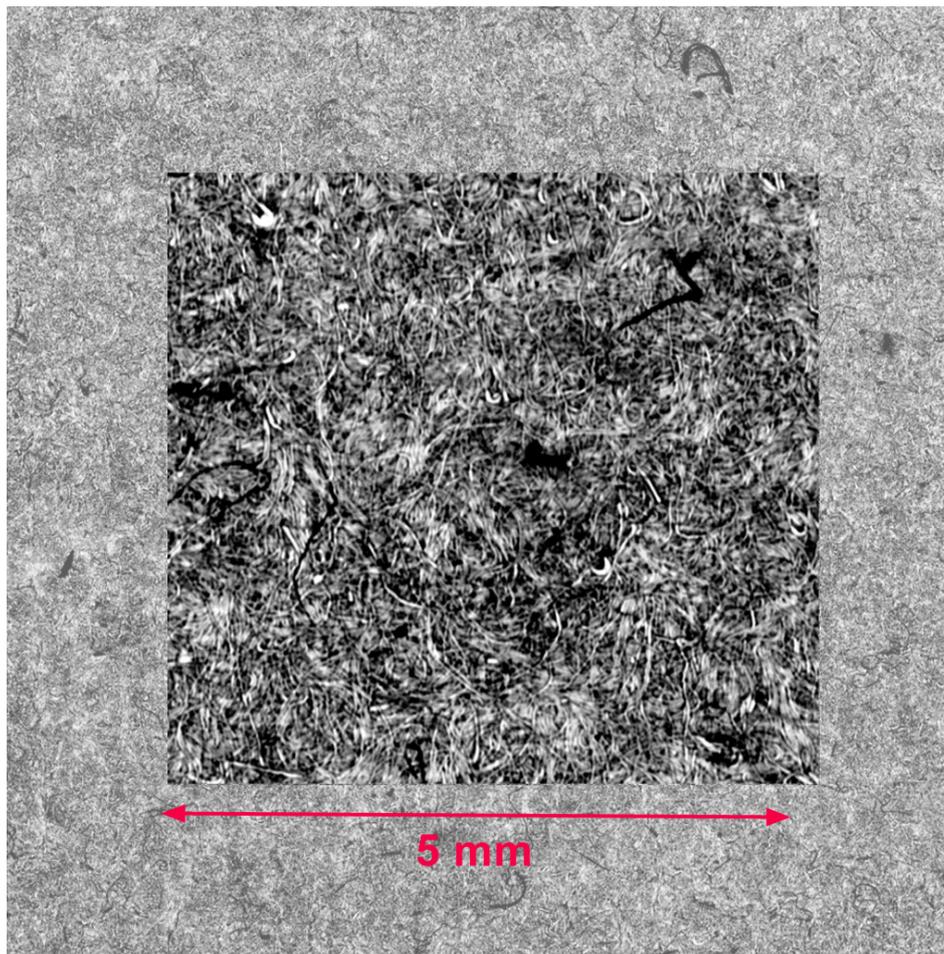


Abbildung 3.2.: Durchlichtscan des Parafilm-Abdruckes des feinsten Filzes (Filz E) mit einer Faserstärke von 3.1 dtex an der Oberfläche. Die gesamte Breite des Scans beträgt 4 cm.

Lösungsmittels, wodurch ein offenes System vorherrschen muss und sich ein Schrumpf von rund 1 % nicht vermeiden lässt. Additionsvernetzende Silikone härten ohne Abgabe von Spaltprodukten und schwinden deshalb kaum - die Vulkanisierung kann auch in geschlossenen Systemen erfolgen. Für hochpräzise Abformungen, wie im Falle des Parafilms, empfiehlt sich die Verwendung von additionsvernetzenden Silikonen.

Nach Tests mit unterschiedlichen Silikonen, zeigte das Produkt *Alpa Sil* der Firma *Modulor* [25] die besten Ergebnisse hinsichtlich Handling und Abgussqualität. Die Erstellung des Silikon-Replikas erfolgte demnach wie folgt:

1. Anrühren der zwei Komponenten des Silikons *Alpa Sil* im Verhältnis 10:1. Wichtig

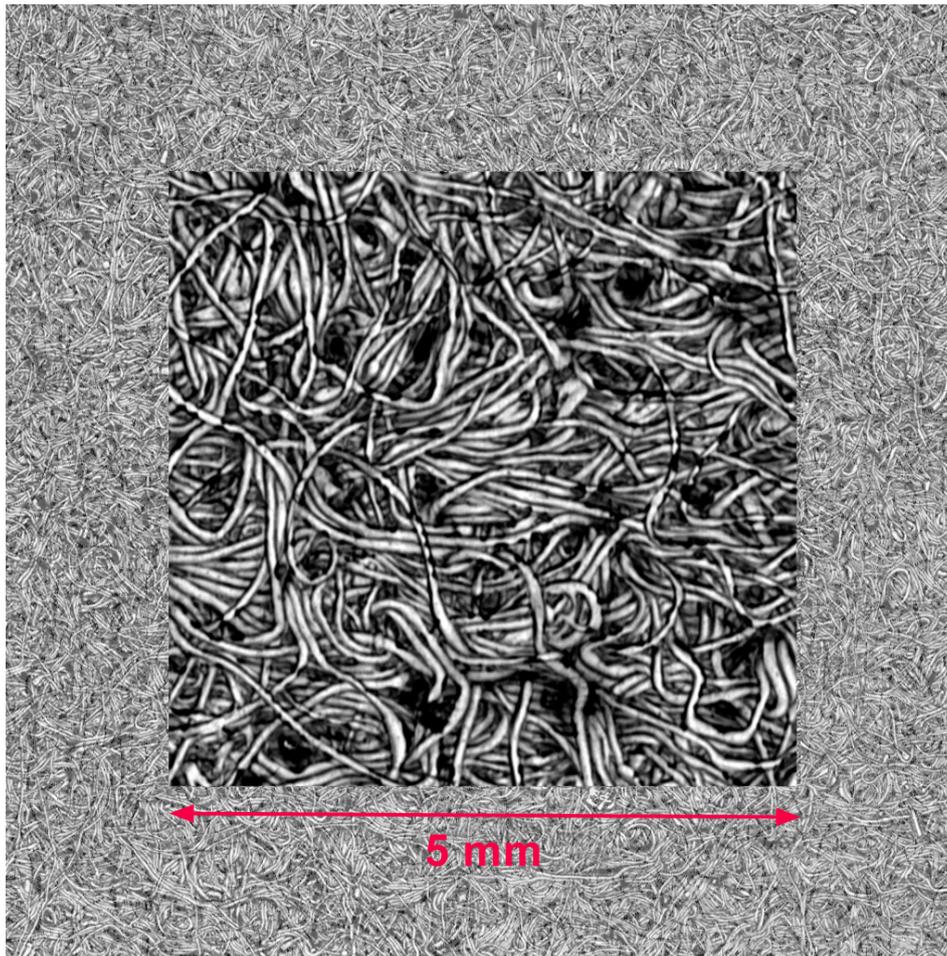


Abbildung 3.3.: Durchlichtscan des Parafilm-Abdruckes des größten Filzes (Filz C) mit einer Faserstärke von 44 und 70 dtex an der Oberfläche. Die gesamte Breite des Scans beträgt 4 cm.

- dabei ist, beim Rühren nicht zuviel Luft in die Masse einzubringen. Die Topfzeit, i.e. die maximale Zeit, während der man das Silikon verarbeiten kann, beträgt 25 Minuten.
2. Um 100 %ige Opazität zu gewährleisten wird eine geeignete schwarze Silikonfarbe (Pigmentpaste von Modulor) beigemischt.
 3. Der Parafilm wird zwischen einer 5 x 5 cm Acrylplatte und einem 5 mm hohen Acrylrahmen eingelegt. Platte und Rahmen werden zusammengedrückt und mit Hilfe von Klebeband fixiert, damit kein Silikon austreten kann (Abbildung 3.4 a).

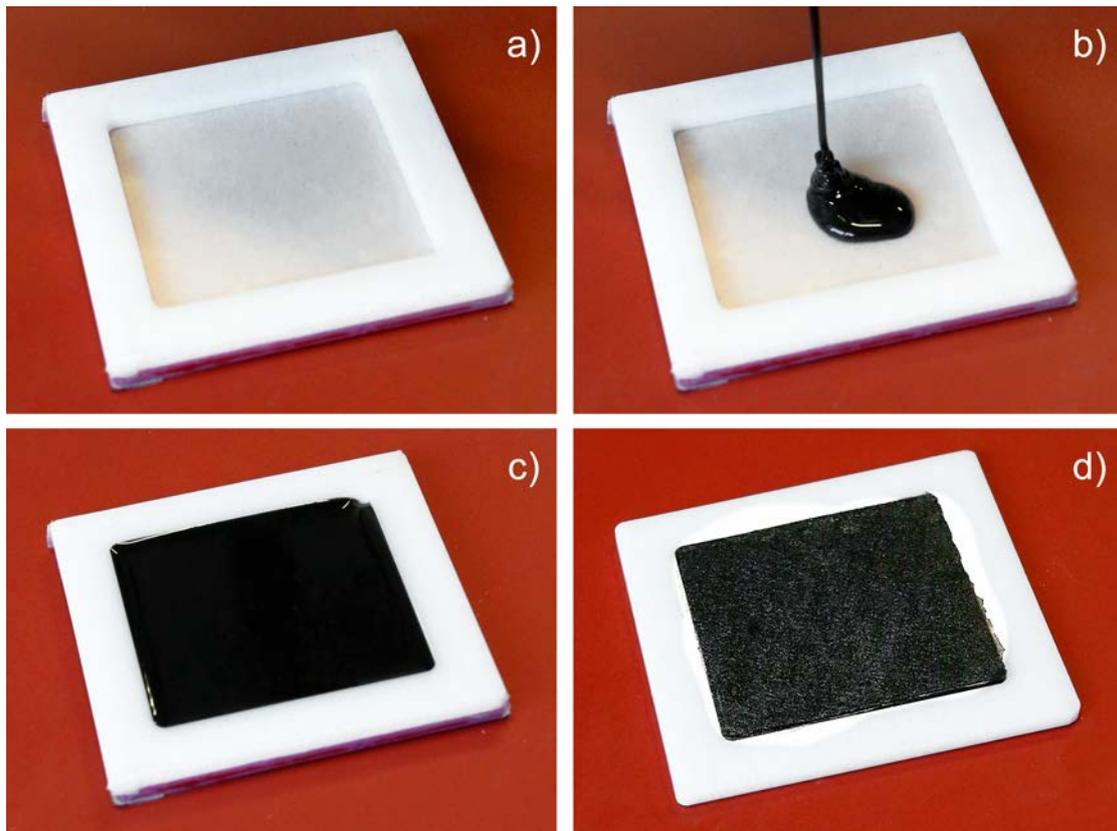


Abbildung 3.4.: Abgießen des Parafilms mit Modellersilikon: Zunächst wird der Parafilm in einem Acrylrahmen platziert (a) und danach mit schwarz gefärbtem Modellersilikon ausgegossen (b,c). Nach der Aushärtung kann der Rahmen abgenommen und umgedreht werden, der Silikonabdruck entspricht nun dem Filz unter Last (d).

4. Einfüllen des Silikons in die Mitte des Rahmens, von wo es sich in alle Ecken verteilt. Die Silikonmenge wird so gewählt, dass der Rahmen vollständig gefüllt ist (Abbildung 3.4 b,c).
5. Bei 25 °C beträgt die Entformzeit (Aushärtungsdauer) zwei Stunden, um etwaige Schwankungen auszugleichen wurde jeweils mindestens fünf Stunden gewartet. Höhere Temperaturen führen zwar zu schnellerer Aushärtung, können aber zu einer thermischen Modifikation des Parafilms führen und sind daher nicht zu empfehlen.
6. Ablösen der Klebebänder und Abnehmen der Acrylplatte und des Parafilms. Der Abguss verbleibt im Acrylrahmen und ist bereit zur Vermessung (Abbildung 3.4d).

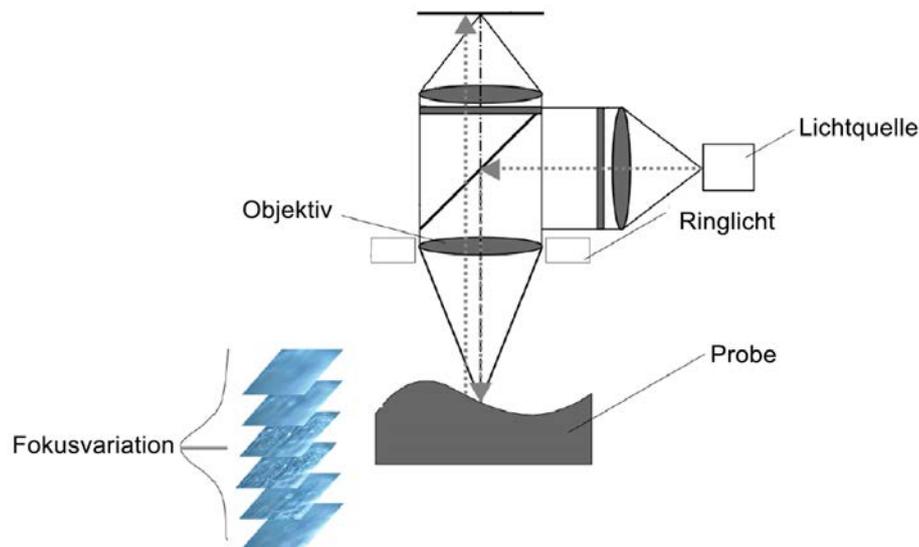


Abbildung 3.5.: Prinzipskizze des IFM. Die Topographie wird mittels Fokusvariation bestimmt [26].

3.3.4. Aufnahme der 2D Topographie

Der Silikonabguss entspricht dem Negativ des Parafilms, i.e. einem Relief umgekehrt zum abgedruckten Filz in der Wachsfolie. Somit ergibt sich die Form des Silikonmodells als 1:1 Abbildung des Pressfilzes unter Last.

Zur Digitalisierung wird, wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, das Infinite Focus G3 (IFM) von Alicona verwendet [26]. Der Vorteil der Geräts liegt in der kontaktlosen Bestimmung der Topographie. Messprinzipien, die auf einer Abrasterung mit einer Messspitze beruhen sind ungeeignet, da sich die Silikonform bei Berührung verformen würde und die Messergebnisse dadurch verfälscht würden.

Die matt schwarze Oberfläche des Silikons eignet sich für die optische Vermessung im IFM. Abbildung 3.5 zeigt eine Prinzipskizze des Messgeräts, das im Grunde ein automatisiertes Mikroskop mit Digitalkamera darstellt. Die Probe wird mit Hilfe eines Ringlichtes beleuchtet und für jeden Messpunkt wird über der Höhe der Fokus solange variiert bis der Kontrast ein Maximum zeigt und somit der schärfste Punkt erreicht wird. Durch einen beweglichen Probenstisch wird so die gesamte Probe abgerastert und es ergibt sich die 2D-Topographie des Silikonabdrucks.

Die Auflösung lässt sich durch die Wahl der Optik des IFM bestimmen. Zur Wahl stehen Objektive mit einer Vergrößerung von 5 - 50x. Je höher die Vergrößerung, desto kleiner

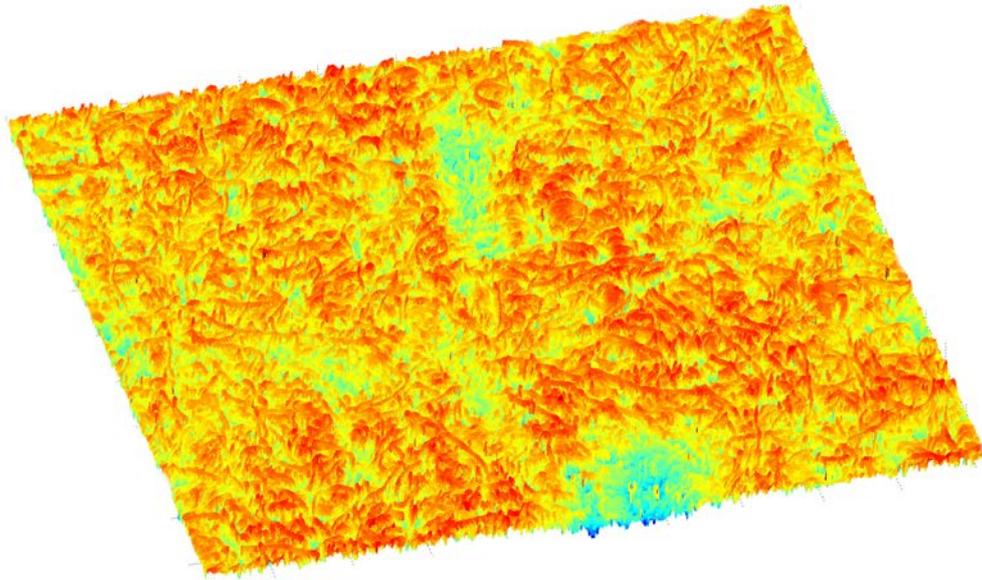


Abbildung 3.6.: Mit dem IFM-Gerät gemessene Topographie des Filzmusters C. Die Kantenlänge beträgt 4cm, der Unterschied zwischen tiefster und höchster Stelle beträgt $512 \mu\text{m}$.

muss die zu vermessende Probenfläche gewählt werden, da die Datenmenge ansonsten zu groß wird und die Messung mit fortschreitender Zeit immer langsamer verläuft und schlussendlich völlig abbricht. Als Optimum erwies sich die 10x-Optik, wo eine Fläche von $40 \times 40 \text{ mm}$ in einer Zeit von 1-3 Tagen gemessen werden konnte. Die Zeit ist abhängig von den Höhenunterschieden des jeweiligen Filzes – grobe Filze dauern daher um ein Vielfaches länger als feinere Proben. Bei einer 10fachen Vergrößerung ergibt sich eine Pixelgröße von $6.3 \mu\text{m}$, wodurch auch die Strukturen des feinsten Filzes (3.1 dtex, rund $19 \mu\text{m}$) gut abgebildet werden. Vorversuche mit höheren Vergrößerungen haben gezeigt, dass sich dadurch nicht nur keine zusätzlichen Informationen gewinnen lassen, sondern auch gewisse Artefakte (Strukturen auf den Fasern) entstehen.

Abbildung 3.6 zeigt eine 2D-Topographie des Filzmusters C. Die Falschfarben repräsentieren Höheninformationen.

3.4. Kontaktanteil und Volumen unter Last

In Abschnitt 2.3 wurde der Kontaktanteil zwischen Papierbahn und Pressfilz eingeführt. Um aus den im IFM erhaltenen 2D-Topographien den Kontaktanteil zu ermitteln ist es erforderlich, eine Papieroberfläche die auf der Filzoberfläche aufliegt zu simulieren. Für



Abbildung 3.7.: Eine virtuelle Kugel rollt über die Filzoberfläche. Die um den Radius der Kugel nach unten verschobene Fläche der Kugelmittelpunkte entspricht der Rolling-Ball / Papieroberfläche (rot). Der Kontaktanteil mit der Filztopographie ist in blau eingezeichnet.

diesen Zweck wird in der Literatur die *Rolling-Ball-Methode* empfohlen, die im Folgenden beschrieben wird.

3.4.1. Virtuelle Papieroberfläche und Kontaktanteil zum Filz

Zur Simulation einer Oberfläche auf einem rauen Untergrund wird häufig der Rolling-Ball-Algorithmus verwendet, der Einsatz zur Modellierung von Papieroberflächen wird u.a. von DICKSON ET. AL. [27] bzw. AXELSSON ET.AL. [28] beschrieben.

Abbildung 3.7 zeigt das Prinzip der Methode. Eine Kugel mit einem gewissen Durchmesser rollt die gesamte Filzoberfläche ab, die Fläche der Kugelmittelpunkte entspricht der Papieroberfläche. Wie eine echte Papieroberfläche kann auch die Rolling-Ball-Fläche Vertiefungen nur bedingt folgen.

Um die Papierfläche so realistisch wie möglich zu modellieren, ist eine Anpassung des Kugelradius erforderlich. Je kleiner der Radius gewählt wird, desto anpassungsfähiger ist die Papieroberfläche an das Papier – ein infinitesimal kleiner Rolling-Ball-Radius würde demnach exakt der abgerollten Filztopographie entsprechen.

Bei gleichem Pressdruck bedingen feinere Filze (kleinere Vliesfaserdurchmesser an der Oberfläche) niedrigere Radien, da diese anpassungsfähiger sind. Ebenso sinkt der Radius mit steigendem Pressdruck (bei gleichem Vliesfaserdurchmesser). Die Bestimmung des Kugelradius kann u.a. mit dem STFI-Packforsk-Dewatering-Model [29] erfolgen. Das Modell wurde mit der Finite-Elemente-Software ABAQUS erstellt und kann einfach Fälle von Pressenentwässerung simulieren und berechnet dabei u.a. die Eindrückung von verschiedenen Filzfasern in die Papieroberfläche, wodurch die Kontaktfläche ebenfalls er-

Faserdurchmesser	Radius 1 MPa	Radius 2 MPa
<i>d_{tex}</i>	μm	μm
3,1	146	117
4,2	160	127
6,7	182	144
8	195	155
11	217	172
17	252	199
22	279	220
30	319	251
44	372	292
70	451	354
100	526	413

Tabelle 3.2.: Rolling-Ball-Radien nach [28] bei 1 und 2 MPa Pressdrücken.

mittelt wird. Auf diese Weise wurden in [28] Rolling-Ball-Radien für mehrere Pressdrücke ermittelt, die den gleichen Kontaktanteil hatten wie die FEM-Berechnungen. Die in [28] gefundenen Radien wurden für diese Arbeit übernommen. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die Radien für die zwei in den Versuchen untersuchten Presslasten von 1 und 2 MPa, siehe Abschnitt 3.5.

Die Berechnung der virtuellen Papieroberfläche nach der Rolling-Ball-Methode wurde mit dem Programm Matlab durchgeführt. In der Image Processing Toolbox ist diese Funktion bereits inkludiert und lässt sich mit `imclose()` und Übergabe der 2D-Topographie des Filzes berechnen [30, 31]. Optisch ähnelt die virtuelle Papieroberfläche einer geglätteten Filzoberfläche (siehe Abbildung 3.8).

Mit Hilfe der berechneten virtuellen Papieroberfläche lässt sich der Kontaktanteil zwischen den Pressfilzen und der Papierbahn einfach berechnen. Ein beliebiger Punkt der Filztopographie $z_{\text{Topo}}(x, y)$ steht im Kontakt, sobald er die gleiche Koordinate $z \pm \varepsilon$, i.e. Höhe, aufweist wie die virtuelle Papieroberfläche $z_{\text{RB}}(x, y)$. Ein ε Wert von $10^{-6} \mu m$ genügt, um numerische Unsicherheiten auszuschließen. Liegt das Filzmuster tiefer, konnte der Rolling-Ball der Topographie nicht folgen und somit herrscht kein Kontakt. Abbildung 3.8 illustriert die Methode.

Mathematisch betrachtet ergibt sich der Kontaktanteil demnach als Summe aller Punkte in Kontakt bezogen auf die Gesamtpunkteanzahl der Filztopographie. Die Kontaktbedingung ergibt sich wie folgt:

$$z_{\text{RB}}(x, y) - z_{\text{Topo}}(x, y) < 10^{-6} \quad (3.1)$$

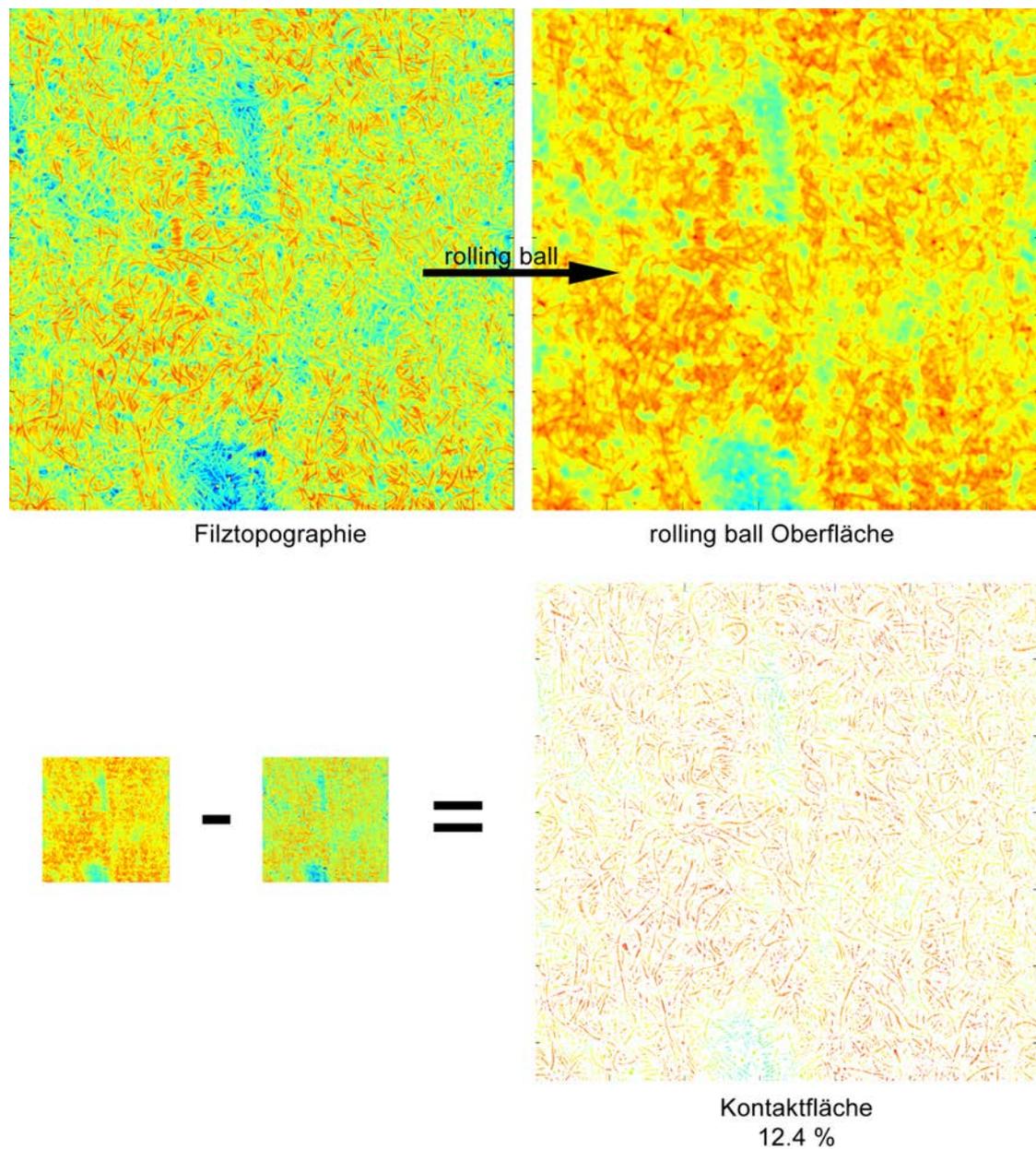


Abbildung 3.8.: Mit Hilfe der Rolling-Ball-Methode kann aus der Filztopographie eine simulierte Papieroberfläche (Rolling-Ball-Oberfläche) ermittelt werden. Die Kontaktfläche lässt sich durch Subtraktion der Filztopographie von der Rolling-Ball-Oberfläche bestimmen und ergibt für Filz C bei 2 MPa 12.4 %.

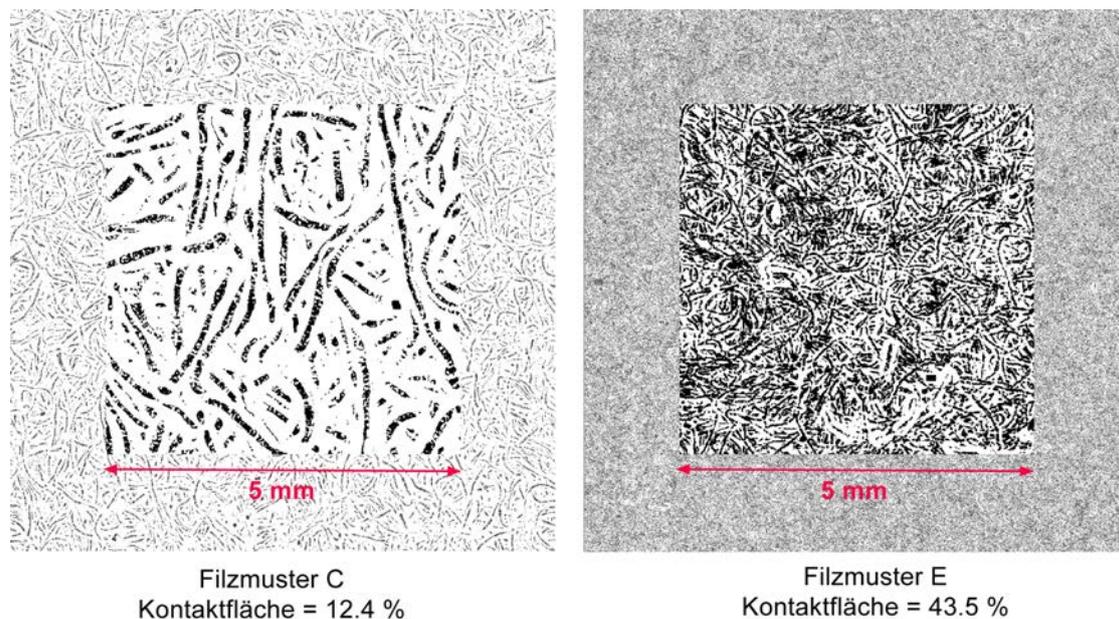


Abbildung 3.9.: Die Kontaktfläche (berechnet aus $4 \times 4 \text{ cm}^2$ Mustern) zwischen Papier und Filzoberfläche unterscheidet sich stark zwischen dem gröbsten (Filz C) und dem feinsten Muster (Filz E). Der Kontaktanteil (schwarz dargestellt) von Filz E ist rund 3.5 mal größer und die einzelnen Kontaktstellen wesentlich kleiner.

Abbildung 3.9 vergleicht die ermittelten Kontaktanteile der 2 MPa Pressabdrücke der zwei Endpunkte (fein / grob) der Filzmuster. Der grobe Filz E hat mit 12.4 % Kontaktfläche einen wesentlich kleineren Kontaktanteil als der feine Filz (43.5 %).

3.4.2. Volumen unter Last

Wie in Abschnitt 2.2 eingeführt, existieren während des Pressvorganges zwei Zonen: Unbelastete Regionen und Zonen, auf denen die Presskraft einwirkt. Die Zonen unter Last sind in Abbildung 2.5 auf Seite 28 in dunkelgrün eingezeichnet. Es ist davon auszugehen, dass sich die Belastung von den Kontaktflächen ausgehend im 45° Winkel nach unten hin ausbreitet [22]. Mit höherer Grammatur, i.e. steigender Blattdicke vergrößern sich die unter Last stehenden Zonen. Darüber hinaus führen bei in Summe gleichem Kontaktanteil kleinere Kontaktflächen zu höher belasteten Regionen.

Nachdem bereits die Kontaktflächen der getesteten Filzmuster ermittelt wurden, lässt sich nun auch das Volumen unter Last für verschiedene Blattdicken zu berechnen. Die Blattdicke μm lässt sich bei bekannter Grammatur g/m^2 und Trockengehalt näherungsweise über Wasserdichte ($1000 \text{ kg}/m^3$) und Zellstoffdichte ($1400 \text{ kg}/m^3$) bestimmen:

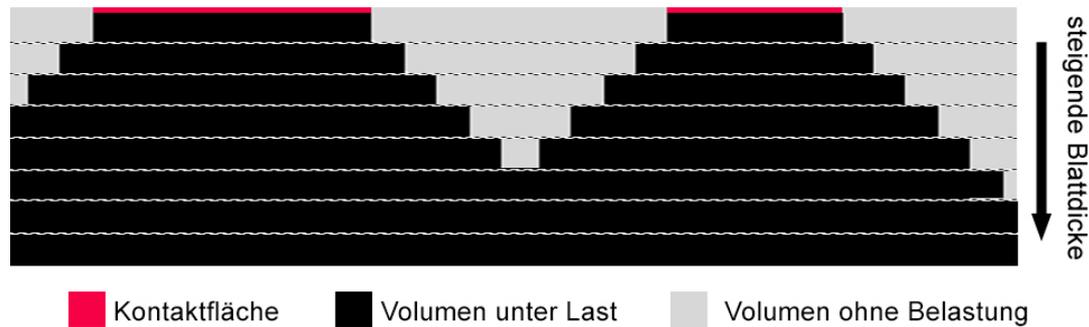


Abbildung 3.10.: Die Berechnung des Volumens unter Last erfolgt durch Dilatation – die Papierdicke wird dabei in Schichten unterteilt und pro Schicht in alle Richtungen um einen Pixel erweitert. Das Volumen unter Last nimmt folglich mit steigender Grammatur und damit größerer Schichtenzahl zu.

$$\text{Blattdicke} = \frac{1000 \cdot \text{Grammatur}}{\text{Trockengehalt} \cdot \text{Zellstoffdichte} + (1 - \text{Trockengehalt}) \cdot \text{Wasserdichte}} \quad (3.2)$$

Wie bereits erwähnt, ergibt sich die Pixelgröße der Filztopographie aus der IFM-Messung zu $6.3 \mu\text{m}$. Mit Hilfe der Blattdichte und der Pixelgröße folgt somit aus der Grammatur die Anzahl der Schichten. Bei einer Grammatur von 70 g/m^2 und einem Trockengehalt von 30 % berechnet sich die Schichtanzahl n demnach:

$$n = \frac{\text{Dichte}}{\text{Pixelgröße}} = \frac{1000 \cdot 70}{(0.3 \cdot 1400 + (1 - 0.3) \cdot 1000) \cdot 30 \cdot 6.3} = 33.06 \approx 33 \quad (3.3)$$

Um nun das Volumen unter Last zu bestimmen, erweitert man in jeder Schicht die Kontaktfläche in jede Richtung um genau einen Pixel. Dieses Verfahren, Pixel an die Grenzlinien von Objekten hinzuzufügen, nennt sich Dilatation (vergleiche Abbildung 3.10) und kann wiederum mit einer Matlabfunktion `imdilate()` bestimmt werden [30, 31].

3.5. Pressenversuche mit dem MTS-Pressensimulator

Gemeinsam mit *Innventia AB* wurden mit den Versuchsfilzen Labor-Entwässerungsversuche mit dem MTS-Pressensimulator [32] durchgeführt. Der Simulator entwässert kreisrunde

Papierproben mit einem Durchmesser von 60mm. Sowohl einfach, als auch doppelt befilzte Konfigurationen sind möglich. Zusätzlich kann Vakuum angelegt werden und auch die Simulation von externer Rückbefeuchtung ist möglich. Der große Unterschied zu herkömmlichen Laborpressen ist die kurze Belastungszeit (10 ms sind möglich), wodurch die dynamischen Bedingungen in einem Pressnip gut nachgestellt werden.

Abbildung 3.11 zeigt eine Prinzipskizze des MTS-Simulators (links) und eine detaillierte Darstellung des Bereichs, in dem die Filzmuster und die Papierprobe eingelegt werden (rechts). Die Druckübertragung läuft über einen Hydraulikzylinder, welcher mit einer gewissen Geschwindigkeit nach unten fährt und so einen Presspuls erzeugt. Eine Kraftmessdose detektiert Pressdruck und Presszeit. In der Vergrößerung (rechts) ist die Lage des Probenhalters ersichtlich, der über eine Art Ziehharmonika-Halterung zwischen den zwei Pressstempeln liegt. Der Abfluss des Wassers während eines Presspuls erfolgt durch Entwässerungsschlitze unter bzw. über den Probenhaltern, zur Verstärkung des Abtransports kann auch Vakuum angelegt werden.

Je nachdem ob die Entwässerung zwischen einem, oder zwei Filzen simuliert werden soll, können zwei Pressfilze oder eine Kombination aus einem Pressfilz und einer glatten, festen Oberfläche verwendet werden. Im Bild ist die Einstellung ohne Rückbefeuchtung zu sehen: Der Probenhalter befindet sich genau in der Mitte zwischen oberen und unteren Pressstempel, d.h. nach einer Belastungsphase wird die Ober- und Unterseite der Probe gleichzeitig, unmittelbar entlastet. Wird der obere Fixierpunkte der Ziehharmonika-Halterung jedoch nach unten verschoben, ist die Probe nicht mehr in der Mitte, sondern in der unteren Hälfte. Nach einer Belastungsphase trennt sich die Probe nun zuerst von der oberen Kontaktfläche, während die untere weiterhin in Kontakt bleibt. Über diesen Mechanismus lässt sich die Rückbefeuchtung simulieren, dies ist dann von Bedeutung, wenn die Papierbahn nach dem Pressnip auf dem Pressfilz weitertransportiert wird. Die Rückbefeuchtungsdauer lässt sich über die Stellung der Ziehharmonika festlegen.

Tabelle 3.3 zeigt den Versuchsplan basierend auf den sechs Filzmustern aus Tabelle 3.1. Nachgestellt wird der dritte und letzte Pressnip der PM8 in Frantschach. Der Nip ist einfach befilzt und hat im Einlauf einen Trockengehalt von rund 30 %. Mit vier Grammaturen von 70-110 g/m^2 wird das Sortenspektrum der Maschine abgedeckt. Für jeden Datenpunkt wurden drei Messungen durchgeführt, die Standardabweichung für die Mittelwerte der Trockengehaltssteigerungen lag zwischen 0.1 und 0.2 %. Teile der Messungen wurden zu einer späteren Zeit nochmals durchgeführt um die Wiederholbarkeit zu überprüfen. Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede in der Trockengehaltssteigerung bei den wiederholten Versuchspunkten.

Aus der Maschinengeschwindigkeit von 900 m/min und einer Niplänge von ca. 25mm ergibt sich bei einer Linienlast von 80 kN/m ein Pressimpuls von ca. 5 kPas. Um den Einfluss der Belastung näher zu untersuchen, wurden auch Versuche mit einem Pressimpuls von 10 kPas gefahren.

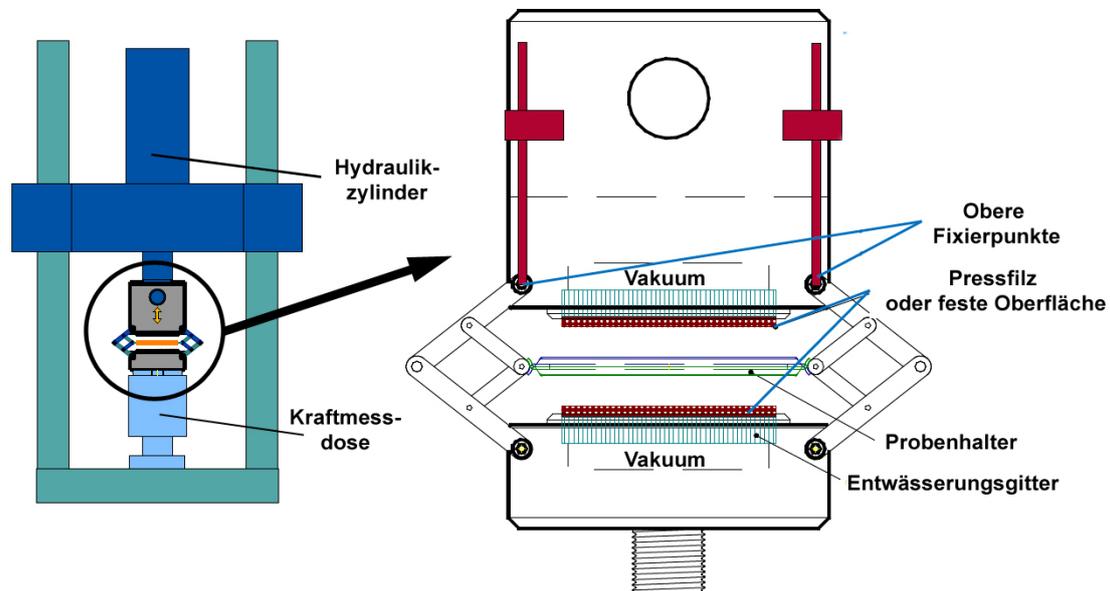


Abbildung 3.11.: Der MTS-Pressensimulator kann eine kreisrunde Papierprobe in einer einfach bzw. doppelt befilzen Konfiguration entwässern. Über die Gestaltung des Probenhalters (Ziehharmonika) lassen sich unterschiedliche Kontaktzeiten mit dem oberen bzw. unterem Pressstempel generieren, wodurch auch die Simulation von Rückbefeuchtung möglich ist [23].

Pressimpuls	5 kPas	10 kPas
Versuchsfilze	Tabelle 3.1	Tabelle 3.1
Grammaturen	70,80,90,110 g/m^2	70,80,90,110 g/m^2
Eingangstrockengehalt	30 %	30 %
Stoffprobe	LF-Sulfat ungebleicht	LF-Sulfat ungebleicht
Probengröße	60mm rund	60mm rund
Rückbefeuchtung	nein	nein
Belastung	1 MPa	2 MPa
Pressdauer	10 ms	10 ms

Tabelle 3.3.: Versuchsplan der Laborentwässerungsversuche mit dem MTS-Pressensimulator.

4. Ergebnisse und Interpretation

4.1. Kontaktanteil

Der Kontaktanteil wurde, wie beschrieben, durch einen Abdruck der nassen Pressfilzmuster auf einem Parafilm, anschließendem Abgießen mit Silikon, Digitalisieren mit Hilfe des IFM und berechnen der virtuellen Papieroberfläche durch die Rolling-Ball-Methode ermittelt.

In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse für 1 und 2 MPa Abdrücke der sechs Filzmuster abgebildet. Wie zu erwarten war, zeigt ein erhöhter Pressdruck auch einen steigenden Kontaktanteil. Filz E, mit den feinsten Filzfasern an der Oberfläche (3.1 dtex), hat den höchsten Kontaktanteil, sowohl bei 1 MPa (28 %), also auch bei 2 MPa (43 %). Neben den feinen Filzfasern unterscheidet sich Filz E von allen anderen Filzen auch durch das Grundgewebe. Als Basis fungiert ein Gelege ohne Verwebung, wodurch eine gleichmäßigere Druckverteilung erreicht werden kann, die sich in höheren Kontaktanteilen niederschlägt.

Die kleinste Kontaktfläche ergibt sich bei Filz C durch die extrem groben Filzfasern (44 und 77 dtex) und das voluminöse Grundgewebe – selbst der doppelte Pressdruck führt zu keiner großen Steigerung des Kontaktanteils (1 MPa 12.4 %, 2 MPa 14 %). Generell lässt sich aussagen, dass die Differenz zwischen dem Kontaktanteil für 1 und 2 MPa größer wird, je feiner der Filz ist. Gröbere Filze haben eine ausgeprägte, wenig anpassungsfähige Topographie, die auch bei höheren Presslasten nur zu einer geringen Steigerung im Kontaktanteil führt.

Abbildung 4.2 macht deutlich, dass mit sinkender Fasergröße an der Oberfläche der Pressfilze zwar tendenziell der Kontaktanteil steigt, es aber weitere Einflussgrößen gibt. Im Vergleich der Filze B und F wird klar, dass es große Unterschiede im Kontaktanteil bei gleichem Durchmesser der Vliesfasern an der Oberfläche geben kann. Filz B hat eine um 5 % (1 MPa) bzw. 9 % (2 MPa) größere Kontaktfläche als Filz F. Die Gründe liegen einerseits in den darunterliegenden Faserschichten, welche bei B feiner sind (17 vs 22 dtex), aber vor allem im unterschiedlichen Grundgewebe. Während Filz F auf einem Duplex basiert, wurde in B ein Triplex-Grundgewebe verarbeitet. Triplex bietet eine gleichmäßigere Druckverteilung durch eine ebenere Auflagefläche für die Vliesfaserschichten. Der

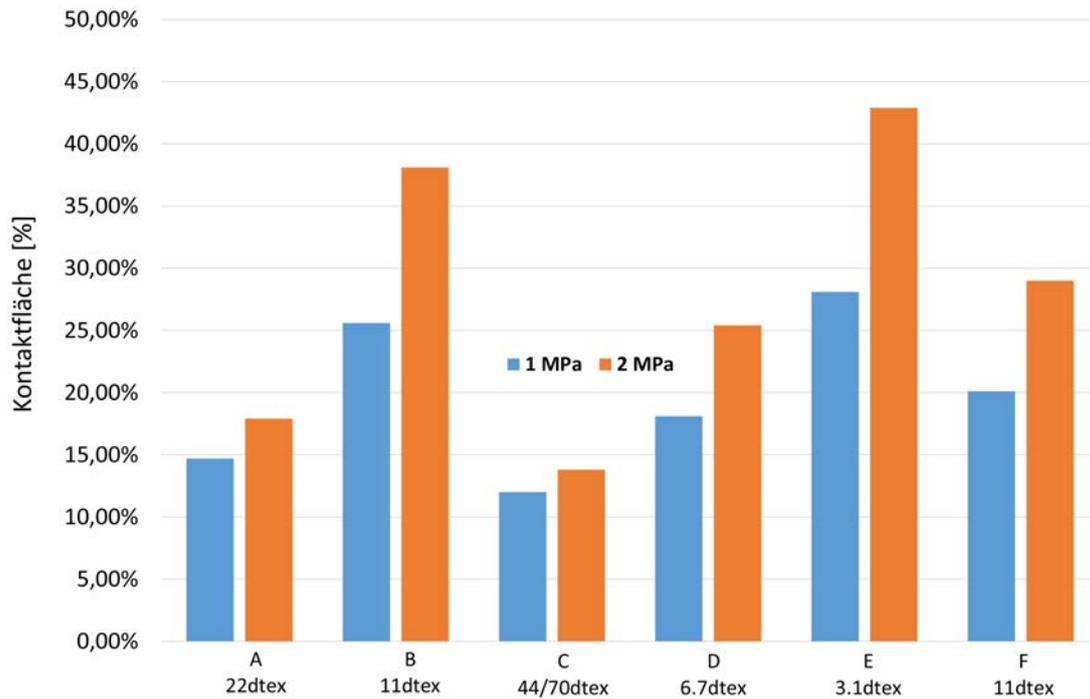


Abbildung 4.1.: Vergleich der Kontaktanteile der sechs verschiedenen Filzmuster bei 1 und 2 MPa. Der feinste Filz E hat den höchsten Kontaktanteil, der grösste Filz C den niedrigsten. Der Kontaktanteil steigt bei allen Filzen mit der Belastung.

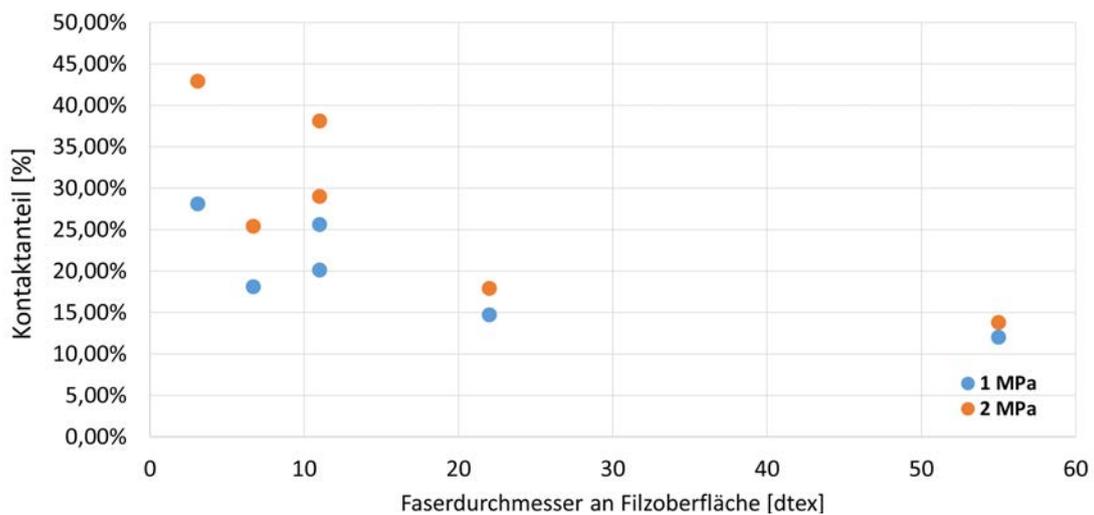


Abbildung 4.2.: Der Kontaktanteil ist nicht ausschließlich von der Fasergröße an der Oberfläche der Filze abhängig. Bei gleicher Fasergröße können sich unterschiedliche Kontaktanteile durch verschiedene Grundgewebearten ergeben.

Einfluss des Grundgewebes lässt sich durch die darüber liegenden Faserschichten nicht gänzlich ausgleichen.

Eine etwas außergewöhnliche Schichtung weist Filz D auf. Hier trifft eine extrem feine Deckschicht (6.7 dtex) auf eine grobe Unterschicht (44 dtex). Im Vergleich des Kontaktanteils mit den anderen Mustern zeigt sich, dass die gröberen Fasern in der Unterschicht die Kontaktfläche negativ beeinflussen.

4.2. Zusammenhang Kontaktanteil und Pressenentwässerung

Im MTS-Pressensimulator wurden die Filzmuster hinsichtlich ihrer Entwässerungsleistung bei 1 und 2 MPa Belastung (5 und 10 kPas Pressimpuls) verglichen. Abbildung 4.3 zeigt die Trockengehaltssteigerung bei 90 g/m^2 , i.e. die Erhöhung gegenüber dem Eingangstrockengehalt von 30 %, über dem Kontaktanteil.

Zwischen der Trockengehaltssteigerung und dem Kontaktanteil zeigt sich ein klarer Zusammenhang. Je höher die Fläche, auf die Kraft während des Pressvorganges übertragen werden kann, desto höher ist die Entwässerungsleistung. Dieser Zusammenhang zeigt sich sowohl bei 1 MPa, als auch bei 2 MPa nur auf höherem Entwässerungsniveau. Bei der Wahl des Pressfilzes für die dritte Presse der PM8 in Frantschach ist der Kontaktanteil folglich ein wichtiger Parameter hinsichtlich Entwässerungspotential. Diese Erkenntnisse lassen sich aber nicht 1:1 auf andere Stoffe bzw. andere Eingangstrockengehalte oder Grammatoren übertragen.

Es ist zu erwarten, dass sich bei größeren Wassermengen im Papier der Zusammenhang zwischen Kontaktfläche und Entwässerungsleistung anders verhält. Höhere Wassermengen ergeben sich u.a. bei höheren Grammatoren oder niedrigeren Trockengehalten. Ist bei viel Wasser im Papier der Kontaktanteil zu groß, ist der verbleibende offene Querschnitt der Filzoberfläche zu gering, das Wasser kann nicht schnell genug abfließen. Sobald der Punkt erreicht ist, in dem der Wassertransport behindert wird, sind Filze mit niedrigerem Kontaktanteil, i.e. gröberen Vliesfasern, zu bevorzugen.

4.3. Zusammenhang Volumen unter Last und Pressenentwässerung

Das Volumen unter Last ist, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, neben dem Kontaktanteil und der Kontaktflächenverteilung auch von der Grammatoren abhängig. Es lassen sich

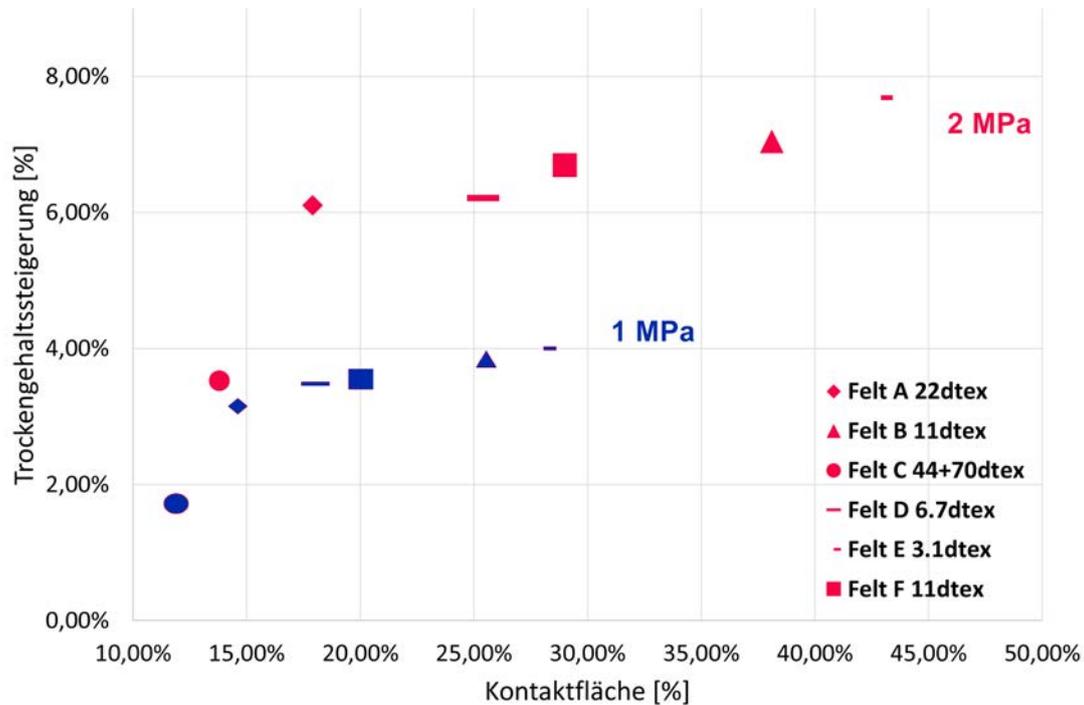


Abbildung 4.3.: Entwicklung der Trockengehaltssteigerung im MTS Pressensimulator über der Kontaktfläche bei einer Grammatur von 90 g/m^2 . Es zeigt sich sowohl bei der Belastung 1 MPa (blau), als auch bei 2 MPa, ein starker Zusammenhang zwischen Kontaktfläche und Entwässerung. Je höher die Kontaktfläche, desto besser entwässerten die Filze.

somit die Entwässerungsergebnisse des MTS-Pressensimulators für eine Belastung bei allen Grammaturen und Filzen vergleichen.

Abbildung 4.4 zeigt die Trockengehaltssteigerungen von den 24 Versuchspunkten (6 Filze, vier Grammaturen) für 1 und 2 MPa Pressdrücke. Wie bereits beim Kontaktanteil, zeigt sich auch eine starke Korrelation zwischen dem belasteten Volumen und der Entwässerungsleistung der Filze. Bei beiden Belastungen ergibt sich ein annähernd linearer Anstieg des Trockengehalts mit dem Volumen unter Last. Die Gerade in der Abbildung entspricht einer linearen Regression.

Die Datenpunkte von Filz C liegt mit Ausnahme des Messpunkts 70 g/m^2 bei 2 MPa immer unter der Regressionsgeraden, die Trockengehaltssteigerungen sind daher bei gleichem Volumen unter Last kleiner als es nach dem linearen Modell zu erwarten wäre. Bei den anderen Filzen liegen die Punkte abwechselnd darüber bzw. darunter. Sortiert man die Messpunkte nach der Grammatur (Abbildung 4.5) zeigen sich ebenfalls keine systematischen Abweichungen von der Regression. Keine Grammatur liegt für alle Filze

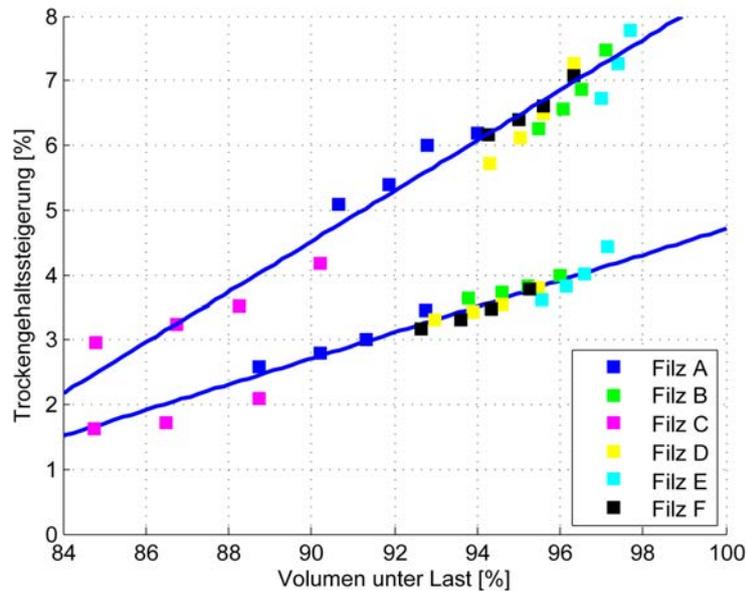


Abbildung 4.4.: Ergebnisse des MTS-Pressensimulator für 1 (unten) und 2 MPa Pressdrücke. Es zeigt sich ein starker, linearer Zusammenhang zwischen der Entwässerung im Simulator und dem Volumen unter Last. Die Datenpunkte für jeden Filz entsprechen den Grammaturen 70, 80, 90 und 110 g/m^2 , wobei die höheren Flächengewichte bei allen Filzen besser entwässerten.

ober- bzw. unterhalb. Es ist daher davon auszugehen, dass für die Stoffzusammensetzung der PM8 (ungebleichter, un- bzw. sehr wenig gemahlener Langfasersulfat-Zellstoff) das Volumen unter Last für das Flächengewichtsspektrum von $70\text{-}110 \text{ g/m}^2$ einen guten Prädiktor für die Vorhersage der Entwässerungsleistung der Pressfilze ergibt.

Eine Abweichung von diesem linearen Zusammenhang ist bei höheren Grammaturen oder niedrigeren Trockengehalten zu erwarten, wie bereits im vorigen Abschnitt diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine Pressenversuche mit höheren Flächengewichten gefahren, da es nicht den produzierten Sorten auf der PM8 in Frantschach entspricht. Es ist daher keine Prognose möglich, ab welcher Grammatur sich eine Abkehr von diesem Zusammenhang ergibt.

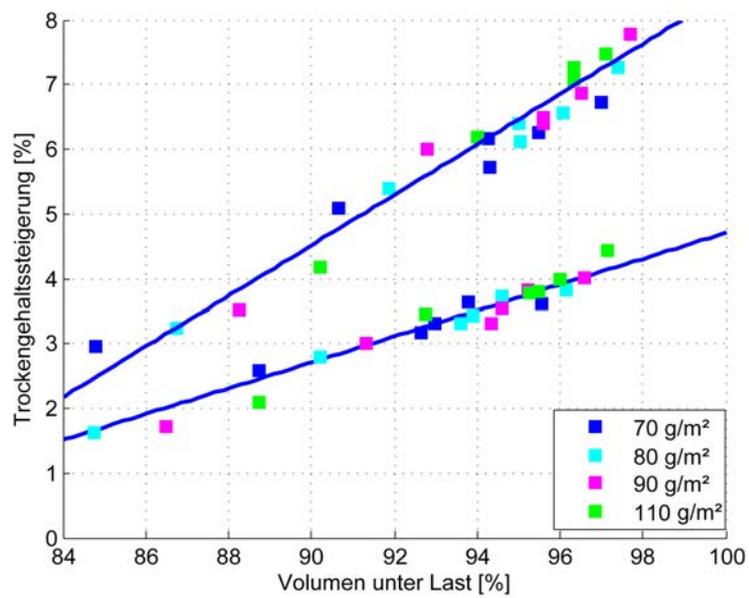


Abbildung 4.5.: Vergleich der Ergebnisse des MTS-Pressensimulators für 1 (unten) und 2 MPa Pressdrücke bei unterschiedlichen Grammaturnen. Es zeigt sich keine systematische Abweichung eines bestimmten Flächengewichts von der Regressionsgeraden.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zur Unterstützung bei der zukünftigen Auswahl von Pressfilzen bei Mondi Frantschach wurde eine Methode entwickelt, um das Kontaktverhalten zwischen der nassen Papierbahn und einem Pressfilz unter Last zu ermitteln. Entscheidend für die Ermittlung von realistischen Kontaktanteilen ist die Probengröße, da die in Pressfilzen verwendeten Grundgewebe eine Struktur von 0.5-1 mm haben. Die Probengröße sollte also deutlich über diesem Wert liegen, da ansonsten der Einfluss des Grundgewebes das Ergebnis verfälschen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kontaktfläche jeweils für eine Fläche von 40x40 mm² ermittelt.

Sechs verschiedene Filzmuster wurden bei zwei Belastungen (1 und 2 MPa) auf eine Wachsfolie gepresst und der entstehende Abdruck mit Silikon abgegossen. Das entstandene Silikonmodell eines Pressfilzes unter Last wurde vermessen und somit eine 2D-Struktur der Filze erhalten. Mit Hilfe von morphologischen Operationen, i.e. der Rolling-Ball-Methode, kann eine virtuelle Papieroberfläche berechnet werden. Die Kontaktstellen zwischen Pressfilz und Papier sind für die Übertragung der Kraft verantwortlich und somit von entscheidender Bedeutung für die Entwässerung in einer Presse. Aus den belasteten Stellen an den Kontaktflächen zwischen Papier und Filz lassen sich die Regionen des Papiers bestimmen, welche unter Last stehen (Volumen unter Last) berechnen. Hierfür geht man von einer Verteilung der Last in Dickenrichtung von 45° aus.

Es zeigte sich, dass der Kontaktanteil von Pressfilzen maßgeblich vom Faserdurchmesser an der Oberfläche abhängt. Feine Vliesfasern in der Deckschicht des Filzes führen zu einem besseren Kontaktverhalten. Dieses Phänomen wurde u.a. auch in [24] und [33] beschrieben. Aus den Ergebnissen wurde jedoch auch deutlich, dass die Filzfasern an der Oberfläche das Kontaktverhalten nicht alleine beschreiben können. Bei gleichem Faserdurchmesser an der Oberfläche zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen Filzen mit verschiedenen Grundgeweben. Ist die verwendete Basis gröber, bzw. nicht auf gleichmäßige Druckverteilung hin optimiert, wie bei älteren Grundgewebearten, können darüber liegende Vliesfaserschichten dies nicht kompensieren. Es ist daher auch die Wahl des Grundgewebes für die Kraftübertragung von signifikanter Bedeutung.

Ein weiterer Einflussfaktor kann in der Schichtung der Pressfilze liegen. Filze bestehen im Allgemeinen auf der Papierseite aus zwei Deckschichten über dem Grundgewebe. Ist bei

zwei Filzen die obere Lage gleich gewählt hinsichtlich Vliesfaserdurchmesser und Menge, kann auch die Schicht direkt über dem Grundgewebe, die sogenannte Zwischenschicht, den Kontaktanteil beeinflussen. Wird diese Zwischenschicht z.B. dünner gewählt, ist die Abdeckung des Grundgewebes schlechter und der Einfluss der groben Basis kommt stärker zum Tragen, was in ungleichmäßigerer Druckverteilung und damit niedrigerer Kontaktfläche resultieren kann.

Für die Kontaktfläche, also die Regionen des Pressfilzes welche unter Belastung tatsächlich Kraft übertragen, wurden Werte zwischen 12 % (gröbster Filz) und 43 % (feinster Filz) ermittelt. Im Umkehrschluss lässt sich aussagen, dass selbst bei den feinsten Filzen am Markt weniger als die Hälfte der vorhandenen Fläche zur Kraftübertragung genutzt werden kann. Die erhaltenen Werte decken sich gut mit Literaturwerten, in [19] werden Werte von 25-33% angegeben, wobei hier keine extrem feinen bzw. groben Filze untersucht wurden. [21] ermittelte einen Kontaktanteil von rund 30 % für Fasern mit einer Faserstärke von 7,11 und 17 dtex.

Zur Korrelation mit den erhaltenen Kontaktparametern wurden Laborentwässerungsversuche mit den sechs Filzmustern bei den gleichen Belastungen (1, 2 MPa) bei vier Grammaturen (70, 80, 90, 110 g/m^2) gefahren. Die Trockengehaltssteigerung im simulierten Pressnip ist bei Filzen mit höherem Kontaktanteil größer. Selbst bei der relativ hohen Grammatatur von 110 g/m^2 entwässert der feinste Filze mit dem höchsten Kontaktanteil bei beiden Belastungen am besten. Es ist davon auszugehen, dass noch feinere Filze mit höheren Kontaktanteilen zu einer weiteren Entwässerungssteigerung führen können¹. Dieses Potential ist bei weniger Wasser im Papier sicherlich größer einzuschätzen.

VOMHOFF [23] berichtet ebenfalls von höheren Trockengehalten bei feineren Filzen – seine Experimente zeigten aber ein Übergangsflächengewicht, bei der gröbere Filze gleich entwässern und darüber hinaus sogar besser. Diese Übergangsgrammatatur wird bei Holzstoff mit 70 g/m^2 und für einen gebleichten Mix aus Lang- und Kurzfasern mit 100 g/m^2 angegeben. Aus diesen Ergebnissen ist erkennbar, dass eine Optimierung des Filzdesigns mit dem optimalen Kontaktverhalten immer nur für einen bestimmten Stoff erfolgen kann. Im Falle des ungebleichten Sulfatzellstoffes von Mondi Frantschach zeigte sich selbst bei 110 g/m^2 noch keine Verschlechterung der Entwässerung. Auch der feinste Filz zeigt zwischen 90 und 110 g/m^2 einen Anstieg in der Trockengehaltssteigerung. Wie bereits erwähnt stehen bei diesem Filz weniger als 50 % der Papieroberfläche in Kontakt, das heißt, dass mehr als die Hälfte unbelastet ist und somit frei verfügbar ist für den Abtransport des austretenden Wassers.

Im Gegensatz zur Korrelation zwischen Kontaktfläche und Trockengehaltssteigerung,

¹In persönlicher Kommunikation berichtete Hannes Vomhoff von Pressenversuchen, in denen statt Pressfilzen mit Wasser gesättigte Löschblätter eingesetzt wurden. Löschblätter sorgen für einen höchst möglichen Kontakt mit dem Papier und verteilen die Belastung extrem gleichmäßig. Die Versuchspunkte mit den Löschblättern zeigten die signifikant höchste Entwässerung.

zeigt die Gegenüberstellung von Papiervolumen unter Last während des Pressvorganges und der Trockengehaltssteigerung in den Press-Laborversuchen einen starken linearen Zusammenhang. Alle Grammaturen und Filze lassen sich jeweils für eine Belastung mit einer guten Genauigkeit voraussagen – es werden weder gewisse Grammaturen, noch einzelne Filzmuster systematisch über- bzw. unterschätzt. Das Volumen unter Last eignet sich demnach als guter Schätzer für das Entwässerungspotential von Pressfilzen bei der PM8 bei Mondi Frantschach und kann zu einer Beurteilung von potentiellen Pressfilzen herangezogen werden.

In Ergänzung zu den bisherigen Untersuchungen wäre es empfehlenswert, Entwässerungsversuche bei noch höheren Grammaturen und niedrigeren Trockengehalten durchzuführen. Es ist zu erwarten, dass wie bei [23] beschrieben, auch für den ungebleichten Langfasersulfat-Zellstoff eine Übergangsgammatur existiert, bei der sich der Trend umkehrt und Filze mit niedrigerem Kontaktanteil bessere Entwässerungsleistung zeigen. Prinzipiell ist der Zusammenhang zwischen dem Volumen unter Last und der Entwässerungsleistung nicht gleichzusetzen mit dem Verhalten über dem Kontaktanteil, da sich bei gleichem Kontaktanteil unterschiedliche Volumen unter Last ergeben können. In der Theorie sind die Bereiche unter Last größer, wenn viele kleine Kontaktstellen vorherrschen, als bei wenigen großen. Ein idealer Filz würde demnach aus sehr vielen kleinen Kontaktstellen mit einer moderaten Gesamtkontaktfläche bestehen. Dadurch wäre das Volumen unter Last hoch und trotzdem genügend freie Querschnittfläche vorhanden, um den Abtransport des Wassers zu ermöglichen. Praktisch verlaufen jedoch die Größe der einzelnen Kontaktstellen und der gesamte Kontaktanteil parallel, so führen z.B. gröbere Filze zu niedrigerem Kontaktanteil und größeren Kontaktstellen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das Volumen unter Last ebenso eine Übergangsgammatur zeigen wird, wie der Kontaktanteil.

Teil II.
Trocknung

6. Grundlagen der Papiertrocknung

In der Siebpartie und der anschließenden Pressenpartie wird ein Großteil des Wassers mechanisch entfernt und Trockengehalte nach der Pressenpartie von rund 35-55 % erreicht. Obwohl in der Trockenpartie nur rund 1-1.5 kg Wasser pro kg Fasermaterial entfernt wird, ist es der energieintensivste Prozess in der Papierherstellung.

Die Trocknung erfolgt nach den Gesetzen der Wärmeübertragung und des Stoffaustausches, auf welche im Folgenden eingegangen wird.

6.1. Wärmeübertragung

Das Ausbringen der Feuchtigkeit basiert auf der Überführung in den dampfförmigen Zustand und dem darauffolgenden Abtransport des Dampfes.

Voraussetzung für eine Aggregatzustandsänderung ist die Bereitstellung der notwendigen Wärme am Ort der Verdampfung/Verdunstung. Hier lässt sich zwischen *Konvektionstrocknung*, *Strahlungstrocknung* und *Kontaktstrocknung* (*Wärmeleitung/Konduktion*) unterscheiden.

6.1.1. Wärmeleitung

Der folgende Abschnitt orientiert sich an [34] und gibt eine Einleitung in die Wärmeleitung bei ruhenden Stoffen.

Wärmeleitung ist als molekularer Wärmetransport in festen, flüssigen und gasförmigen Medien definiert. Die Ursache sind Temperaturdifferenzen, welche durch unterschiedliche kinetische Energien der Moleküle verursacht werden. Sobald in einem Stoff ein Temperaturgradient auftritt, kommt es zu Wärmeleitung.

Bei Aufrechterhalten eines konstanten Wärmestroms spricht man von stationärer Wärmeleitung, andernfalls von instationärer Wärmeleitung. Im Falle instationärer Wärme-

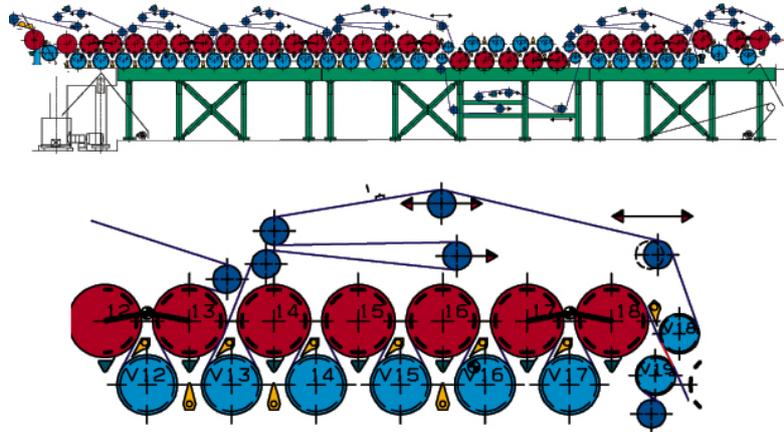


Abbildung 6.1.: Die Papierbahn wird über eine Vielzahl von Trockenzylindern geführt. Die Wärmeübertragung auf den mit Dampf beheizten Zylindern erfolgt mittels Wärmeleitung. [35].

leitung erwärmt sich ein Körper bzw. kühlt ab. Demnach sind die lokalen Temperaturen eine Funktion der Zeit.

Das *Gesetz von Fourier* beschreibt die *Wärmestromdichte* \dot{q} , i.e. die Wärmemenge, welche bei der stationären Wärmeleitung durch eine Wand mit der Stärke x_W in einem Körper durch eine Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ übertragen wird:

$$\dot{q} = -\frac{\lambda}{x_W} (T_2 - T_1) \quad (6.1)$$

Wärmeleitung in der industriellen Papiertrocknung

Ein überwiegender Teil der Trocknung bei industriellen Papiermaschinen erfolgt seit dem 19. Jahrhundert durch eine Reihe von Trockenzylindern (vergleiche Abbildung 6.1). Auf diesen dampfbeheizten Zylindern steht die Papierbahn in Kontakt mit der Oberfläche und die Energie wird durch Wärmeleitung eingebracht.

6.1.2. Konvektion

Als Konvektion bezeichnet man nach [36] den massegebundenen Transport von Impuls und Energie in strömenden Fluiden. Konvektion unterteilt sich in *erzwungene Konvektion* durch äußere Druckunterschiede, sowie *freie Konvektion*, welche aufgrund unterschiedlicher Fluidtemperaturen und dem damit verbundenen Dichtegradienten entsteht.

Die erzwungene Konvektion ist die am häufigsten verwendete Wärmeübergangsart in technischen Anwendungen. Zur Aufrechterhaltung der Strömung wird eine Druckdifferenz benötigt, die z. B. durch Ventilatoren (gasförmige Fluide) aufgebracht werden kann.

Die Wärmestromdichte \dot{q} eines strömenden Fluids und seiner Umgebung (z. B. einer Wand) lässt sich mit der Differenz der Fluidtemperatur T_F und der Wandtemperatur T_W bzw. dem Wärmeübergangskoeffizienten α berechnen:

$$\dot{q} = -\alpha(T_F - T_W) \quad (6.2)$$

Konvektion in der industriellen Papiertrocknung

Als Konvektionstrockner werden in der Papierindustrie vorwiegend sogenannte Prallstrahlrockner verwendet, die heiße Luft ($T > 160$ °C) mit hoher Geschwindigkeit auf die Papierbahn blasen und somit für den Wärmeübergang sorgen. Der Luftstrom sorgt gleichzeitig auch für einen Abtransport der feuchten Luft. Verwendungszweck der Prallstrahlrockner ist z.B. dort, wo eine Kontaktrocknung nicht möglich wäre (Strichrocknung), zur Wärmeübertragung bei gleichzeitigem Transport der Bahn (Airturn), oder um bestimmte technologische Eigenschaften zu erzielen. Bei Sackpapieren wird Prallstrahlrocknung in Bereichen mit sehr geringer Bahnspannung eingesetzt um möglichst hohen Schrumpf zu erzielen, der die Dehnung des Papiers und somit die mechanischen Festigkeiten erhöht.

6.1.3. Strahlung

Wärmestrahlung ist in [37] definiert als nicht stoffgebundener Energietransport durch elektromagnetische Schwingungen (Wellen), der auch im Vakuum möglich ist. Thermische Strahlung findet zwischen allen Körperoberflächen statt und ist für das menschliche Auge weitgehend unsichtbar. Unter Zuhilfenahme von Detektoren (Thermografie) ist es jedoch möglich langwellige Wärmestrahlung im IR Bereich sichtbar zu machen.

Der zwischen zwei Körpern auftretende Strahlungswärmestrom lässt sich mit dem Stefan-Boltzmann'schen Strahlungsgesetz berechnen, die Wärmestromdichte ergibt sich aus der Differenz der vierten Potenz der Temperaturen, dem Emissionsgrad ϵ und der Stefan-Boltzmann-Konstante σ :

$$\dot{q} = \sigma \epsilon (T_1^4 - T_2^4) \quad (6.3)$$

Im Unterschied zu den in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2 beschriebenen Wärmeübertragungsmechanismen geht die Temperatur beim Stefan-Boltzmann Gesetz in der vierten Potenz ein. Daraus resultiert ein nicht linearer Zusammenhang zwischen den Temperaturen und der Wärmestromdichte. In der Praxis ist die Strahlungswärme daher nur bei hohen Temperaturdifferenzen zu berücksichtigen. Der Emissionsgrad ϵ eines Körpers ist materialabhängig und liegt zwischen 0 (perfekter Spiegel) und 1 (idealer schwarzer Körper).

Strahlungstrockner in der industriellen Papiertrocknung

Infrarottrockner werden in der Papierindustrie vorwiegend zur Trocknung von Streichfarben eingesetzt, oder überall dort, wo kontaktlose Trocknung notwendig ist. Betrieben werden Infrarottrockner entweder mit Gas (niedrigere Temperaturen), oder elektrisch (höhere Temperaturen).

Die maximalen Temperaturen bei Gas-Infrarotstrahlern ergeben sich durch die Verbrennungstemperaturen von Erdgas. Es können somit rund 1100 °C erreicht werden, der Wirkungsgrad entspricht dabei knapp 50 %, d.h. rund die Hälfte der Verbrennungswärme kann in Strahlung umgesetzt werden.

6.2. Trocknungsgeschwindigkeit

Abschnitt 6.2 orientiert sich an [38], [39], [40] und [41].

Der Trocknungsvorgang lässt sich mit Hilfe von *Trocknungsverlaufskurven* darstellen. In diesen Kurven wird die *Trocknungsgeschwindigkeit* bzw. *Trocknungsrate* $\dot{g} = \Delta m / (\Delta t A)$ – i. e. die Verdampfung pro Fläche A und Zeit t – über der Feuchte z dargestellt. Die Einheit beträgt $kg/(m^2s)$.

Üblicherweise wird die mittlere Trocknungsrate g_{12} berechnet, welche einen Mittelwert der Trocknungsgeschwindigkeit zwischen zwei Zeitpunkten t_1 und t_2 mit den Massen m_1 und m_2 darstellt:

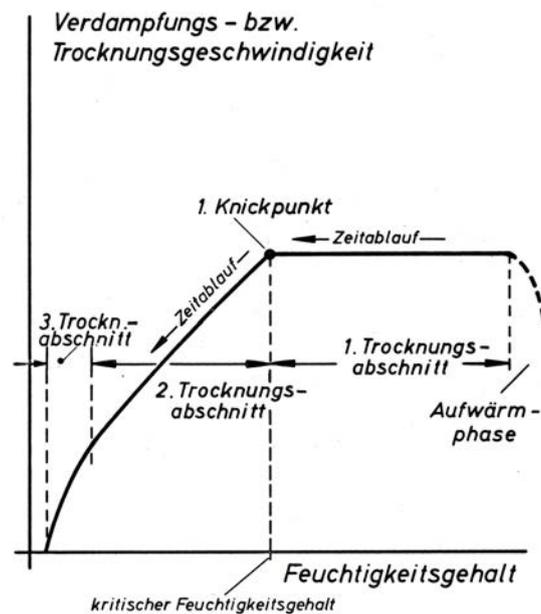


Abbildung 6.2.: Charakteristischer Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit über dem Feuchtegehalt [40].

$$g_{12} = \frac{m_1 - m_2}{A(t_2 - t_1)} \quad (6.4)$$

An einem beliebigen Punkt der Trocknung besteht die momentane Masse m_p einer Papierprobe aus der Masse der Trockensubstanz m_t und dem verbliebenen Wasser m_w . Unter Kenntnis der momentanen Probenmasse und der Trockenmasse lässt sich die Papierfeuchte z [g/g] bestimmen:

$$z = \frac{m_p - m_t}{m_t} = \frac{m_w}{m_t} \quad (6.5)$$

In Abbildung 6.2 ist ein idealisierter Trocknungsverlauf dargestellt. Voraussetzung für die idealisierte Betrachtung sind konstante Trocknungsbedingungen über den kompletten Betrachtungszeitraum. Dies wird annäherungsweise erreicht, wenn man während des Trocknungsvorgangs die Temperatur, die Geschwindigkeit und die Feuchtigkeit der umgebenden Luft nicht ändert, sowie die zugeführte Menge an Frischluft groß gegenüber der abgegebenen Gutsfeuchte ist.

Der Trocknungsverlauf lässt sich in vier charakteristische Phasen gliedern, die *Aufwärmphase*, sowie den *ersten*, *zweiten* und *dritten Trocknungsabschnitt*, dargestellt in Abbildung 6.2.

6.2.1. Aufwärmphase

Die *Aufwärmphase* ist meist kurz bezogen auf den kompletten Trocknungsprozess, hier wird das Gut auf die Arbeitstemperatur erwärmt und geringfügig Wasser verdunstet. In diesem Bereich steigt die Trocknungsgeschwindigkeit stark an und geht in eine Phase mit konstanter Trocknungsrate über, den ersten Trocknungsabschnitt. In der Papiertrocknung kann die Aufwärmphase relativ kurz sein, wenn bereits die ersten Zylinder einer Trockenpartie voll geheizt werden, oder relativ lange, wenn aus qualitativen Gründen (Verhindern von Kleben) ein langsamer Temperaturanstieg bevorzugt wird.

6.2.2. Erster Trocknungsabschnitt

Die konstante Verdunstung ist auf eine vollkommene Feuchtigkeitsbedeckung der Oberfläche zurückzuführen, d. h. die Feststoffmasse hat keinen Einfluss auf die Trocknungsgeschwindigkeit, da die Feuchtigkeit so schnell an die Oberfläche gelangt, dass sich der obenliegende Wasserfilm ständig erneuert. Der erste Trocknungsabschnitt endet, sobald die Saugkraft der Kapillaren weniger Feuchtigkeitsmenge aus dem Inneren zuliefert, als an der Oberfläche unter den momentanen Luftbedingungen verdunstet.

Die Trocknungsrate im ersten Trocknungsabschnitt lässt sich bei vollständig benetzter Oberfläche und Annahme konstanter Temperaturen über der Dicke berechnen [38]

$$\dot{g} = \frac{\beta}{R_D \cdot T} \cdot (p_{d,S} - p_{d,L}) \quad (6.6)$$

Die treibende Kraft der Trocknung ist demnach die Druckdifferenz zwischen dem Dampfdruck an der Papieroberfläche und dem Dampfdruck der Feuchtigkeit in der Luft $p_{d,L}$. Der Dampfdruck der Papieroberfläche entspricht dem Sättigungsdampfdruck des Wassers p_d^S bei der Temperatur des Papiers T_P . Dieser Druck wächst exponentiell mit steigender Papiertemperatur und überwiegt den Temperaturterm im Nenner von Gleichung 6.6, der nur linear eingeht, folglich steigt die Trocknungsrate mit erhöhter Temperatur an.

6.2.3. Zweiter Trocknungsabschnitt

Der Beginn des *zweiten Trocknungsabschnitts* ist durch einen Knick in der Trocknungsverlaufskurve gekennzeichnet. Aus dem Papiervolumen kann nicht mehr genügend Feuchtigkeit an die Oberfläche transportiert werden und die Trocknungsgeschwindigkeit beginnt abzunehmen. Grund hierfür ist, dass die Verdunstung im Inneren des Papiers stattfindet und nicht mehr an der Oberfläche. Der entstehende Dampf muss nun erst durch bereits trockenere Schichten diffundieren, womit die Trocknungsrate verringert wird.

Die Berechnung der Trocknungsgeschwindigkeit \dot{g} im zweiten Trocknungsabschnitt ist abhängig davon, wie weit der Trocknungsspiegel s_T in das Gutsinnere vorgedrungen ist und somit von der Länge der Diffusionswege. \dot{g} nimmt also mit dem Trocknungsverlauf immer weiter ab, siehe Abbildung 6.2.

Die Berechnung erfolgt nach [38]:

$$\dot{g} = \frac{1}{R_D \cdot T} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{\mu s_T}{D}} \cdot (p_d^S - p_{d,L}) \quad (6.7)$$

Die Berechnungen der Trocknungsgeschwindigkeiten im ersten und zweiten Trocknungsabschnitt basieren beide auf der Dampfdruckdifferenz als treibende Kraft. Im Gegensatz zu Gleichung 6.6 nimmt jedoch die *Diffusion* (über *Diffusionskoeffizient* D und *Diffusionswiderstandsfaktor* μ) und die Lage des Trocknungsspiegels s_T erheblichen Einfluss. Je weiter der Trocknungsspiegel ins Innere der Papierbahn wandert, desto geringer wird die Trocknungsgeschwindigkeit. Der Diffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Beweglichkeit von Wassermolekülen in der Luft – je höher diese Beweglichkeit ist, i. e. je höher D ist, desto größer wird die Trocknungsgeschwindigkeit. Der Diffusionswiderstand ist ein materialspezifischer dimensionsloser Kennwert und gibt an, um welchen Faktor die Papierbahn weniger Diffusion von Wasserdampf zulässt, als eine gleich dicke Luftschicht.

6.2.4. Dritter Trocknungsabschnitt

Hygroskopische, kapillarporöse Güter weisen gegenüber nicht hygroskopischen Gütern einen zweiten Knickpunkt auf, der den Übergang zum *dritten Trocknungsabschnitt* kennzeichnet. Der Knickpunkt tritt auf, sobald im gesamten Papier die maximale hygroskopische Feuchtigkeit (entspricht der Gleichgewichtsfeuchte bei der relativen Luftfeuchtigkeit $\phi = 100\%$) erreicht. Ab hier beginnt die Adhäsion an die Fasern zu wirken. Aufgrund der Hygroskopizität und der damit verbundenen immer stärker werdenden Absenkung des

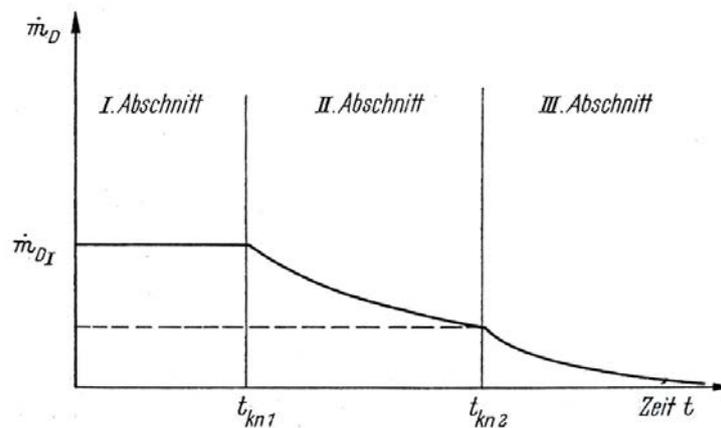


Abbildung 6.3.: Trocknungsgeschwindigkeit eines hygroskopischen Gutes über der Zeit [38]. t_{kn1} und t_{kn2} entsprechen den Zeitpunkten des ersten bzw. zweiten Knickpunkts, i.e. den Übergängen von 1. auf 2. bzw. 2. auf 3. Trockenabschnitt.

Dampfdruckes an der Verdunstungsfläche sinkt die Trocknungsgeschwindigkeit im weiteren Trocknungsverlauf asymptotisch auf den Wert Null. Die Feuchte in diesem Punkt entspricht der Gleichgewichtsfeuchte, eine vollkommene Trocknung wäre theoretisch bei absolut trockener Umgebungsluft möglich. In Abbildung 6.3 ist ein typischer Trocknungsverlauf eines hygroskopischen Gutes über der Zeit dargestellt.

6.3. Trocknungsenergie

6.3.1. Einleitung

Der Abfall der Trocknungsgeschwindigkeit im zweiten und dritten Trockenabschnitt führt zusätzlich auch zu einer Erhöhung der benötigten Trocknungsenergie, wie Abbildung 6.4 zeigt. Zu Beginn der Papiertrocknung, i.e. solange nur freies, ungebundenes Wasser verdunstet, gleicht die Trocknungsenergie der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser (2308.05 kJ/kg bei 80 °C [42]). Ab einem Trockengehalt von rund 75 % ist das verbleibende Wasser durch Kapillarkräfte und Oberflächenadsorption gebunden. Die Energie zum Überwinden dieser Bindungskräfte wird als Sorptionsenthalpie bezeichnet und entspricht der Differenz der Trocknungsenergie des Faserstoffes und der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser.

Abbildung 6.4 zeigt den klassischen Verlauf der Trocknungsenergie eines Faserstoffes über der Gleichgewichtsfeuchte. Die blaue Linie zeigt die Trocknungsenergie, i.e. die Summe der differentiellen Sorptionsenthalpie h_S und der Verdampfungsenthalpie. Das

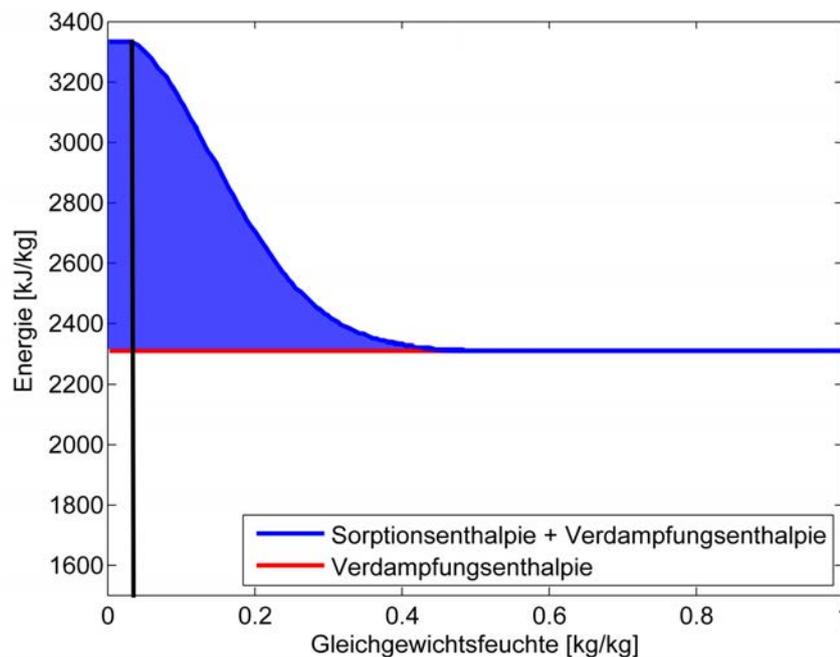


Abbildung 6.4.: Die rote Linie entspricht der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser bei 80°C. Die Trocknungsenergie von Faserstoffen (blaue Linie) setzt sich zusammen aus der differentiellen Sorptionsenthalpie und der Verdampfungsenthalpie reinen Wassers. Die blau schattierte Fläche ergibt die integrale Sorptionsenthalpie.

Maximum der Trocknungsenergie ergibt sich in diesem Fall bei einer Feuchte von rund 0.05 g/g bei rund 3350 kJ/kg. Durch Subtraktion der Verdampfungsenthalpie lässt sich für jede Gleichgewichtsfeuchte (equilibrium moisture content, EMC) die differentielle Sorptionsenthalpie bestimmen, in diesem Punkt also rund 1050 kJ/kg. Die schattierte blaue Fläche wird als integrale Sorptionsenthalpie bezeichnet und ist definiert als jene Energie, die zusätzlich zur Verdampfungsenthalpie des Wassers benötigt wird um von $EMC = \infty$ bis $EMC = 0$ zu trocknen. Die Einheit der integralen Sorptionsenthalpie ist kJ/kg Faserstoff!

6.3.2. Mathematische Beschreibung der Sorptionsenthalpie

Befindet sich ein ein Gefäß mit Wasser oder eine nasse Papierprobe in einem abgeschlossenen Raum mit ihrem eigenen Dampf im Gleichgewicht, liegt ein nur von der Temperatur abhängiger Dampfdruck an. Dieser Dampfdruck nennt sich *Sättigungsdampfdruck* p_a^S .

Sinkt jedoch die Feuchtigkeit einer Papierprobe im Rahmen des Trocknungsprozesses unter einen gewissen Schwellenwert, entspricht der Dampfdruck nicht mehr dem maxi-

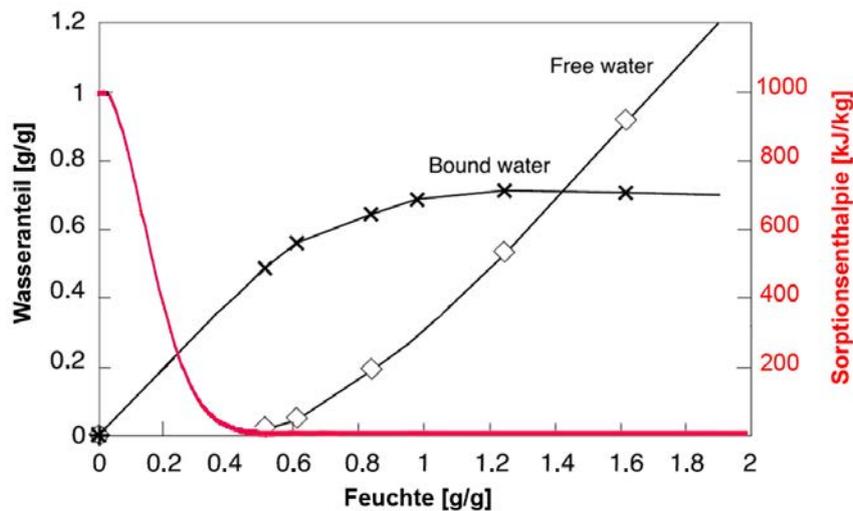


Abbildung 6.5.: Sobald nur noch gebundenes Wasser vorhanden ist, beginnt die Sorptionenthalpie zu steigen. Modifiziert übernommen von [43].

mal möglichen Sättigungsdampfdruck, sondern sinkt ab. Grund für diese Absenkung sind Kräfte, die eine Bindung der flüssigen Phase an die Faserbestandteile erzeugen. Als Beispiel hierfür können u. a. Kapillarkräfte genannt werden. Diese Kräfte üben einen Druck p_W auf das an die Faser gebundene Wasser aus. Der Dampfdruck über der Probe ist demnach von Kräften, die auf die Flüssigkeit, i. e. das gebundene Wasser, wirken abhängig.

[43] unterscheidet zwischen freiem und gebundenem Wasser (siehe Abbildung 6.5), wobei die Art der Bindung des Wassers nicht von Bedeutung ist. Freies Wasser lässt sich wie reines Wasser verdampfen, das gebundene Wasser führt, wie bereits erklärt, zu einer Erhöhung der Trocknungsenergie (Sorptionenthalpie beginnt zu steigen).

Ziel des folgenden Abschnittes ist es herzuleiten, wie sich eine Änderung der äußeren Kräfte auf das Wasser während der Trocknung – i. e. eine Änderung des Druckes p_W unter dem die Feuchtigkeit steht – auf den Dampfdruck p_D auswirkt.

Die Herleitung bedient sich der Bedingung, dass im Falle von Gleichgewicht die spezifischen *freien Enthalpien* bzw. *Gibb'schen Energien* g_D (Dampfphase) und g_W (Wasser) einander gleich sind:

$$g_D = g_W \quad (6.8)$$

g	freie Enthalpie [J/kg]
h	Enthalpie [J/kg]
u	Innere Energie [J/kg]
p	Druck [Pa]
s	Entropie [J//kgK]
T	Temperatur [K]
v	Volumen [m ³ /kg]

Durch Einsetzen der Definition der freien Enthalpie ($g = h + Ts$) bzw. der Enthalpie ($h = u + pv$) folgt:

$$h_D - T_D s_D = h_W - T_W s_W \quad (6.9)$$

$$u_D + p_D v_D - T_D s_D = u_W + p_W v_W - T_W s_W \quad (6.10)$$

Da im Gleichgewichtszustand auch die Änderungen der freien Enthalpien ($dg_D = dg_W$) ident sein müssen, lässt sich Gleichung 6.10 auch differentiell ansetzen:

$$\begin{aligned} du_D + p_D dv_D + v_D dp_D - T_D ds_D - s_D dT_D = \\ du_W + p_W dv_W + v_W dp_W - T_W ds_W - s_W dT_W \end{aligned} \quad (6.11)$$

mit $du = Tds - pdv$ folgt:

$$\begin{aligned} T_D ds_D - p_D dv_D + p_D dv_D + v_D dp_D - T_D ds_D - s_D dT_D = \\ T_W ds_W - p_W dv_W + p_W dv_W + v_W dp_W - T_W ds_W - s_W dT_W \end{aligned} \quad (6.12)$$

Unter Annahme isothermer Bedingungen ($dT = 0$) ergibt sich somit die Gleichgewichtsbedingung:

$$v_D dp_D = v_W dp_W \quad (6.13)$$

Geht man davon aus, dass der Wasserdampf dem universellen Gasgesetz ($pv = RT$) genügt, lässt sich für das spezifische Volumen der Gasphase schreiben:

$$v_D = \frac{R_D T}{p_D} \quad (6.14)$$

Eingesetzt in Gleichung 6.13 folgt:

$$\frac{R_D T}{p_D} dp_D = v_W dp_W \quad (6.15)$$

mit $\frac{dp_D}{p_D} = d \ln p_D$ ergibt sich schlussendlich:

$$d \ln p_D = \frac{v_W dp_W}{R_D T} \quad (6.16)$$

Eine Änderung dp_W führt zu einer Änderung des Dampfdruckes dp_D . Integriert man von 0 bis p_W ergibt das einen Anstieg des Druckes auf die Flüssigkeit in der Höhe von p_W . Gleichzeitig sinkt der Dampfdruck von p_D^S auf p_D . Integrieren der differentielle Größen von 6.16 zwischen p_D^S und p_D bzw. 0 und p_W ergibt damit eine Änderung der Dampfdrücke von p_D^S zu p_D in Folge des Druckes p_W auf die Flüssigkeit.

$$\int_{p_D^S}^{p_D} d \ln p_D = \int_0^{p_W} \frac{v_W}{R_D T} dp_W \quad (6.17)$$

$$\ln p_D - \ln p_D^S = \frac{v_W}{R_D T} p_W \quad (6.18)$$

$$\ln \frac{p_D}{p_D^S} = \frac{v_W}{R_D T} p_W \quad (6.19)$$

$$\frac{p_D}{p_D^S} = e^{\frac{v_W p_W}{R_D T}} \quad (6.20)$$

Nach Gleichung 6.20 fällt der Dampfdruck exponentiell mit steigenden äußeren Kräften p_W und sinkender Blatttemperatur. In Abbildung 6.6 ist dieser Verlauf bei einer konstanten Temperatur dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Dampfdruck bei Zugkräften (u. a. Kapillarkräften oder Adsorption) von rund 10 bar zu sinken beginnt und ab ca. 10000 bar gegen den Wert Null strebt.

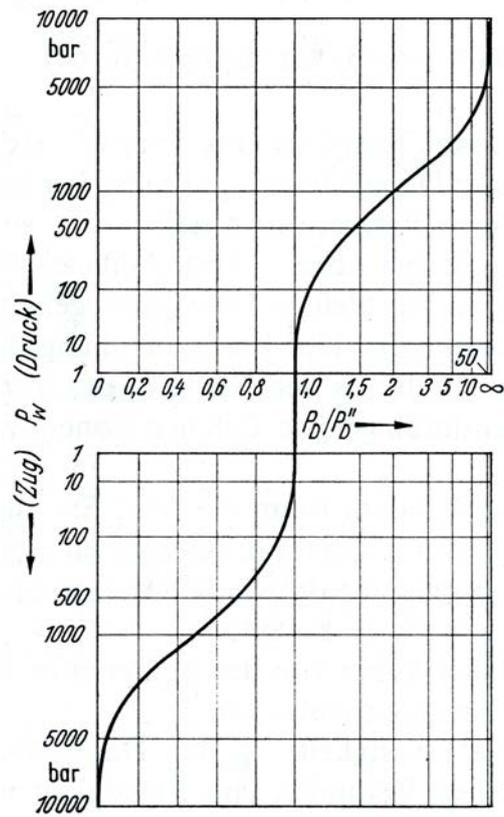


Abbildung 6.6.: Veränderung des Dampfdrucks p_D unter Einwirkung äußerer Kräfte [38]. p_D'' entspricht dem Sättigungsdampfdruck p_D^S .

Da jede Bindung von Wasser an die Faser zu Zugspannungen führt und dies mit einer Dampfdruckabsenkung einhergeht, lässt sich aus der Höhe der Dampfdruckabsenkung die Sorptionsenthalpie ableiten.

Durch Logarithmieren von Gleichung 6.20 erhält man:

$$\ln \frac{p_D}{p_D^S} = \frac{v_W p_W}{R_D T} \quad (6.21)$$

Aus der Ableitung nach der reziproken Temperatur unter Annahme, dass $v_W p_W$ temperaturunabhängig ist (i. e. der Flüssigkeitsgehalt z konstant ist) folgt:

$$\left[\frac{d \ln \frac{p_D}{p_D^S}}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} = \frac{v_W p_W}{R_D} \quad (6.22)$$

Der Term $-p_W v_W$ lässt sich als Energie zur Überwindung der äußeren Kräfte p_W erklären und entspricht der Sorptionsenthalpie h_S . Das negative Vorzeichen ergibt sich dadurch, dass p_W Zugkräfte sind und der Konvention nach negativ sind. Somit ergibt sich mit $\phi = p_D/p_D^S$:

$$h_S = -v_W p_W = -R_D \left[\frac{d \ln \frac{p_D}{p_D^S}}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} = -R_D \left[\frac{d \ln \phi}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} \quad (6.23)$$

$$h_S = f(d\phi, d\frac{1}{T})_{z=const} \quad (6.24)$$

Die Sorptionsenthalpie ist nach Gleichung 6.23 eine Funktion der differentiellen Änderung der reziproken Temperatur $d1/T$ und der differentiellen Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit ϕ bei konstanter Blattfeuchte. Um die Gleichung auszuwerten ist es von Nöten, diese Parameter zu bestimmen. Realisieren lässt sich dies experimentell durch die Aufnahme sogenannter Sorptionsisothermen, siehe Abschnitt 6.3.3. In weiterer Folge werden Methoden gezeigt, wie man experimentelle Daten ermittelt und mittels geeigneter Modelle die Sorptionsenthalpie bestimmen kann. Zuvor werden im kommenden Abschnitt die Grundlagen zur Sorption bzw. Sorptionsisothermen erläutert.

6.3.3. Adsorption

Als *Adsorption* wird allgemein das exotherme Anlagern von Atomen, Ionen oder Molekülen aus einer Gas- bzw. Flüssigphase bezeichnet [44]. Es lässt sich zwischen *physikalischer Adsorption* oder *Physisorption* und *chemischer Adsorption* oder *Chemisorption* unterscheiden. Der Umkehrvorgang, i. e. das Ablösen von angelagerten Molekülen, wird *Desorption* genannt und verläuft endotherm.

Physikalische Adsorption entsteht durch die Wirkung von Kräften zwischen der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) und den sich anlagernden Molekülen (Adsorptiv), i. e. alle molekularen Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindung, van der Waals Kräfte oder ionische Bindung. Als Beispiel für die physikalische Adsorption kann die Bindung von Wassermolekülen an die Papierstruktur genannt werden. Wie in Abschnitt 6.3.1 erklärt, führen diese Bindungskräfte zu einer Dampfdruckabsenkung des angelagerten Wassers.

Bei einigen Stoffen wird die Adsorption von chemischen Reaktionen begleitet. Jener Teil der Adsorption, welcher eine chemische Veränderung des Adsorbats und/oder des Adsorbens verursacht, wird als *chemische Adsorption* bezeichnet.

Die Unterscheidung zwischen chemischer und physikalischer Interaktion ist schwierig [45] – es gibt keine scharfe Trennung. Im Allgemeinen beinhaltet die chemische Adsorption eine höhere Bindungsenergie (40 - 400 kJ/mol [46]), dies kann jedoch nicht als Unterscheidungsmerkmal verwendet werden. Im Gegensatz zur physikalischen Adsorption ist die Chemisorption in den meisten Fällen irreversibel.

Die in Kapitel 6.3.1 beschriebene Bindung der Feuchtigkeit an die Trockensubstanz, welche eine Dampfdruckabsenkung bewirkt, lässt sich unter dem Sammelbegriff Adsorption zusammenfassen, denn es ist fast nie möglich, die Dampfdruckabsenkung spezifischen Bindungsphänomenen zuzuordnen.

Ein- und Mehrschichtadsorption

Als Einschichtadsorption wird jener Teil bezeichnet, in dem sich auf der Festkörperoberfläche eine einlagige Schicht von Adsorptivmolekülen bildet. Als Beispiel hierfür lässt sich die Chemisorption von Sauerstoff auf Aktivkohle nennen [47], die im Bereich der Einschichtadsorption bereits Sättigung zeigt und auch bei maximaler Beladung keine weiteren Schichten. Im Falle der Wasserdampfadsorption an Zellstofffasern übersteigt die maximal adsorbierbare Masse eindeutig die Anzahl der monomolekularen Schicht, wodurch weitere Schichten von Nöten sind. In diesem Fall spricht man von *Mehrschichtadsorption*.

Kapillarkondensation

Während der Adsorptionsphase verläuft bei einigen Stoffen parallel zur Mehrschichtadsorption ein Kondensationsprozess. Dieses Phänomen, welches bei kapillarporösen Stoffen (u. a. Papier) auftritt, nennt sich *Kapillarkondensation* und beschreibt die Kondensation von Molekülen aus der Gasphase an der Grenzfläche einer bereits mit Flüssigkeit gefüllten Kapillare. Die Kapillarkondensation tritt bei einer gewissen Porengröße, den sogenannten Mesoporen auf, die einen Durchmesser von 2-50 nm aufweisen. Ein Grund ist der negative Kapillardruck, der eine Dampfdruckabsenkung zur Folge hat. Der Kapillardruck p_K berechnet sich nach folgender Gleichung [48]:

$$p_K = -\frac{2\sigma_{gl}}{r_K} \cos \phi_B \quad (6.25)$$

Unter Annahme vollständiger Benetzbarkeit ($\cos \phi_B = 0$) folgt:

$$p_K = -\frac{2\sigma_{gl}}{r_K} \quad (6.26)$$

Die Dampfdruckabsenkung in Folge äußerer Kräfte wurde in Gleichung 6.20 hergeleitet. Setzt man nun p_K in die logarithmierte Variante dieser Gleichung (6.21) ein, ergibt sich die Dampfdruckabsenkung in Kapillaren (Gleichung von THOMSON-KELVIN):

$$\ln \frac{p_D}{p_D^S} = \frac{2\sigma_{gl}}{R_D T \rho_W r_K} \quad (6.27)$$

Abbildung 6.7 zeigt eine Pore, deren Öffnungsradius kleiner ist als der Porenradius. Zu Beginn (a) zeigt sich eine einlagige Belegung der Oberfläche bis es mit steigendem Partialdruck zur Ansammlung von Kondensat in der Kapillare kommt, die Dampfdruckabsenkung nimmt aufgrund des ansteigenden Flüssigkeitsspiegels und des damit abnehmenden Porenradius nach Gleichung 6.27 zu und erreicht an der engsten Stelle ein Maximum. Bei einer anschließenden Desorption (c) ist nun ein niedrigerer Partialdruck in der Gasphase notwendig, um die Moleküle wieder aus der Kapillare zu desorbieren (Flaschenhalseffekt). Zusätzlich ergibt sich bei der Desorption ein kleinerer Krümmungsradius bei gleicher Befüllung der Kapillare, wodurch sich der Dampfdruck zusätzlich absenkt.

Damit desorbiert die Flüssigkeit erst bei einer geringeren Luftfeuchtigkeit (Partialdruck) als sie adsorbiert ist. Die Sorptionsisothermen, siehe Abschnitt 6.3.4, verlaufen bei Adsorption und Desorption unterschiedlich und zeigen eine Hysterese.

6.3.4. Sorptionsisothermen

Die Adsorption lässt sich mit Hilfe von Sorptionsisothermen darstellen, welche experimentell ermittelt werden können. Bei jeder relativen Luftfeuchtigkeit stellt sich unter isothermen Bedingungen in einem abgeschlossenen Raum Gleichgewicht zwischen der Gutsfeuchte und der feuchten Luft ein. Bei dieser Gleichgewichtsfeuchte stellt sich ein thermodynamischer Stabilitätszustand ein, bei dem sich im Mittel ebenso viele Moleküle in das Gut hinein, wie umgekehrt heraus bewegen [50, 44]. Der Dampfdruck in der Substanz entspricht in diesem Zustand dem Partialdruck des Dampfes der umgebenden Luft.

Sorptionsisothermen erhält man experimentell durch Variieren der Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur und gravimetrischer Messung der jeweiligen Gleichgewichtsfeuchte. Wird so eine Messung bei hoher Luftfeuchtigkeit begonnen und dann schrittweise reduziert, spricht man korrekterweise von *Desorptionsisothermen*.

In Abbildung 6.8 wird ein typischer Adsorptions- bzw. Desorptionsverlauf gezeigt. Bei niedrigen Dampfdrücken und damit geringer relativer Luftfeuchtigkeit verläuft die Isotherme konkav zur Ordinate. In diesem Bereich findet die Besetzung der *monomolekularen Schicht* statt. Sobald die komplette Oberfläche mit Wassermolekülen belegt ist, geht der konkave Verlauf in einen linearen Abschnitt über, der die Adsorption weiterer Moleküle außerhalb der monomolekularen Schicht beschreibt. Dieser Teil nennt sich *Mehrschichtenadsorption* und wird überlagert von der Kapillarkondensation, welche sich durch die Hysterese zeigt. Ab dem *hygroskopischen Punkt* bei einer relativen Luftfeuchtigkeit $\phi = 1$ wirken keine Bindungskräfte mehr, das vorliegende Wasser ist ungebunden und wird als *freie Feuchte* bezeichnet.

Bei Sorptionsisothermen von Papierproben zeigen sich Unterschiede zwischen Adsorption und Desorption, der Grund für diese Hysterese wurde im Abschnitt 6.3.3 beschrieben und

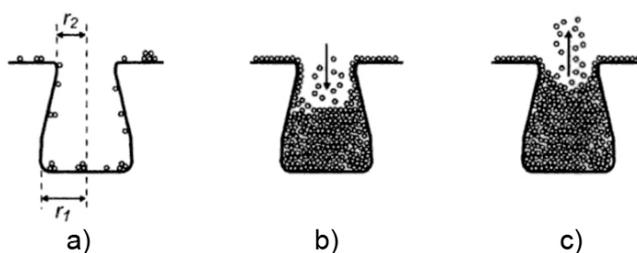


Abbildung 6.7.: a) zeigt die Adsorption von Molekülen an einer Kapillarwand, in b) erfolgt Kapillarkondensation. Der Kapillarmeniskus beim Desorptionsvorgang c) zeigt einen geringeren Krümmungsradius $r_2 < r_1$, wodurch der Dampfdruck an der Grenzfläche abgesenkt wird. [49]

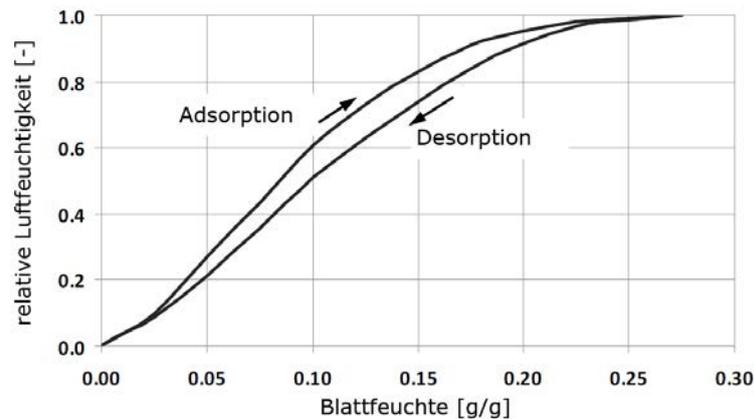


Abbildung 6.8.: Papierisotherme mit Adsorptions- und Desorptionsast. In einem gewissen Feuchtebereich zeigt die Desorption höhere Beladungen. Dieses Phänomen wird Hysterese genannt und entsteht durch die Kapillarkondensation.

wird u.a. in [51, 52, 53, 54] ausführlicher behandelt.

Klassifikation von Sorptionsisothermen

Die IUPAC [45] (International Union of Pure and Applied Chemistry) unterscheidet sechs verschiedene Isothermentypen (dargestellt in Abbildung 6.3.4), die Einschicht- oder Mehrschichtadsorption bzw. auch Kapillarkondensation zeigen. Welchem Typ ein Stoffsystem angehört ist großteils abhängig von der Natur des Adsorbens [41].

- *Typ I-Isothermen* finden Verwendung bei mikroporösen Substanzen mit relativ kleiner äußerer Oberfläche (z. B. Aktivkohle). Ab einem gewissen Druck sind die Mikroporen gefüllt und auf der Oberfläche hat sich eine Monolage gebildet, eine weitere Erhöhung bringt keine weitere Adsorption. Typ I-Isothermen lassen sich mit Hilfe der Langmuir Gleichung darstellen.
- *Typ II-Isothermen* bestehen im ersten Abschnitt aus Einschichtadsorption und gehen dann in einen linearen Teil (Mehrschichtadsorption) über. Charakteristisch für Typ II-Isothermen ist die S-Form. Die mathematische Beschreibung ist mittels der BET-Gleichung möglich.
- *Typ III-Isothermen* zeigen keine eindeutige Monolage und gleichen im oberen Druckbereich Typ II-Isothermen, eine mathematische Darstellung ist durch die Freundlich Gleichung möglich.

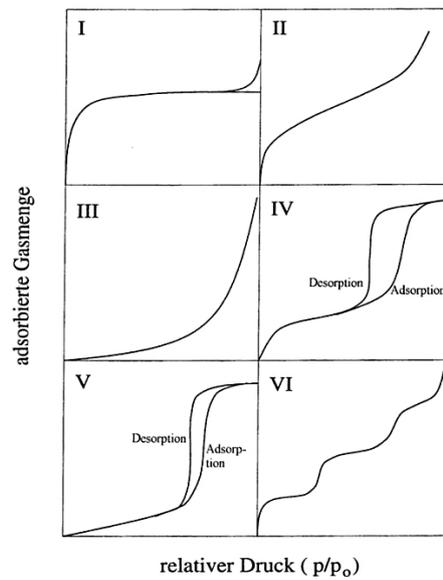


Abbildung 6.9.: Die IUPAC unterscheidet sechs Haupttypen von Sorptionsisothermen [55]. Papier und Zellstoffisothermen entsprechen prinzipiell Typ IV.

- *Typ IV-Isothermen* entsprechen prinzipiell Typ II, jedoch ist durch das Vorhandensein von Poren und der daraus folgenden Kapillarkondensation eine ausgeprägte Hysterese zwischen Adsorption und Desorption zu erkennen.
- *Typ V-Isothermen* entsprechen Typ III-Isothermen bei porösen Materialien. Wiederum ist eine deutliche Hysterese zu erkennen.
- *Typ VI-Isothermen* zeigen eine schrittweise verlaufende Mehrschichtadsorption.

Papierisothermen lassen sich grundsätzlich als Typ IV Isothermen einordnen. Wie sich in Abschnitt 7.1 und 7.2 zeigen wird, werden neben der BET-Gleichung weitere Modelle zur Beschreibung der Isothermen eingesetzt.

7. Berechnung der Sorptionsenthalpie aus Sorptionsisothermen

In Abschnitt 6.3.2 wurde die Gleichung zur Berechnung der Sorptionsenthalpie von Faserstoffen hergeleitet:

$$h_S = -R_D \left[\frac{d \ln \phi}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} \quad (7.1)$$

Zur Auswertung dieser Gleichung werden Sorptionsisothermen bei zumindest zwei verschiedenen Temperaturen benötigt. Sollten genügend Datenpunkte für beide Sorptionsisothermen gemessen worden sein, ist es prinzipiell möglich Zwischenwerte durch lineare Interpolation zu erhalten. Die Gleichung für h_S lässt sich dann mittels graphischer Differentiation von $d(\ln \phi)$ nach $d(1/T)$ auswerten, wie u.a. beschrieben in [56, 57, 58]. Die graphische Ableitung lässt sich nach [59] schreiben als:

$$h_S = -R_D \left[\frac{\ln \phi_2 - \ln \phi_1}{1/T_1 - 1/T_2} \right]_{z=const} \quad (7.2)$$

Abbildung 7 zeigt die Einzelschritte dieser Methode. Im Beispiel soll für Holzstoff-Desorptionsisothermen von 50 und 80 °C die differentielle Sorptionsenthalpie bei einer Feuchte von 0.1 g/g bestimmt werden. Die Werte der relativen Luftfeuchtigkeit beider Temperaturen bei dem gewünschten Feuchtigkeitswert werden nun in ein Diagramm $\ln \phi$ über $1/T$ überführt. Die entstehende Linie entspricht einer Isostere, i.e. einer Geraden mit konstanter Gleichgewichtsfeuchte. Die Steigung der Geraden entspricht dem Term

$$\left[\frac{\ln \phi_2 - \ln \phi_1}{1/T_1 - 1/T_2} \right]_{z=const} \quad (7.3)$$

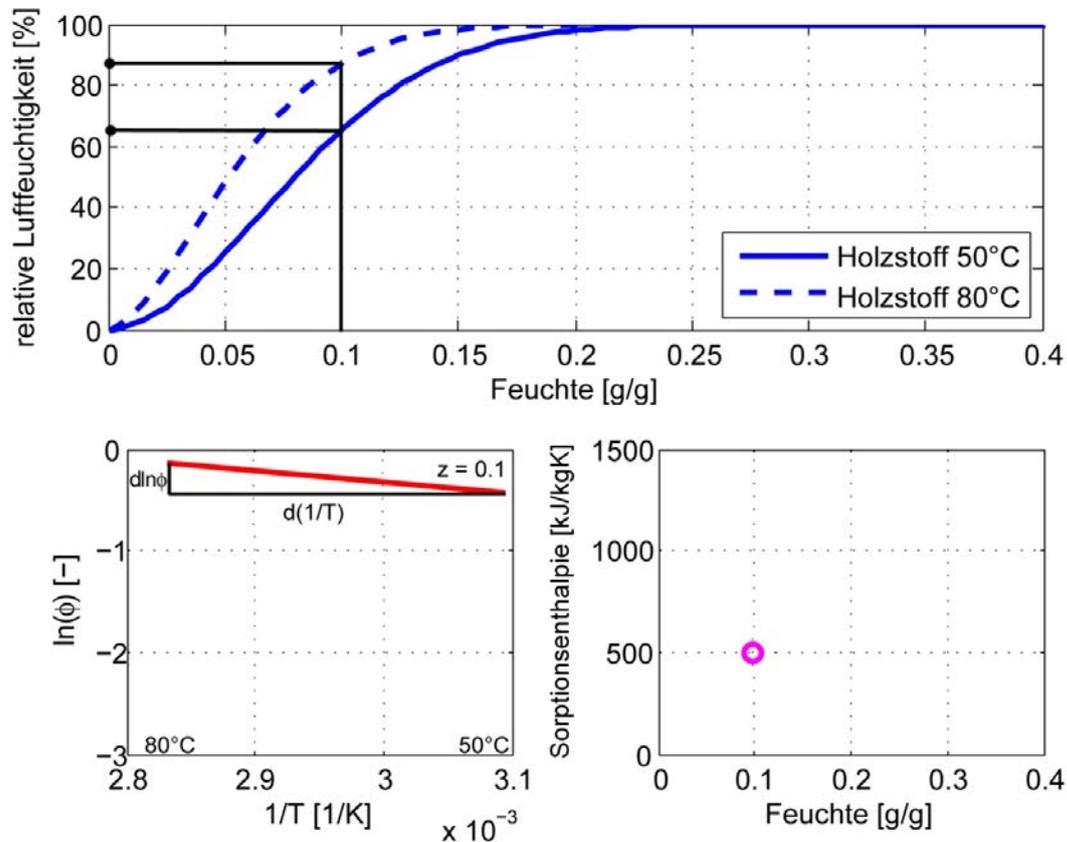


Abbildung 7.1.: Aus Daten von Sorptionsisothermen bei zwei verschiedenen Temperaturen lässt sich die Sorptionenthalpie durch graphische Differentiation berechnen.

aus Gleichung 7.2. Durch Multiplikation des erhaltenen Steigungswertes mit $-R_D$ erhält man $h_S = 500 \text{ kJ/kg}$ bei der gewünschten Feuchte von 0.1 g/g . Wiederholt man dieses Prozedere für andere Feuchtwerte, erhält man den kompletten Verlauf der differentiellen Sorptionenthalpie.

Im Allgemeinen werden Ansatzfunktionen zur Modellierung von Sorptionsisothermendaten verwendet. In der Literatur werden eine Vielzahl von Modellgleichungen für die Beschreibung von Sorptionsisothermen genannt. Alleine für organische Stoffe eignen sich über 200 Ansatzfunktionen [60].

Prinzipiell lässt sich zwischen Einzeltemperaturmodellen und Multitemperaturmodellen unterscheiden. Während Einzeltemperaturmodelle für jede Temperaturkurve unterschiedliche Modellparameter benötigen, bedienen sich Multitemperaturmodelle lediglich

einem Satz von Parametern. Der Vorteil liegt nun darin, dass sich zwischen vorhandenen Temperaturdatensätzen auch Zwischenkurven interpolieren lassen. Einzeltemperaturmodelle haben die Form $z = f(\phi)$, Multitemperaturmodelle können als Funktion der Form $z = f(\phi, T)$ geschrieben werden.

Die beschriebene Methode der graphischen Differentiation zur Berechnung der differentiellen Sorptionsenthalpie wird zur Berechnung der Sorptionsenthalpie aus Einzeltemperaturmodellen verwendet. Bei Multitemperaturmodellen der Form $\phi = f(z, T)$ ist keine graphische Differentiation notwendig, da Gleichung 7.1 analytisch ausgewertet werden kann. Durch Ableitung von $\ln \phi(z, T)$ nach $d\frac{1}{T}$ ergibt sich damit eine Gleichung für h_S in geschlossener Form.

Im Folgenden werden bekannte Ansatzfunktionen zur Modellierung von Sorptionsisothermen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Papierproben beschrieben.

7.1. Einzeltemperaturmodelle

Einzeltemperaturmodelle werden für jede Sorptionsisotherme separat gefittet. Zur Berechnung der Sorptionsenthalpie sind mindestens zwei Temperaturkurven notwendig. Die Methode wurde im Abschnitt 7 erläutert und funktioniert ident für alle im Folgenden beschriebenen Modelle.

7.1.1. Modell von Langmuir

Eines der bekanntesten Modelle für die physikalische Adsorption entwickelte IRVING LANGMUIR [61]. Die Theorie basiert auf der Annahme, dass auf einer Oberfläche maximal eine Schicht Molekülen adsorbieren kann. Das Verhältnis zwischen belegten Plätzen n und den nicht belegten Plätzen $n_{max} - n$ wird der relativen Luftfeuchtigkeit $\phi = \frac{p_D}{p_D^S}$ proportional gesetzt:

$$\frac{n}{n_{max} - n} = c_L \phi \quad (7.4)$$

In Gleichung 7.4 entspricht c_L dem sogenannten *Adsorptionskoeffizienten*. Da die Anzahl der adsorbierten Moleküle der im Gut aufgenommenen Feuchtigkeit z proportional ist, lässt sich die Gleichung auch schreiben als (z_M entspricht der Feuchtigkeit bei vollbesetzter Monoschicht):

$$\frac{z}{z_M - z} = c\phi \quad (7.5)$$

Umgeformt nach der Feuchtigkeit z ergibt sich somit:

$$z = z_M \frac{c_L \phi}{1 + c_L \phi} \quad (7.6)$$

Für die Modellierung von Zellstoffisothermen ist das Modell von Langmuir nicht geeignet, da die adsorbierte Flüssigkeitsmenge bei höheren Luftfeuchtigkeiten größer ist, als die maximale Feuchte z_{max} , welche mit einer monomolekularen Schicht erzielt werden kann. Modelliert werden könnten somit nur Bereiche mit sehr niedriger relativer Luftfeuchtigkeit und somit bei z.B. Papierproben nur ein kleiner Teil der gesamten Sorptionsisotherme – eine Verwendung zur Bestimmung der Sorptionenthalpie ist somit nicht zu empfehlen.

7.1.2. Modell von Brunauer, Emmett und Teller

BRUNAUER, EMMETT und TELLER haben in [62] eine Theorie vorgestellt, welche Adsorption von Gas-Molekülen auf Festkörpern erklärt. Das Konzept basiert auf einer Erweiterung des Einschicht-Modells von Langmuir (siehe Gleichung 7.4) um weitere Lagen. Die Modellgleichung gilt als der bekannteste Isothermenansatz und wird in einem weiten Spektrum der Naturwissenschaften verwendet. Gute Ergebnisse erzielt die Funktion vor allem im Luftfeuchtigkeitsbereich von $\phi = 0.05 - 0.35$ [63].

Dem Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Innerhalb einer Schicht treten keine Wechselwirkungen auf.
- Der Mehrschichtenadsorption liegen Van-der-Waals Kräfte zugrunde.
- Es gibt keine Limitierung der Schichtenzahl, i. e. es können unendlich viele Schichten adsorbiert werden.
- Die Adsorptionswärme ist der Menge an adsorbiertem Material proportional.

Die daraus resultierende Gleichung lautet:

$$z = \frac{z_M C_B \phi}{(1 - \phi)(1 - \phi + C_B \phi)} \quad (7.7)$$

Die Monolayer-Feuchte Z_M in der BET-Gleichung kann trotz ihres Namens nicht als Feuchtegehalt bei vollständiger monomolekularer Belegung interpretiert werden. Vielmehr ist es der Punkt, bei dem alle primären Bindungsstellen (stärkste Bindung) des Fasermaterials mit Wassermolekülen besetzt sind [64]. Die BET-Konstante C_B beschreibt die Adsorptionscharakteristik.

7.1.3. Modell von Guggenheim, Anderson und de Boer

Um den limitierten Arbeitsbereich des BET-Modells, wodurch sich vor allem bei höheren Luftfeuchtigkeiten Fehler ergeben, zu vergrößern, erweiterten GUGGENHEIM [65], ANDERSON [66] und DE BOER [67] unabhängig voneinander die BET-Gleichung um einen zusätzliche Konstante K_G .

$$z = \frac{z_M C_G K_G \phi}{(1 - K_G \phi)(1 - K_G \phi + C_G K_G \phi)} \quad (7.8)$$

K_G bezieht sich auf die Wechselwirkungen zwischen der Monolayer und den weiteren Adsorptionsschichten. Durch die Konstante erhält die GAB-Gleichung einen zusätzlichen Freiheitsgrad, wodurch sich der Anwendungsbereich bis zu einer Luftfeuchtigkeit von $\phi = 0.9$ erweitert [68, 69, 70, 71]. Das GAB-Modell gilt als Standardisotherme für Lebensmittel (Empfehlung von European Project Group Cost90 on Physical Properties of Food [72]).

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen vielen Lebensmitteln und Zellstoff testete RHIM [73] die Anwendbarkeit des GAB-Modells auf experimentell gewonnene Isothermendatenpunkte von Papierproben. Wie in Abbildung 7.2 ersichtlich, werden die Datenpunkte der Versuchspapiere durch das Modell gut abgedeckt. Es lässt den Schluss zu, dass die GAB-Gleichung auch für Zellstoffprodukte bzw. Holz angewandt werden kann. Bestätigt wird dies u.a. in [74, 75, 76].

7.1.4. Weitere Einzeltemperaturmodelle

Neben den bereits vorgestellten Modellen werden in der Literatur noch eine Vielzahl von weiteren Ansatzfunktionen beschrieben. Zu den bekannteren zählen die Gleichungen von HALSEY [77], SMITH [78], HENDERSON [79], OSWIN [80] und IGLESIAS [81]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit finden diese Modelle jedoch keine Verwendung, da, wie sich später zeigen wird, Einzeltemperaturmodelle generell nicht für die Bestimmung der Sorptionenthalpie geeignet scheinen.

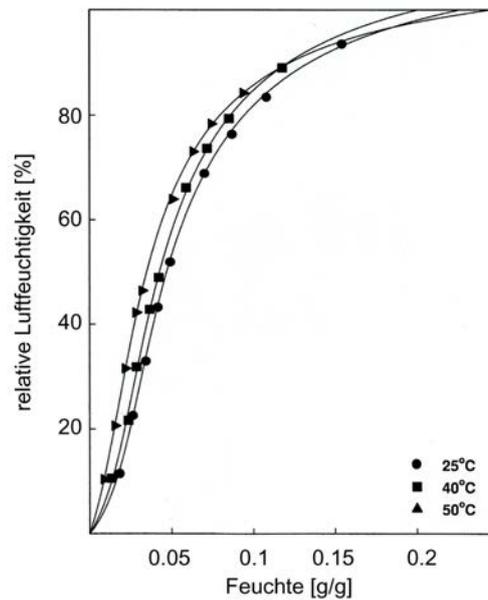


Abbildung 7.2.: Sorptionsisotherme von Kraftpapier nach GAB. Adaptiert von [73].

7.2. Multitemperaturmodelle

Multitemperaturmodelle haben nicht nur den Vorteil, dass lediglich ein Satz an Parametern für alle Temperaturkurven gefittet werden muss, sondern es lässt sich die differentielle Sorptionenthalpie h_S auch direkt aus Gleichung 7.1 durch analytische Differentiation der logarithmierten Isothermengleichung $d \ln \phi(z, T)$ nach $d(1/T)$ berechnen. PALTAKARI verglich in seiner Doktorarbeit verschiedene Multitemperaturansätze [82]. Im Folgenden werden drei Multitemperaturmodelle beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fanden.

7.2.1. Modell von Heikkilä

Das Modell von HEIKKILÄ [83] ist weit verbreitet in der Papierindustrie [84] und zeigte auch bei Paltakari [82] gute Ergebnisse (hohes Bestimmtheitsmaß R^2):

$$\phi = 1 - e^{-(A_H z_H^B + C_H \theta z_H^D)} \quad (7.9)$$

Der Ansatz liefert den typischen S-förmigen Verlauf von Typ II Isothermen und ist somit

optimiert für die Verwendung von Faserstoffen. Die Modelle berücksichtigen die Kapillarkondensation nicht und können demnach nur jeweils den Adsorptions- oder Desorptionsast darstellen - da für die Trocknung jedoch rein die Desorption von Interesse ist, stellt dies keine Limitation dar.

Die Koeffizienten A_H und B_H geben bei HEIKKILÄ jeweils die prinzipielle Form der Isothermen vor, wohingegen C_H und D_H den Grad der Temperaturabhängigkeit, i. e. die Verschiebung bei unterschiedlichen Temperaturen, festlegen.

Da die Exponentialfunktion bei großen negativen Exponenten gegen den Wert Null strebt, ergibt sich ab einer gewissen Feuchtigkeit z im Probeblatt immer eine relative Luftfeuchtigkeit $\phi = 1$.

Der Ansatz von Heikkilä hat die Form $\phi(z, T)$, wobei auch $\vartheta = T - 273.15$ in der Gleichung vorkommt. Die relative Luftfeuchtigkeit wird demnach in Abhängigkeit der Temperatur über der Blattfeuchte ausgegeben. Durch die Temperaturabhängigkeit lässt sich die Sorptionsenthalpie analytisch mittels Differentiation des Logarithmus von Gleichung 7.9 nach $d(1/T)$ berechnen und ergibt sich nach [82] zu:

$$h_s = -R_D \frac{1 - \phi(\vartheta, z)}{\phi(\vartheta, z)} C_H z^D T^2 \quad (7.10)$$

Zu beachten beim Einsetzen in Gleichung 7.10 sind die unterschiedlichen Einheiten der Temperatur, ϑ und T.

7.2.2. Modell von Soininen

Das Modell von SOININEN [85] zeigt bei Paltakari [82] hohe Übereinstimmung mit den Isothermendaten und wurde daher für Vorversuche im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

$$\phi = 1 - e^{-(A_S + B_S \vartheta) z^{C_S + D_S \vartheta}} \quad (7.11)$$

In Vorversuchen zeigte sich, dass die Isothermendaten zwar gut gefittet wurden, es aber zu unplausiblen Ergebnissen kommt, sobald die Sorptionsenthalpie aus der Modellgleichung abgeleitet wird, wie in Abbildung 7.3 dargestellt. Die differentiellen Sorptionsenthalpiekurven weisen für Temperaturen von 20, 40, 60 und 80 °C Schnittpunkte auf, die sich physikalisch nicht erklären lassen. Aus diesem Grund wurde das Modell von Soininen im Weiteren nicht mehr verwendet.

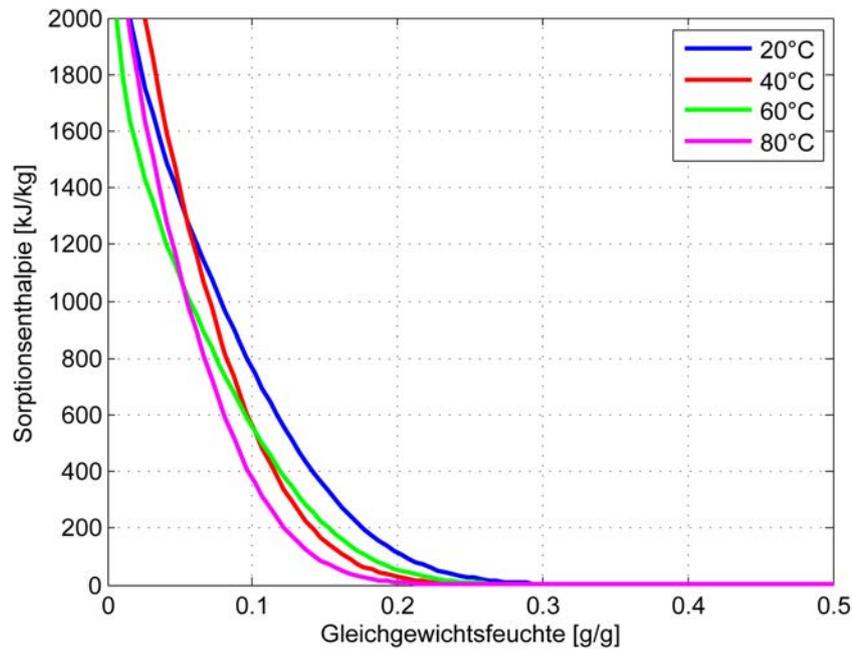


Abbildung 7.3.: Die Sorptionsenthalpien berechnet aus dem Modell von Soininen, führt zu physikalisch unplausiblen Ergebnissen: Die Kurven der unterschiedlichen Temperaturen überschneiden sich.

7.2.3. Modell von Anderson

Das Modell von ANDERSON [82] ist von der Struktur her ähnlich wie die bereits beschriebenen Ansatzfunktionen von Heikkilä und Soininen. Es zeigte bei den Versuchen von Paltakari sehr hohe R^2 Werte für Zellstoff und Holzstoff. Die Modellgleichung lautet:

$$\phi = e^{(-A_A - B_A T)} e^{-z(C_A + D_A T)} \quad (7.12)$$

Nach [82] folgt die differenzielle Sorptionsenthalpie mit:

$$h_s = e^{-z(C_A + D_A T)} R_D T^2 (A_A D_A z + B(D_A z T - 1)) \quad (7.13)$$

7.3. Messung von Sorptionsisothermen

Sowohl für Einzel-, als auch für Multitemperaturmodelle ist die Qualität der Isothermendaten von entscheidender Bedeutung. Sorptionsisothermen werden mittels gravimetrischer Bestimmung gewonnen. Hierfür wird eine Papierprobe unter konstanten Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) bis zur Einstellung eines Adsorption-Desorptions Gleichgewichtes belassen und anschließend auf einer Präzisionswaage verwogen. Für die Bestimmung der Sorptionsenthalpie sind Desorptionskurven von Interesse (Trocknung) - die Messung beginnt also bei höchstmöglicher Luftfeuchtigkeit. Durch schrittweises Absenken der Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur ergibt sich schlussendlich der vollständige Desorptionsast.

In der Folge werden drei Verfahren beschrieben: Klimaschrank, DVS und saturierte Salzlösungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Messverfahren hinsichtlich ihrer Eignung zur Aufnahme von Isothermen getestet, der Klimaschrank und das DVS.

7.3.1. Klimaschrank MKF240

Als Probe für die Bestimmung der Isothermen im Klimaschrank wurden 170 g/m^2 Rapid-Köthen Blattbildner Laborblätter nach *ISO 5289/2* verwendet. Als Grund für die relativ hohe Grammatur ist die erhöhte Wiegegenauigkeit und dadurch eine Reduktion des relativen Fehlers anzuführen.

Anschließend werden die gebildeten Laborblätter mit Hilfe einer hydraulischen Presse zwischen zwei Filzen unter 50 bar ausgepresst, der Trockengehalt steigt auf rund 50 %. Ohne mechanische Vorentwässerung wäre bei der nachfolgenden Trocknung keine Dimensionsstabilität gegeben, i. e. die Blätter würden sich zusammenknüllen und somit die Messdauer verlängert. Des Weiteren wäre das Handling aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit bei 20 % Trockengehalt problematisch, da es sehr leicht zerfällt.

Anschließend erfolgt die Trocknung im *Klimaschrank MKF240* der Firma Binder unter definierten Bedingungen (frei einstellbare Luftfeuchtigkeit und Temperatur). Für jedes Probelblatt wird versucht, zumindest fünf Messpunkte für die relative Luftfeuchtigkeit bei jeweils vier Temperaturen anzufahren. Hierfür wird bei höchst möglicher Feuchtigkeit (rund 90 %) begonnen und schrittweise reduziert. Bei jeder Messeinstellung sollte zumindest drei Stunden gewartet werden, um das Gleichgewicht zwischen ein- und austretenden Wassermolekülen und damit Massenkonzanz zu erreichen. Die Massenaufnahme erfolgt ohne Herausnahme aus dem Klimaschrank und somit ohne Verfälschung durch nicht kontrollierbare Bedingungen. Im oberen Teil des Klimaschranks wurde eine Durchführung gebohrt, durch welche ein dünnes Stahlseil ins Innere führt, das am einen Ende an einer Unterflurwaage befestigt wird und am anderen eine Befestigungsvorrichtung für das

Papierblatt enthält. Während des Messvorgangs wird die Luftzufuhr (i. e. das Gebläse) abgeschaltet, um die Schwingungen der Probe am Seil zu vermeiden.

Nachdem der Datenpunkt mit der niedrigsten Luftfeuchtigkeit gemessen wurde, folgt die vollständige Trocknung im Trockenschrank bei 105 °C. Mit Hilfe der Trockenmasse m_0 lässt sich nun die Blattfeuchte z berechnen:

$$z(\phi, T) = \frac{m}{m_0} - 1 \quad (7.14)$$

Die Methode eignet sich gut für die grobe Ermittlung von Sorptionsisothermen, es zeigen sich aber vor allem Probleme im Bereich hoher und niedriger Luftfeuchtigkeiten. Aufgrund der technischen Spezifikationen des Klimaschranks ist es nicht möglich, niedrigere relative Luftfeuchtigkeiten als minimal 12 % einzustellen. Daraus folgt im unteren Bereich der Sorptionsisothermen eine vollkommene Abhängigkeit des Verlaufes von der Wahl des Modells, da keine Datenpunkte vorhanden sind. Dies ist insofern unbefriedigend, da gerade in diesem Bereich die Sorptionsenthalpie stark ansteigt und dieser Verlauf nicht mit Messdaten gestützt werden kann.

Bei hohen Luftfeuchtigkeiten über 85 % war die Reproduzierbarkeit der Messung nicht gegeben, da keine Stabilität der Luftfeuchtigkeitswerte gegeben war.

7.3.2. Dynamic Vapor Sorption - DVS

Die Bestimmung der Sorptionsisothermen mit Hilfe des Klimaschranks und die anschließende Berechnung der Sorptionsenthalpien erwies sich, aufgrund der beschriebenen Probleme, als nicht zielführend. Es galt eine präzisere Methode zu finden, bei der die Reproduzierbarkeit in allen Teilbereichen der Isotherme gegeben ist.

Als modernes Verfahren, welches auch für die Randbereiche, i.e. hohe und niedrige Luftfeuchtigkeitswerte, geeignet ist, gilt die *Dynamic Vapor Sorption* [86], kurz *DVS*. Eine DVS ist ein vollautomatisiertes System zur Messung von Sorptionsisothermen. Nachdem eine nasse Papierprobe eingelegt wird, wird bei konstanter Temperatur automatisch die Luftfeuchtigkeit durch Mischung von reinem Wasserdampf und Stickstoff variiert (von $\phi = 1$ bis $\phi = 0$). Die Absenkung der Luftfeuchtigkeit erfolgt immer dann, wenn die Probenmasse über eine gewisse Zeit konstant geblieben ist, i.e. sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt hat.

Abbildung 7.4 zeigt ein Beispiel für eine DVS-Kurve, in dem die Kinetik der Desorption über der Zeit dargestellt ist. Die Endpunkte jeden Schrittes (die Gleichgewichtspunkte) entsprechen den Datenpunkten der Desorptionsisotherme.

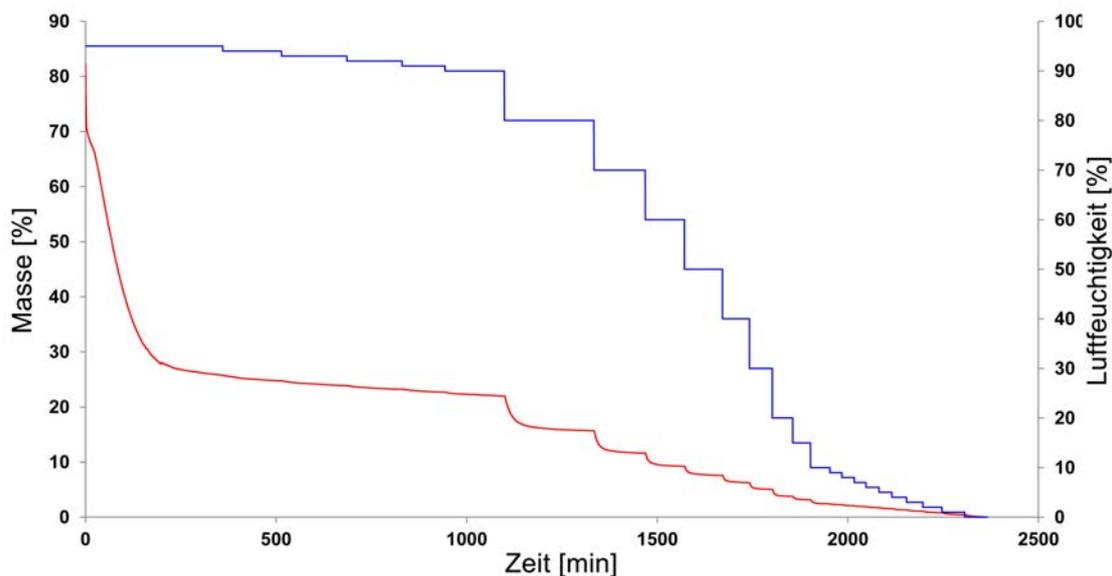


Abbildung 7.4.: Beispiel einer DVS Kurve. Die blaue Linie zeigt die eingestellte relative Luftfeuchtigkeit des Geräts über der Zeit an, in rot ist die Abnahme der Probenmasse durch die Trocknung erkennbar. Sobald Massenkonstanz über eine längere Zeit erreicht ist, wird automatisch die nächst niedrigere Luftfeuchtigkeit angefahren.

7.3.3. Sättigte Salzlösungen

Salts	Activity of water (%)				
	Temperature (°C)				
	30	40	50	60	70
NaOH	0.069	0.066	0.059	0.045	0.02
LiCl	0.112	0.111	0.11	0.11	0.11
K ₂ H ₃ O ₂	0.223	0.206	0.189	0.175	0.162
MgCl ₂	0.324	0.319	0.314	0.307	0.294
K ₂ CO ₃	0.439	0.432	0.432	0.432	0.432
Mg(NO ₃) ₂	0.526	0.506	0.489	0.473	0.458
NaNO ₂	0.635	0.615	0.599	0.59	0.587
NaCl	0.756	0.753	0.746	0.74	0.739
KCl	0.835	0.82	0.809	0.8	0.795
BaCl ₂	0.9	0.893	0.884	0.876	0.87

Abbildung 7.5.: In Abhängigkeit der Temperatur stellt sich für jede Salzlösung eine gewisse relative Luftfeuchtigkeit (water activity) ein [87].

Traditionell werden Sorptionsisothermen unter Verwendung von gesättigten Salzlösungen bestimmt. Dazu wird in einer abgeschlossenen Kammer ein bestimmtes Salz im Überschuss in Wasser gelöst. In dieser Kammer stellt sich bei jeder Temperatur ei-

ne stabile relative Luftfeuchtigkeit ein. In Abbildung 7.5 sind verschiedene Temperatur/Luftfeuchtigkeitswerte für diverse gesättigte Salzlösungen aufgelistet. Aufgrund der Limitierung der Datenpunkte (ein Salz entspricht einer Feuchte) ist diese Technik für die Gewinnung von Isothermen zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie nicht geeignet. Speziell der Bereich niedriger relativer Luftfeuchtigkeit ist für die Sorptionsenthalpie von Bedeutung und hier fehlen saturierte Salzlösungen, um diese Datenpunkte zu messen.

Darüber hinaus sind sehr große Probenmassen von Nöten, da die Verwiegung der Probe im Allgemeinen nach Herausnahme aus der Kammer erfolgt, wodurch die relative Massenänderung bei kleinen Probenmassen vor der Gewichtsbestimmung zu groß wäre. Da die Kammer geschlossen ist und die Luft daher nicht zirkuliert, stellt sich das Gleichgewicht bei großen Probenmassen sehr langsam ein - eine Dauer von einigen Tagen, bis hin zu Wochen [88] ist für eine hohe Anzahl von Versuchspunkten nicht praktikabel.

7.4. Fazit

Zur Messung der Sorptionsisothermen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dynamic Vapor Sorption genutzt, die genaue Beschreibung des Messgeräts und des Messablaufs folgt in Abschnitt 10.2.2. Wie bereits erwähnt, erwies sich die Bestimmung mit Hilfe des Klimaschranks in Vorversuchen als nicht geeignet, da keine Datenpunkte im Bereich hoher und niedriger relativer Luftfeuchtigkeit erfasst werden konnten (Limitierung des Geräts). Auch die Nutzung von saturierten Salzlösungen war aufgrund der beschriebenen Nachteile (lange Dauer, keine Lösungen für niedrige Luftfeuchtigkeit) keine Option.

Zur Modellierung der Isothermen wurden jeweils zwei Einzeltemperaturmodelle (BET und GAB, vergleiche Abschnitt 10.2.3) und Multitemperaturmodelle (Heikkilä und Anderson vergleiche Abschnitt 10.2.3) genutzt und hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit zur Berechnung der Sorptionsenthalpie untersucht.

8. Kalorimetrische Bestimmung der Sorptionsenthalpie

Neben den bereits beschriebenen indirekten Verfahren zur Bestimmung der Trocknungsenergie, i.e. der Berechnung aus Isothermen, lässt sich die Sorptionsenthalpie auch direkt mit diversen kalorimetrischen Messungen ermitteln. Dabei wird direkt die Wärmeabgabe bei Adsorption bzw. die Wärmeabgabe bei Desorption gemessen, wobei diese beiden Wärmen ident sind, da die physikalische Adsorption vollständig reversibel ist.

Der prinzipielle Vorteil von kalorimetrischen Verfahren liegt darin, dass die Sorptionsenthalpie unabhängig von Ansatzfunktionen gemessen werden kann.

8.1. Messung mit Reaktionskalorimeter

Mit Hilfe des Reaktionskalorimeters wird die Adsorptionsenergie, i.e. die Benetzungswärme einer vollständig trockenen Zellstoffprobe bei Kontakt mit Wasser, gemessen. Die Adsorptionsenergie entspricht Desorptionsenergie, da Physisorption vollständig reversibel verläuft. Die freiwerdende Energie bei der Adsorption gleicht der integralen Sorptionsenthalpie H_S . In einem Reaktionskalorimeter wird eine trockene Zellstoffprobe in eine mit Wasser gefüllte Kammer eingebracht, die Benetzung mit Wasser erfolgt somit vollständig ohne Zwischenschritte. Da demnach keine Feuchte Stufen vorhanden sind, ist die Ermittlung der differentiellen Sorptionsenthalpie h_S nicht möglich.

Das Verfahren wurde von VARGA et al. [89] beschrieben, in den Versuchen wurden mehrere Arten von Viskosefasern auf ihre integrale Benetzungswärme (Sorptionswärme) untersucht. Für diverse bei 80 °C getrocknete Viskosesorten wurden Werte zwischen 80 und 95 kJ/kg gemessen. Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur auf 105 °C führt zu einer Absenkung der Sorptionsenthalpie von ca. 10 kJ/kg. Die positiven Erfahrungen mit Viskose lassen den Schluss zu, dass die Messung auch mit Zellstoffproben funktioniert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Reaktionskalorimeter CPA202 der Firma Chemisens verwendet.

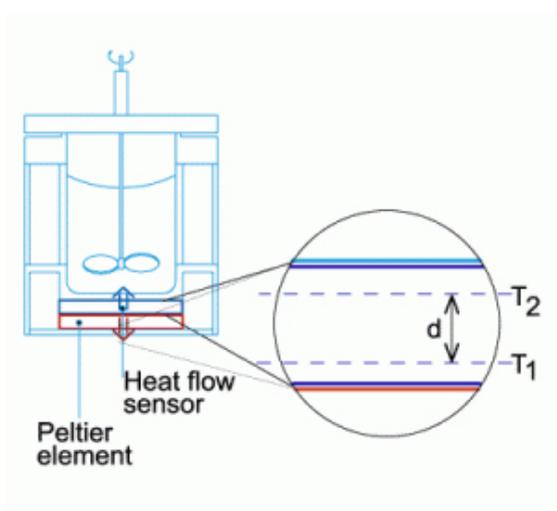


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung des Reaktionskalorimeters CPA 202 [90].

8.1.1. Messprinzip

In Abbildung 8.1 ist der prinzipielle Aufbau des Reaktionskalorimeters dargestellt. In der Mitte befindet sich eine Reaktionskammer, die mit Wasser befüllt ist und durch einen Rührer durchmischt wird. Außen befindet sich ein Mantel, der zur Isolierung dient. Zwischen dem Reaktorboden und einem Peltier-Element befindet sich der Wärmeflussensor (heat flow sensor). Das Peltier-Element fungiert als Wärmepumpe zur Thermostatierung zwischen Reaktor und umgebenden Fluid. Peltier-Elemente sind sehr platzsparend, erlauben den Transport von Wärme bei sehr geringen Temperaturdifferenzen und eignen sich daher sehr gut für Reaktionskalorimeter. Der einzige Zweck ist, die Temperatur im Reaktionsraum konstant zu halten, i. e. die Zu- bzw. Abfuhr von Wärme. Auf das Messprinzip ergibt sich kein Einfluss.

Je nach Art der Reaktion misst der Wärmeflussensor den Wärmefluss durch die Grundplatte in die, oder aus der Reaktionskammer. Der Ausgabewert des CPA202 ist Leistung (Watt). Der Wärmefluss durch die Grundplatte lässt sich, mit der in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Gleichung 6.1, unter Kenntnis der Geometrie und der Materialkonstanten, berechnen.

8.1.2. Messablauf

Der nasse Zellstoff wird gefiltert und ausgepresst, um den Großteil des freien Wassers zu entfernen. Danach wird das Fasermaterial in kleine Stücke geteilt und für 14 Stunden bei 85 °C in einem Trockenschrank getrocknet – die Temperatur wird bewusst niedri-

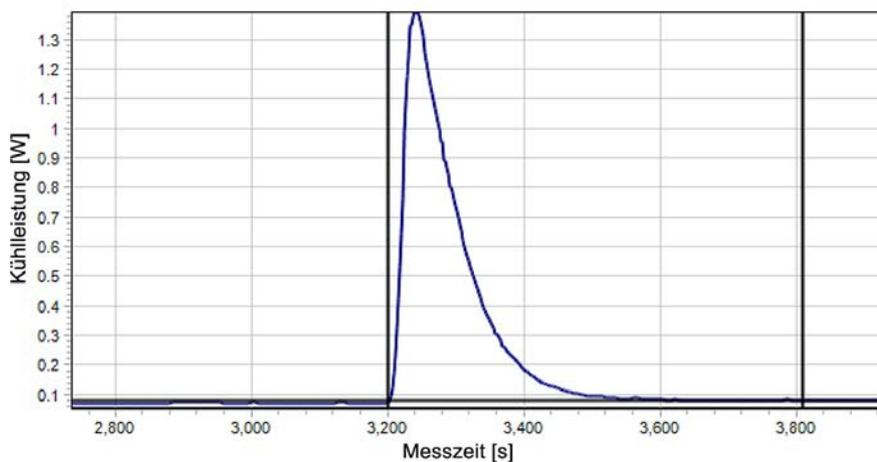


Abbildung 8.2.: Messergebnis des Reaktionskalorimeters CPA 202. Die Kühlleistung des Kalorimeters wird über der Zeit geplottet.

ger gehalten, um Verhornung zu vermeiden. Um sicherzustellen, dass die Probe keine Feuchtigkeit mehr enthält, wird ein kleiner Teil für eine weitere Stunde bei 105°C im Trockenschrank belassen und beobachtet, ob noch eine Masseänderung auftritt.

Neben der Probentrocknung ist es ebenfalls erforderlich, etwaige Feuchtigkeit im Probehälter zu eliminieren. Dafür wird dieser vor der Beladung mit dem Faserstoff für 30 Minuten bei 50°C in den Trockenschrank gelegt.

Die Einwaage beträgt zwischen 1.5 g und 2.5 g. Nach Befüllung und Verschließen des Probehälters wird die eingeschlossene Probe für 60 Minuten mit Hilfe einer konstanten Stickstoffspülung von 250 ml/min bei 80°C konditioniert. Anschließend wird die Reaktorkammer mit Wasser beladen – eine Menge von 125 g Wasser ist notwendig, um den verschlossenen Probehälter vollständig zu umgeben.

Nach Einschalten des Rührers und Erreichen des thermischen Gleichgewichts, i. e. wenn das Peltier-Element keine Wärmeleistung in die bzw. aus der Kammer misst, öffnet sich der Probehälter und der Stoff wird in die Reaktionskammer eingebracht. Das Fasermaterial kommt augenblicklich in Kontakt mit dem umgebenden Wasser.

8.1.3. Messauswertung

In Abbildung 8.2 ist ein typisches Resultat der Messung dargestellt. Sobald die Probenmasse in Berührung mit Wasser kommt, wird Wärme durch die sich am Fasermaterial anlagernden Wassermoleküle frei. Die abgegebene Wärmeleistung wird über der Zeit aufgezeichnet. Eine konstante Basislinie (entspricht der konstanten Rührerenergie)

wird als Nulllinie verwendet. Mittels graphischer Integration kann man nun die Energie (Sorptionsenthalpie) bestimmen, die durch die Reaktion frei wird. Die Grenzen für die Integration sind in der Abbildung ebenfalls ersichtlich und müssen per Hand ausgewählt werden, in diesem Fall war es bei 3200 s und 3800 s. Sie entsprechen dem Beginn der Messung und einem Zeitpunkt, wo keine Wärme mehr frei wird, i. e. die Basislinie wieder erreicht wurde.

Die integrale Sorptionsenthalpie H_S berechnet sich abschließend aus der integralen Wärmeleistung des Reaktionskalorimeters ΔQ_K bezogen auf die der trockene Probenmasse m_0 :

$$H_S = \frac{\Delta Q_K}{m} \quad (8.1)$$

8.1.4. Fazit

Das Reaktionskalorimeter CPA202 zeigte in diversen Versuchen bereits eine gute Eignung zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie. Ergebnisse mit verschiedenen Stoffproben und unterschiedlichen Temperaturen die im Rahmen dieses Projekts entstanden sind, wurden publiziert [91, 92, 93, 56, 94] und zeigten eine hohe Messgenauigkeit, gutes Messhandling und gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Durch Integration der differentiellen Sorptionsenthalpiekurven aus Isothermenmodellen lässt sich die integrale Sorptionsenthalpie simpel bestimmen - die Messung von H_S mittels Reaktionskalorimeter bildet daher einen wichtigen Referenzwert, um die Qualität der Modelle zu klassifizieren.

8.2. Messung mit Simultaner Thermoanalyse

Als *Simultane Thermoanalyse* (STA) wird die Kombination aus *Dynamischer Differenzkalorimetrie* (DSC) und *Thermogravimetrischer Analyse* (TGA) bezeichnet.

Die erstmalige Anwendbarkeit der Messung auf die Bestimmung der Trocknungsenergie wurde im Rahmen des Projekts in Zusammenarbeit mit Mettler Toledo Wien erprobt.

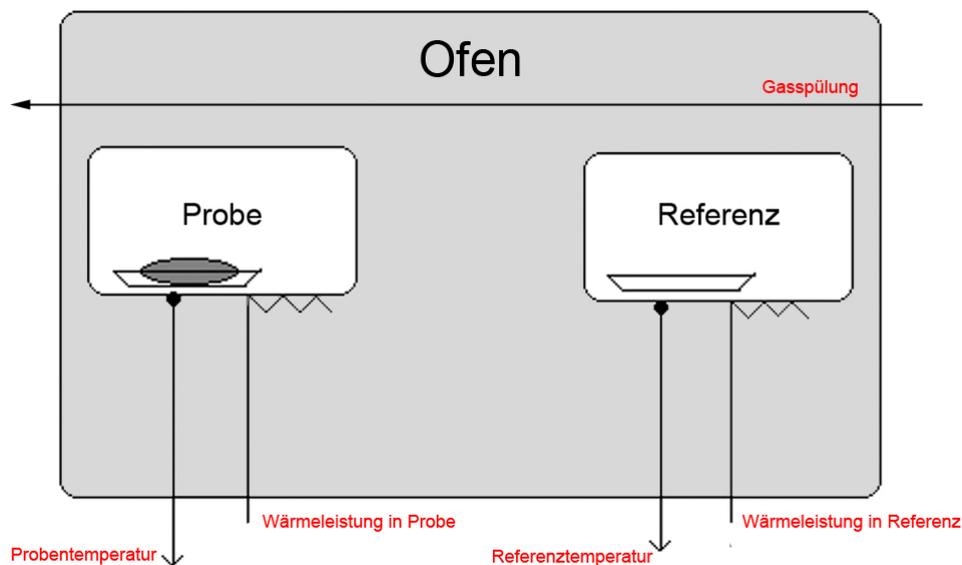


Abbildung 8.3.: Schematische Darstellung eines Dynamischen Differenzkalorimeters mit Proben und Referenztiegel inkl. einer Gasspülung.

8.2.1. Messprinzip

Bei einem *Dynamischen Differenzkalorimeter* besteht die Messzelle aus einem Ofen, in welchem Tiegelpositionen für die Probe und eine Referenz vorgesehen sind. An den Tiegeln sind Temperatursensoren angeschlossen. Der gesamte Ofenraum kann mit Gas (meistens Stickstoff) gespült werden. In Abbildung 8.3 ist der prinzipielle Aufbau schematisch dargestellt.

Die Temperaturen der Tiegel werden während einer Messung kontinuierlich aufgenommen und die Wärmezufuhr so geregelt, dass keine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz vorherrscht. Gibt es in den Proben Tiegeln eine Umwandlung bzw. findet eine Reaktion statt (z. B. Verdampfung), ergeben sich unterschiedliche Wärmeströme, da ansonsten Temperaturdifferenzen auftreten würden.

Während der DSC-Messung wird das DSC-Thermogramm aufgezeichnet, aus dem die Differenz des Wärmestroms zwischen Proben- und Referenztiegeln, sowie die Temperaturen über der Zeit aufgezeichnet werden. Die Tiegel sind während der Messung geöffnet, damit das verdampfte Wasser entweichen und über das Spülgas abtransportiert werden kann.

Die kombinierte *Thermogravimetrische Analyse* misst die Masse einer Probe in Abhängig-

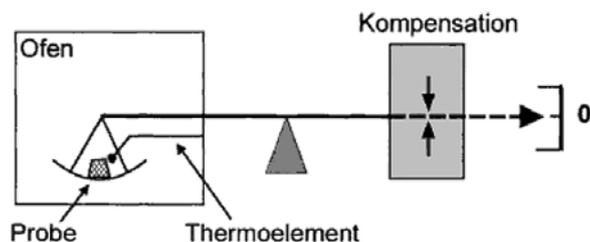


Abbildung 8.4.: Schematische Darstellung einer Thermogravimetrischen Analyse [95].

keit der Temperatur und/oder Zeit. Masseänderungen treten in Folge von Verdampfung oder Zersetzung auf.

Abbildung 8.4 zeigt die Skizze einer *Thermogravimetrischen Analyse*.

8.2.2. Messablauf

Die Stoffproben werden in $110 \mu\text{l}$ Aluminium-Tiegeln vermessen, da diese aufgrund ihrer wärmetechnischen Eigenschaften zu genaueren Ergebnissen führen als Aluminiumoxid-Tiegel, obwohl diese ein wesentlich höheres Probenvolumen (1 ml) erlauben.

Im ersten Schritt werden die nassen Zellstoffproben mechanisch auf einen Trockengehalt von rund 25 % gebracht und anschließend mittels einer Pinzette in den Probentiegel eingebracht, welcher nicht verschlossen wird, um das verdampfende Wasser entweichen zu lassen. Nach dem Einsetzen der Probe und des Referenztiegels in das vorgeheizte Kalorimeter beginnt die Messung augenblicklich. Als Spülgas fungiert Stickstoff, der mit einem Volumenstrom von 5 ml/min den Wasserdampf aus der Kammer entfernt.

8.2.3. Messauswertung

Abbildung 8.5 zeigt das Messsignal. Im oberen Bereich ist die Veränderung der normalisierten Probenmasse über der Zeit dargestellt, darunter der Wärmestrom in die Probe. Der Wärmestrom ΔQ in die Probe berechnet sich wie folgt:

$$\Delta Q = Q_{\text{Referenz}} - Q_{\text{Probe}} \quad (8.2)$$

Der erhöhte Wärmefluss zu Beginn der Messung erklärt sich durch die Abkühlung wäh-

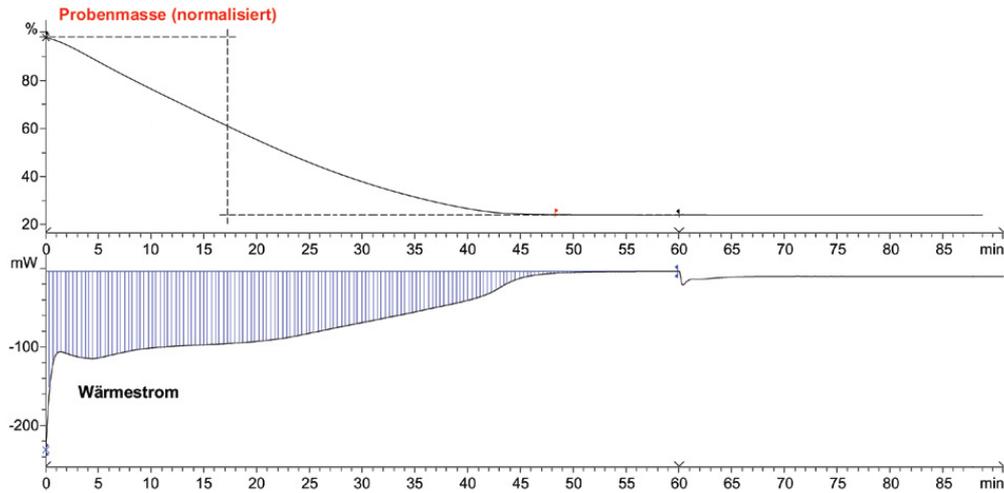


Abbildung 8.5.: Messergebnis eines Zellstoffes der Simultanen Thermoanalyse. Die obere Kurve zeigt die Abnahme der normalisierten Probenmasse, die untere den gemessenen Wärmestrom in die Probe über der Zeit.

rend des Einlegeprozesses. Sobald bei der Messtemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Massenkonstanz erreicht wird, erfolgt eine Temperaturerhöhung auf $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ um vollständige Trocknung zu gewährleisten und die absolute Trockenmasse zu ermitteln. Die Auflösung der Thermowaage liefert dermaßen genaue Ergebnisse, dass die Verringerung der Luftdichte von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer messbaren Gewichtszunahme aufgrund des verminderten Auftriebs der Probe resultiert. Das beobachtete Phänomen wird jedoch aufgrund des geringen Fehlers nicht in der Berechnung berücksichtigt.

Die Messauflösung beträgt eine Sekunde, somit lässt sich jedem Zeitintervall eine Wärmeenergie zuordnen und die spezifische Verdampfungsenthalpie h_V kann über den gesamten Trocknungsprozess aus der gemittelten Wärmeenergie $(\Delta Q_n + \Delta Q_{n+1})/2$ zwischen zwei Zeitpunkten t_n und t_{n+1} berechnet werden:

$$h_V(t) = h_s + h_v = \frac{(\Delta Q_n + \Delta Q_{n+1})(t_{n+1} - t_n)}{2(m_n - m_{n+1})} \quad (8.3)$$

Die differenzielle Sorptionsenthalpie h_S erhält man demnach durch Subtraktion der Verdampfungsenthalpie von Wasser h_v von der gesamten Trocknungsenergie h_V .

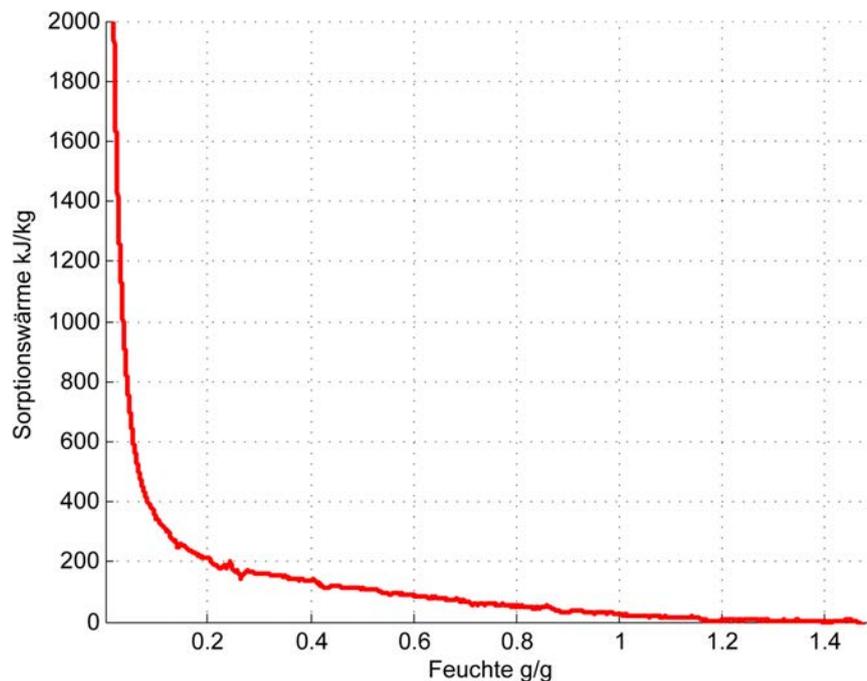


Abbildung 8.6.: Messergebnis einer Zellstoffprobe mit der Simultanen Thermoanalyse. Der Anstieg ist stark progressiv und steht im Widerspruch mit der Theorie, wonach eine Saturation im Bereich der Monolayer-Feuchte eintritt.

8.2.4. Fazit

Prinzipiell wäre die Messung der Trocknungsenergie mittels Simultaner Thermoanalyse die optimale Wahl, um die differentielle Sorptionsenthalpie direkt zu bestimmen. In Testreihen, bei der verschiedene Messprinzipien verglichen wurde, zeigten sich signifikante Abweichungen der Simultanen Thermoanalyse zu allen anderen Bestimmungsmethoden der Sorptionsenthalpie. Ein Beispiel ist in Abbildung 8.6 dargestellt, auffällig ist vor allem der stark progressive Anstieg. Die Gründe dafür werden ausführlich in [91] diskutiert. Unter anderem liegt ein Hauptproblem in der Kalibrierung des Geräts. Der vorrangige Einsatzbereich aller dynamischen Differenzkalorimeter liegt in weit höheren Temperaturbereichen - die Kalibrierung auf rund 80°C stellte sich daher als diffizil heraus. Als weiteres, in unserem Fall nicht lösbares Problem, kristallisierte sich der unvermeidbare Masseverlust während der Trocknung heraus, der bei nassen Proben durchaus 300 % betragen kann. Die Kalibrierung bezieht sich immer auf eine fixe Einwaage – grobe Masseänderungen sind daher nicht vorgesehen [96] und können zu massiven Abweichungen in den gemessenen Energien führen.

9. Bestimmung der Trocknungskinetik

Neben der Trocknungsenergie von Faserstoffen, die sich über die Bestimmung der Sorptionsenthalpie ermitteln lässt, ist die Trocknungskinetik von entscheidender Bedeutung.

In Abschnitt 6.2 (Gleichung 6.4) wurde die Trocknungsrate bzw. Verdampfungsrate zwischen zwei Punkten der Trocknung 1 und 2 eingeführt:

$$\dot{g}_{12} = \frac{m_1 - m_2}{A(t_2 - t_1)} \quad (9.1)$$

Mit dieser Formel kann man aus der Masseänderung über der Zeit die Trocknungsrate bestimmen, vergleiche Abschnitt 9.3. Prinzipiell lässt sich, wie in Abschnitt 6.2.2 (Gleichung 6.6) gezeigt, die Trocknungsrate im ersten Trockenabschnitt bei Kenntnis aller Unbekannten berechnen:

$$\dot{g} = \frac{\beta}{R_D \cdot T} \cdot (p_{d^s} - p_{d,L}) \quad (9.2)$$

Bei konstanten Trocknungsbedingungen ist der Stoffübergangskoeffizient β im ersten Trockenabschnitt der entscheidende Parameter, der Unterschiede zwischen verschiedenen Stoffproben erklären könnte. Für Vergleiche ist der Parameter aber nicht praktikabel, da im weiteren Verlauf der Trocknung (im zweiten Trockenabschnitt) auch die Diffusion die Verdampfung beeinflusst. Unterschiede in der Trocknungskinetik zweier Stoffe lassen sich demnach am einfachsten durch direkte Messung der Trocknungsgeschwindigkeit darstellen.

In [97] wurde ein Verfahren beschrieben, bei dem unterschiedliche Papierproben auf einer heißen Platte getrocknet wurden. Die Wärmeübertragung erfolgt demnach durch Konduktion, wodurch die übertragene Energiemenge in hohem Maße vom Kontaktverhalten der Probe auf der Platte abhängt. Demnach beeinflussen die Bespannung und Oberfläche der Platte das Ergebnis. Um rein die unterschiedlichen Trocknungsgeschwindigkeiten von Papierproben zu ermitteln und somit den Einfluss der Wärmeübertragung zu minimieren

bietet es sich an, die Trocknung durch reine Konvektion, i.e. nur durch heiße Luft, zu erzielen.

Reine Konvektionstrocknung ergibt sich bei der Trocknung eines Laborblattes in einem konventionellen Trockenschrank. Alle entscheidenden Parameter, wie Trocknungstemperatur, Probenfeuchte und Trocknungszeit sind aber mehr oder weniger unkontrolliert. Im Rahmen des Projekts wurde ein Trockenschrank so umgebaut, dass all diese Parameter kontrolliert werden können und somit reproduzierbare Trocknungsversuche gefahren werden können.

9.1. Umgebauter Trockenschrank zur Messung der Trocknungsgeschwindigkeit

Die Messung basiert auf einem handelsüblichen Trockenschrank der *Firma Heraeus*. Der Trockenschrank wurde im Inneren durch eine Probenhalterung erweitert, welche mittels Stahlseil an einer Hochpräzisions-Unterflurwaage (*Ohaus PA213C*), Genauigkeit $\pm 0.0001g$, befestigt ist. Die Probe hängt somit frei und kann von beiden Seiten trocknen. Über das Freeware-Programm *Termite 3.1* wird das Messsignal der Waage über die RS232 Schnittstelle ausgelesen und im Sekundentakt gespeichert.

Entscheidend für die Qualität der Messung der Trocknungsgeschwindigkeit ist die konstante Heizleistung des Trockenschrankes. Die im Originalzustand verbaute Zweipunktregelung für die Temperatursteuerung des Schrankes (Bimetallthermometer mit Hysterese) erwies sich als zu träge. Eine Temperatur von 100 °C wird beispielsweise in einem 7 Minuten Zyklus geregelt, wobei nach einer 2 minütigen Heizperiode immer 5 Minuten Pause folgen. Bei Abweichungen vom Sollwert erfolgt eine Nachregelung erst sehr verspätet (große Hysterese).

Um konstante Trocknungsbedingungen zu realisieren, wurde die bestehende Regelung überbrückt und durch eine Phasenanschnittsteuerung ersetzt, wodurch die Heizstäbe nicht abwechselnd ein- bzw. ausgeschaltet werden, sondern permanent konstant mit reduzierter Leistung betrieben werden können. Durch diese Leistungssteuerung ließ sich im Trockenschrank eine konstante Temperatur über einen langen Zeitraum einstellen, die sich auch nach Störungen, wie z.B. Türöffnen, schnell stabilisiert. Festzuhalten ist, dass es sich um keine Regelung handelt - die Heizleistung erfolgt demnach immer unabhängig von der aktuellen Temperatur.

Als ebenfalls unzureichend erwies sich die integrierte Temperaturmessung, die sich einerseits zu nahe an der Decke befand (Temperatur höher als in Probenähe) und andererseits zu träge reagierte. Um die Temperatur in der Nähe der Probe zu messen, wurde ein Thermoelement (Testo, an Messgerät *Testo 445*) knapp über dem Probenhalter installiert.

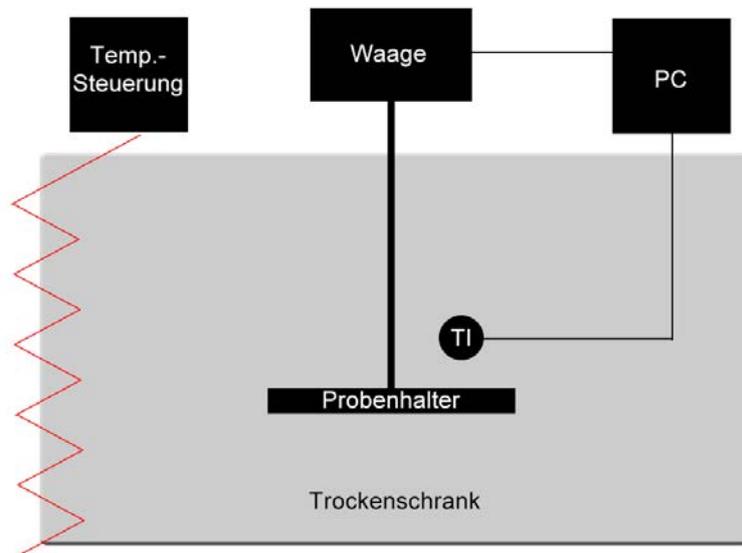


Abbildung 9.1.: Prinzipskizze des umgebauten Trockenschrankes.

Die Feuchtigkeit im Trockenschrank entspricht der Umgebungsfeuchte und die zusätzliche Feuchtigkeit aus der Blattverdampfung wird durch eine Öffnung mit Hilfe eines kleinen Ventilators, abtransportiert.

Eine Prinzipskizze des umgebauten Trockenschrankes ist in Abbildung 9.1 dargestellt.

9.2. Messablauf

Prinzipiell eignen sich alle feuchten Papierproben für die Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit. Für die Versuche wurden jedoch ausnahmslos Laborblätter (Rapid Köthen, ISO 5269-2) verwendet. Erste Versuche zeigten, dass die nassen Blätter direkt nach der Blattbildung noch eine zu geringe mechanische Festigkeit aufweisen, um sie direkt zur Trocknung auf den Probenhalter im Trockenschrank zu legen. Auch das Vortrocknen in den Trocknern der Blattbildungsanlage erwies sich als nicht praktikabel, da auch exakt konstant gehaltene Vortrocknungszeiten zu unterschiedlichen Trockengehalten führten. Der Grund hierfür lag in den Temperaturschwankungen der Trockner. Als reproduzierbare Methode erwies sich die Vorentwässerung in einer Hydrauliklaborpresse. Die Blätter wurden jeweils für 10 s bei 10 MPa ausgepresst. Nach der mechanischen Entwässerung weisen Laborblätter genügend Festigkeit zum weiteren Handling des Versuchs auf. Abbildung 9.2 zeigt die Trockengehalte der vier Stoffproben nach der Presse. Es zeigt sich,

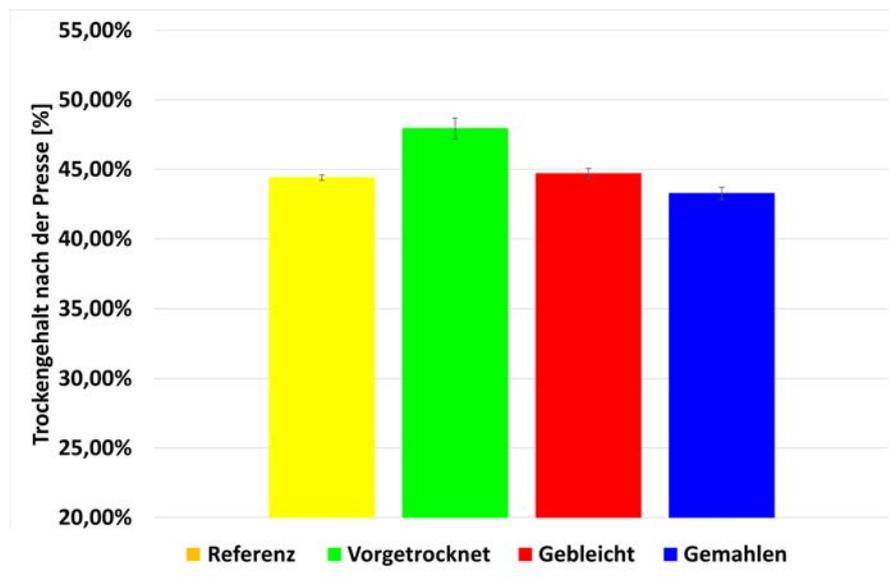


Abbildung 9.2.: Trockengehalte der vier Stoffproben nach der hydraulischen Laborpresse. Da mit einem sehr hohen Pressdruck (10 MPa) über eine sehr lange Zeitspanne (10 s) gepresst wurde, lassen sich die Ergebnisse als maximal mögliche mechanische Entwässerung interpretieren. Die vorgetrocknete Stoffprobe zeigt den signifikant niedrigsten Trockengehalt nach der Laborpresse und somit das beste Entwässerungspotential.

dass die Entwässerung in der Laborpresse relativ geringe Schwankungen aufweist (die Fehlerbalken entsprechen 95 % KI Intervalle der Mittelwerte) und somit die erhaltenen Werte gut verglichen werden können. Die Daten können als eine Art Grenzwert für die maximale mechanische Entwässerung interpretiert werden, da die Belastungsspitze auf Niveau industrieller Pressen liegt, aber die Presszeit mehr als 1000fach länger ist.

Als Flächengewicht wurde 200 g/m^2 gewählt, da die erhöhte Grammaturn den relativen Messfehler der Waage reduziert. Das Einlegen in den Trockenschrank erfolgt durch ein 15 sekündiges Öffnen der Türe, wodurch sich die Temperatur im Schrank von 120°C auf 105°C reduziert. Die Temperatur bleibt während der Aufwärmphase und dem ersten Trockenabschnitt konstant und beginnt erst gegen Ende des Trockenprozesses mit Abnahme der Trocknungsgeschwindigkeit zu steigen. Sobald die Waage keine Massenabnahme mehr zeigt, ist der Trockenprozess abgeschlossen und das Blatt kann entnommen werden, die Temperatur hat am Ende wieder die ursprünglichen 120°C erreicht (vergleiche Abbildung 9.3).

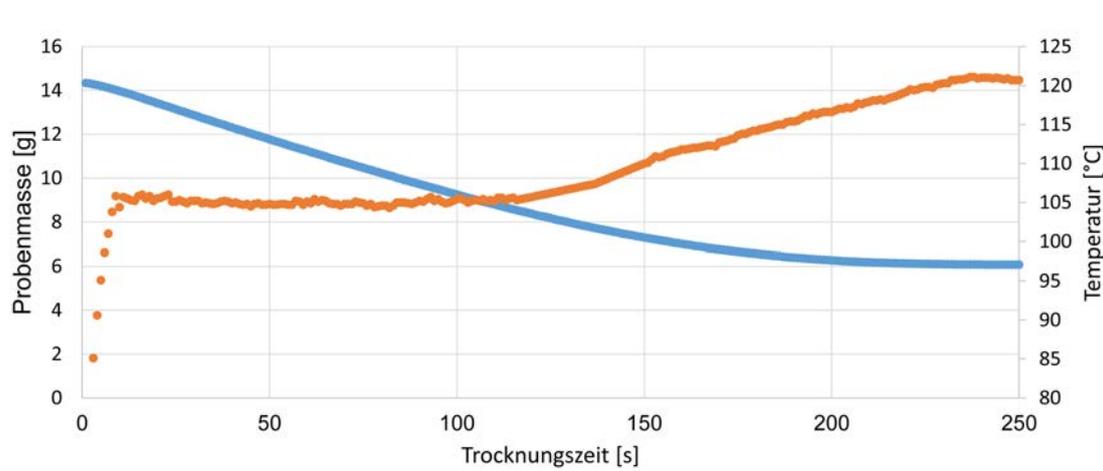


Abbildung 9.3.: Die Rohdaten des Trocknungsversuchs entsprechen der Probenmasse bzw. der Temperatur über der Zeit.

9.3. Messauswertung

Die Messdaten aus dem Trockenversuch entsprechen dem Signal der Waage im Sekunden-takt aufgelöst. In Abbildung 9.3 ist ein Beispiel für die geplotteten Rohdaten dargestellt, bei dem auch die gemessene Temperatur eingezeichnet ist.

Aus der Probenmasse während der Trocknung und der Trockenmasse lässt sich, wie in Abschnitt 6.2 auf Seite 59 gezeigt, der Feuchtegehalt bestimmen.

Die Trocknungsgeschwindigkeit ergibt sich nach Gleichung 9.1 durch Massenabnahme pro Zeiteinheit und der Trocknungsfläche (Blattoberfläche $A = 0.0317m^2$), wobei durch die freihängende Probe beide Seiten gleichzeitig trocknen können und somit die Trocknungs-oberfläche der zweifachen Blattoberfläche entspricht. Abbildung 9.4 zeigt die berechnete Trocknungsrate über der Blattfeuchte, die Datenpunkte entsprechen einem gleitenden Mittelwert von 10 Sekunden, da die Messauflösung von 1 Sekunde zu einem relativ hohen Messrauschen führte. Es zeigt sich, dass die im Theorieteil erklärte Aufwärmphase klar erkennbar ist. Durch die mechanische Vorentwässerung beginnt die thermische Trocknung relativ spät, wodurch sich der erste Trockenabschnitt, bei dem eine konstante Trocknungsrate zu erwarten wäre nicht zeigt. Ein kleiner, relativ konstanter Bereich der Trocknungsrate ist im Bereich von 1.15-1.3 kg/kg Blattfeuchte zu beobachten, der als Ende des 1. Trockenabschnitts interpretiert werden kann. Der Übergang zum dritten Trocknungsabschnitt zeigt sich nicht stark ausgeprägt, liegt aber im Bereich unterhalb einer Feuchte von 0.18 kg/kg (entspricht dem Beginn des Anstiegs der Sorptionsenthalpie) und ist von einer immer stärker sinkenden Trocknungsrate gekennzeichnet.

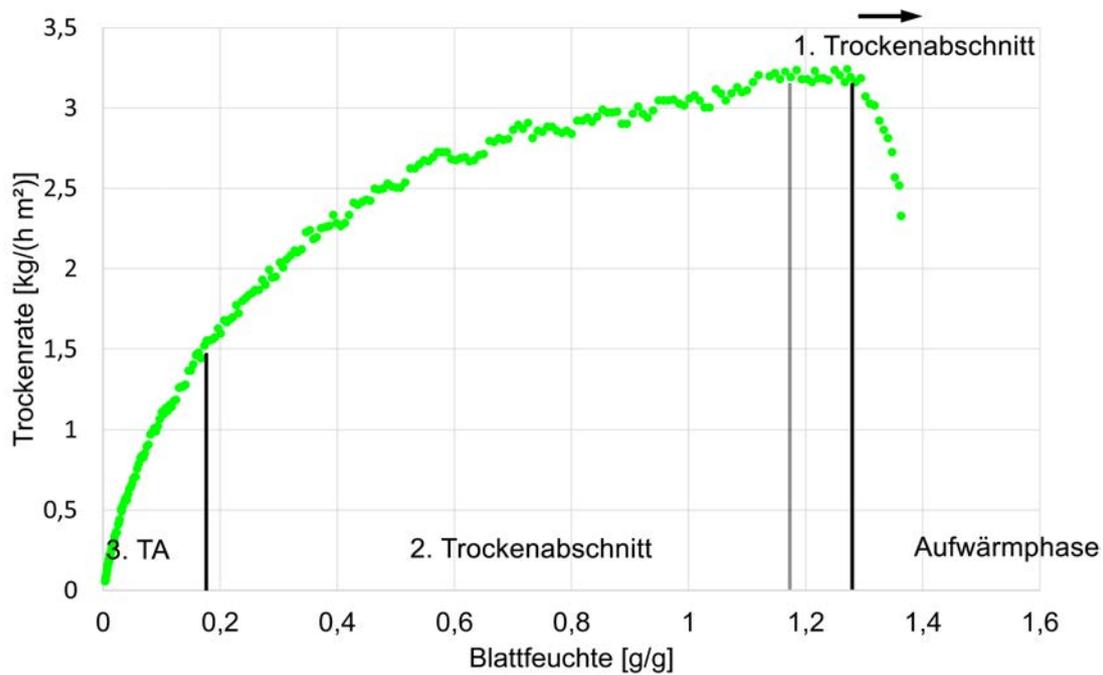


Abbildung 9.4.: Die Auswertung der Trocknungsgeschwindigkeit über der Blattfeuchte aus einem Trocknungsversuch zeigt die im Theorieteil gezeigte Aufwärmphase. Der erste Trockenabschnitt, der eine konstante Trocknungsrate zeigen soll, ist nicht klar ersichtlich. Es wäre zu erwarten, dass der erste Trockenabschnitt bei höherer Feuchte beginnt und deswegen nicht bzw. nur als kleiner Bereich sichtbar ist.

Aus der Trocknungsgeschwindigkeit lässt sich durch Umformung von Gleichung 6.6 der Stoffübergangskoeffizient β berechnen:

$$\beta = \frac{\dot{g} \cdot R_D \cdot T}{(p_{dS} - p_{d,L})} \quad (9.3)$$

Mit der Trocknungsrate aus Abbildung 9.4 $\dot{g} = 3.25 \text{ kg/hm}^2$ bei einer Feuchte von 1.2 kg/kg ergibt sich ein Stoffübergangskoeffizient von $0.0032 \text{ m}^2/\text{s}$. Die Berechnung basiert auf einer Blatttemperatur von 80°C ($p_{dS} = 0.47\text{bar}$), einem Partialdruck der Luft $p_{d,L}$ von 0.015bar und der Gaskonstante von Wasserdampf $R_D = 461.5 \text{ J/kgK}$. Der Stoffübergangskoeffizient bei industrieller Papiertrocknung liegt um den Faktor 10 (Zylindertrocknung) bis 20 (Infrarottrocknung) höher [98].

10. Einfluss von Mahlung, Bleiche und Vortrocknung auf Trocknungsenergie und Trocknungskinetik

10.1. Motivation

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Trocknungsgeschwindigkeit und Trocknungsenergie definiert und aufgezeigt, welche Möglichkeiten es gibt, diese zu messen. Die Ziele dieser Arbeit im Bereich der Papiertrocknung beschäftigen sich vorrangig mit der Frage, worin die Gründe liegen, dass gewisse Rezepturen bei gleichen Maschineneinstellungen *besser* trocknen als andere. In der Praxis der Papierherstellung lässt sich diese Frage nicht klar beantworten, da Unterschiede in der Trocknung entweder auf kinetische (Trocknungsgeschwindigkeiten) oder auf energetische Effekte (Trockenenergien) zurückzuführen sind. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, dass die mechanischen Entwässerungen in der Pressenpartie zwischen zwei Stoffen abweichen und die Differenzen im Trockengehalt in die Trockenpartie durchgeschleift werden. Des Weiteren kann sich die Wärmeübertragung ins Papier unterscheiden, z.B. durch verschiedene Züge bzw. Topographien (Rauigkeiten). In diesem Kapitel werden die Unterschiede während der Trocknung (energetisch und kinetisch) behandelt, da im Rahmen der Trocknungsversuche jedoch eine mechanische Vorentwässerung in einer Laborpresse erfolgte, sind auch Messdaten für die Pressentwässerung vorhanden. Die Wahl der Stoffproben ist so getroffen, dass die Einflüsse verschiedener Behandlungen wie Mahlung, Bleiche und Vortrocknung isoliert analysiert werden können (vergleiche Abschnitt 10.2.1).

Die Sorptionsenthalpie, i.e. die zusätzlich benötigte Energie zur Lösung von Bindungen zwischen Fasermaterial und Wasser, lässt sich, wie beschrieben entweder durch direkte Methoden (kalorimetrische Messung) oder durch indirekte Methoden (Ableitung aus Isothermen) ermitteln. Der Fokus in der Analyse dieser unterschiedlichen Methoden liegt im Vergleich und der Bewertung von Isothermen Modellen hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie. Dafür werden jeweils zwei Einzeltemperaturmodelle (BET, GAB) und zwei Multitemperaturmodelle (Heikkilä, Anderson) auf einen umfangreichen Datensatz an Desorptionsisothermen gefittet. Zur besseren Einschätzung der wurde die Ergebnisse aus Isothermen durch kalorimetrische Messungen überprüft. Nach den guten Erfahrungen in vergangenen Arbeiten [93, 56, 94] wurden alle Stoffpro-

	<i>Mahlgrad</i>	<i>Kappa</i>	<i>Vortrocknung</i>
Referenz	15 SR	42	nein
Gemahlen	30 SR	42	nein
Gebleicht	15 SR	12	nein
Vorgetrocknet	15 SR	42	5 mal

Tabelle 10.1.: Übersicht über die Eigenschaften der vier getesteten Stoffproben.

ben auch im Reaktionskalorimeter CPA202 vermessen.

Neben der Trocknungsenergie der Stoffproben wurde auch die Trocknungskinetik bestimmt und somit die Fragestellung beantwortet, ob Stoffe eventuell bei gleicher Trocknungsenergie unterschiedlich trocknen. Als Messequipment zur Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit wurde der in Kapitel 9 beschriebene Messaufbau in einem Trockenschrank verwendet.

10.2. Versuchsgestaltung

10.2.1. Stoffproben

Intention der Wahl der Stoffproben war es, den isolierten Einfluss der Prozessschritte Mahlung, Bleiche und Vortrocknung (Verhornung) sichtbar zu machen. Die Referenzprobe ist ein ungebleichter (Kappa Wert 42), ungemahlener (15 Schopper Riegler) nicht getrockneter Fichtensulfat-Zellstoff aus industrieller Produktion. Basierend auf der Referenzprobe wurde jeweils nur eine Stoffeigenschaft verändert. Einen Überblick gibt Tabelle 10.1.

Die gemahlene Stoffprobe mit 30 Schopper Riegler wurde durch eine 50 minütige Labormahlung der Referenzprobe (15 Schopper Riegler) im Valley Beater gewonnen. Zur Bleiche wurde die Referenzprobe in einem Laborkocher unter 8bar Druck bei 115°C einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Reaktionszeit wurde mit 60 Minuten festgesetzt, der pH Wert mit Natronlauge auf $pH = 11.5$ eingestellt. Im Anschluss erfolgte eine Peroxidstufe (2 Stunden bei 50 °C), welche den Kappa-Wert am Ende von ursprünglich 42 auf 12 reduzierte.

Um den Einfluss der Verhornung ausgeprägt darstellen zu können, wurde die Referenzprobe fünffach getrocknet, wobei folgende Prozessschritte fünfmal wiederholt wurden:

- Mechanische Vorentwässerung durch Absaugung über einem Filterblatt
- Trocknung des Faserkuchens im Trockenschrank bei 105°C

- Zerreißen des Kuchens und erneutes Aufschlagen

Vorversuche haben gezeigt, dass sich die Faserlängenverteilung signifikant ändert, wenn die Entwässerung nicht über einem Filterblatt, sondern im Rapid-Köthen Blattbildner durchgeführt wird, da bei jeder Blattbildung Feinstoffe mit dem Abwasser verloren gehen.

10.2.2. Messung der Desorptionsisothermen

Zur Messung der Sorptionsisothermen wurde die in Abschnitt 7.3.2 beschriebene Dynamic Vapor Sorption verwendet. Die Stoffproben wurden bei drei verschiedenen Temperaturen (25, 50, 60°C) mit einer DVS Advantage gemessen. Jede Desorptionsisotherme besteht aus 20-25 Datenpunkten. Durchgeführt wurden die Versuche im Labor des Herstellers *Surface Measurement Systems Ltd.* in London. Mit 60°C war bereits die maximale Arbeitstemperatur des Geräts erreicht, typischerweise wird industrielle Papiertrocknung jedoch auf etwas höherem Temperaturniveau betrieben. Um Daten auch bei höheren Temperaturen auswerten zu können, wurden Messungen auch bei 80 °C mit der gebleichten und vorgetrocknete Stoffprobe mit einem anderen DVS Gerät durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein *DVS Advantage ET*, wobei die Messung bei *Surface Measurement Systems Ltd.*, Allentown, Pennsylvania, US stattfand. Diese DVS kann Isothermen bei Temperaturen bis zu 85°C aufnehmen, es wurde jedoch empfohlen, nicht über 80°C zu gehen um eine maximale Messgenauigkeit zu garantieren.

Die Desorptionsisothermen Messungen zeigten sehr hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit beider DVS-Geräte im Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit von $\phi = 5-85\%$. Bei höheren Feuchten verzögert sich die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption aufgrund des sinkenden Diffusionskoeffizienten, wodurch es zu Schwierigkeiten mit der Messung kam. Um diese Probleme zu umgehen wurde die maximale Zeit pro Feuchtigkeitsschritt maßgeblich erhöht, wodurch die Messung einer Temperaturkurve mehr als einen Tag in Anspruch nahm. Auch extrem niedrige Luftfeuchtigkeitswerte unter $\leq 5\%$ sind messtechnisch nicht leicht zu erfassen, da die Einstellung von beinahe trockenen Bedingungen vor allem bei niedrigeren Temperaturen schwierig ist. Darüber hinaus ist die Messgenauigkeit der Luftfeuchtigkeit in diesem Bereich limitiert auf eine Abweichung von $\pm 1\%$, was zu einem recht großen relativen Fehler führt.

10.2.3. Modellierung der Isothermen

Mit Hilfe der DVS-Daten wurden die Parameter der Modellgleichungen BET, GAB Anderson und Heikkilä bestimmt.

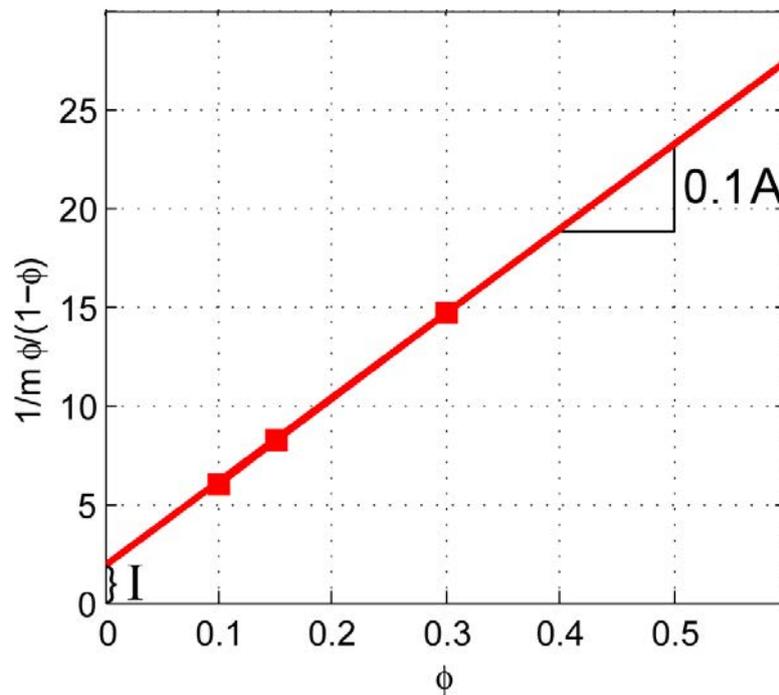


Abbildung 10.1.: Mit diesem BET-Plot lassen sich die Hilfsparameter A (Steigung der Geraden) und I (Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate) ablesen, siehe auch [99].

Einzeltemperaturmodelle

In der Publikation von Brunauer, Emmett und Teller [62] wird die exakte Ermittlung der BET Koeffizienten beschrieben, die auf einer Linearisierung der Gleichung und dem sogenannten BET-Plot basieren. Ein Fitten der Parameter ist daher nicht notwendig und funktioniert auch nur bedingt.

Für den BET-Plot wird über der relativen Luftfeuchtigkeit ϕ der Term $\frac{1}{m} \frac{\phi}{1-\phi}$ aufgetragen – m entspricht der Masse des Papierblatts. Sollte der Verlauf der aufgenommenen Isothermen-Punkte der BET-Gleichung genügen, lassen sich die Werte im Bereich 5-35 % relative Luftfeuchtigkeit als Gerade darstellen, aus der man die Hilfsparameter A und I auslesen kann. Die Steigung dieser Geraden entspricht A , aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate erhält man I . Ein Beispiel für die Anwendung dieser Methode zeigt Abbildung 10.1.

Die BET-Konstanten z_M und C_B aus Gleichung 7.7 lassen sich nun wie folgt berechnen:

$$z_M = \frac{1}{A + I} \quad (10.1)$$

$$C_B = 1 + \frac{A}{I} \quad (10.2)$$

Da die BET-Gleichung keine Temperaturabhängigkeit beinhaltet, ist es erforderlich, für Messdaten bei unterschiedlichen Temperaturen unabhängige BET-Koeffizienten zu ermitteln. Des Weiteren erfolgt die Berechnung der Sorptionsenthalpie nicht mittels analytischer Ableitung sondern unter Verwendung der graphischen Differentiation (beschrieben in Abschnitt 7.1.2). Da eine händische Berechnung erheblichen zeitlichen Aufwand bedeutet, wurde hierfür ein Matlab Skript erstellt, welches die Berechnung automatisiert.

Das GAB-Modell (vergleiche Abschnitt 7.1.3) ist eine Erweiterung der BET-Gleichung und die Parameter ließen sich prinzipiell auch geometrisch ermitteln. Da ein Fit mithilfe von Matlab sehr gute Ergebnisse zeigte, wurden die Parameter z_M , C_G und K_G mittels der Funktion `lsqcurvefit()` berechnet (Least Square Fit), die auch bei großen Abweichungen der Startwerte von den Endwerten (Faktor 10) stabile Resultate lieferte.

Abbildung 10.2 vergleicht den BET- und GAB-Fit der vorgetrockneten Stoffprobe bei 25°C und 50°C. Wie zu erwarten, zeigt das BET-Modell bei beiden Temperaturen sehr gute Ergebnisse, bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 %. Wie in der Literatur beschrieben, können Werte bei darüber liegenden Luftfeuchten nicht mehr modelliert werden, die Datenpunkte werden in diesem Bereich unterschätzt, i.e. die berechneten Werte für ϕ sind höher als die gemessenen. Da das GAB-Modell eine Erweiterung der BET-Gleichung um einen zusätzlichen Parameter darstellt und somit einen weiteren Freiheitsgrad aufweist, sind die Ergebnisse bis $\phi = 0.4$ nahezu ident. Bei höheren Luftfechtigkeiten kommt der zusätzliche Parameter zum Tragen, der die GAB-Gleichung im Vergleich zu BET wesentlich flexibler macht und damit den Anwendungsbereich stark erweitert. Beinahe alle Datenpunkte der vier geplotteten Isothermen werden perfekt gefittet. Das Bestimmtheitsmaß R^2 des GAB-Fits liegt für alle Stoffproben (14 Datensätze) zwischen 99.89 und 99.99 %. Diese Ergebnisse decken sich mit den in Abschnitt 7.1.3 beschriebenen Erfahrungen aus der Literatur, wonach sich das Modell für den Fit von Holz- bzw. Zellstoffproben hervorragend eignet.

Multitemperaturmodelle

Sowohl das Anderson-Modell (vergleiche Abschnitt 7.2.3) als auch das Heikkilä-Modell (vergleiche Abschnitt 7.2.1) wurden mittels der Matlab-Funktion `lsqcurvefit()` gefittet. Da die Temperatur ein Parameter beider Gleichungen ist, werden die vier Konstanten jeweils für eine gesamte Stoffprobe, i.e. alle Messtemperaturen, bestimmt und können

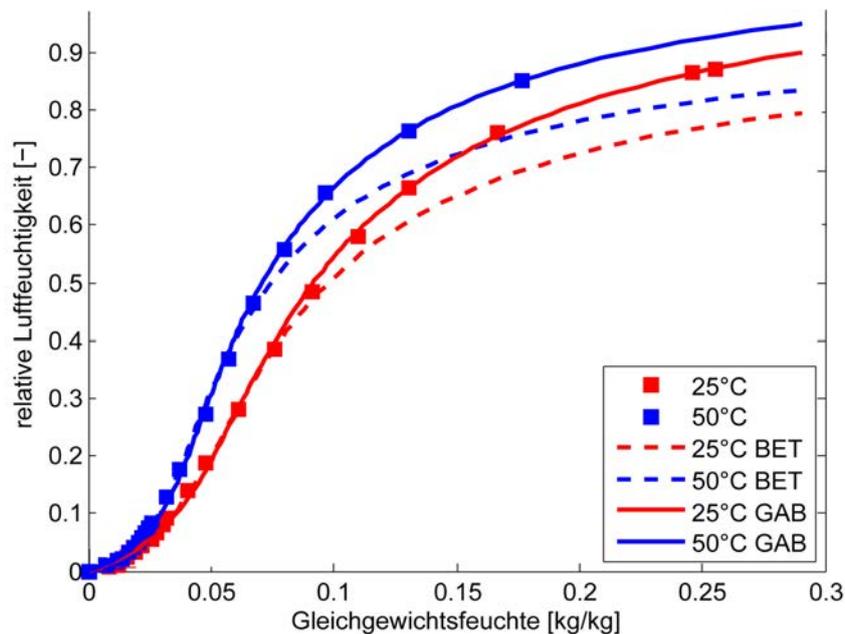


Abbildung 10.2.: Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit BET und GAB bei 25°C und 50°C.

somit Datenpunkte bei allen Blattfeuchten und Temperaturen innerhalb des Messbereichs vorhersagen.

Die Heikkilä-Isothermenfits für alle vier Stoffproben sind in den Abbildungen 10.3 – 10.6 ab Seite 107 dargestellt. Die Modellierung ist zufriedenstellend ($R^2 = 0.99$), vor allem im Bereich niedriger relativer Luftfeuchtigkeit. Bei höheren ϕ Werten (über 70 %) unterschätzt das Heikkilä-Modell die Blattfeuchte. Die Qualität des Fits lässt sich durch eine vierte Versuchstemperatur und damit eine Erhöhung der Datenmenge steigern, erkennbar bei der gebleichten (Abbildung 10.5) und vorgetrockneten Stoffprobe (Abbildung 10.6) im Vergleich zur Referenz und der gemahlten Probe ((Abbildungen 10.3) und 10.4). Diese Ergebnisse sind plausibel, da Multitemperaturmodelle in der Lage sein müssen, zwei Aspekte der Isothermen-Daten abzudecken. Einerseits gilt es die prinzipielle, S-förmige Gestalt der Desorptionsisothermen abzubilden, andererseits muss auch die Verschiebung zwischen den unterschiedlichen Temperaturen richtig modelliert werden. Während für die Form der Isothermen eine Temperaturkurve ausreicht, ist für die Verschiebung ein Minimum von drei Temperaturen vorgegeben. Die Qualität des Fits steigt mit der Anzahl der unterschiedlichen Temperaturen, da immer mehr Informationen über die Temperaturabhängigkeit und damit die Spreizung der Temperaturen in den Fit eingehen.

Abbildung 10.7 zeigt ein Beispiel für die Modellierung mit der Anderson-Gleichung. Im

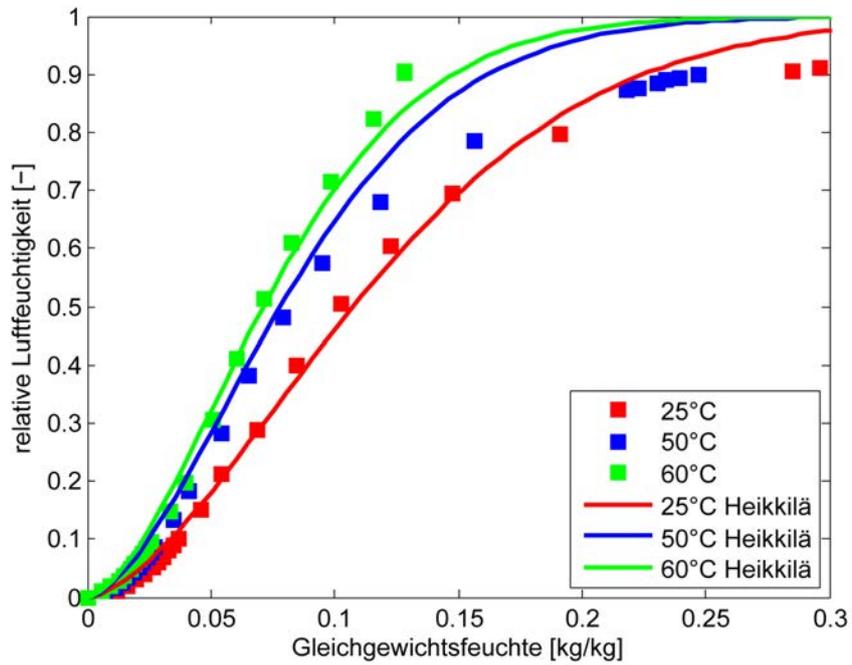


Abbildung 10.3.: Modellierung der Referenz-Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C und 60°C.

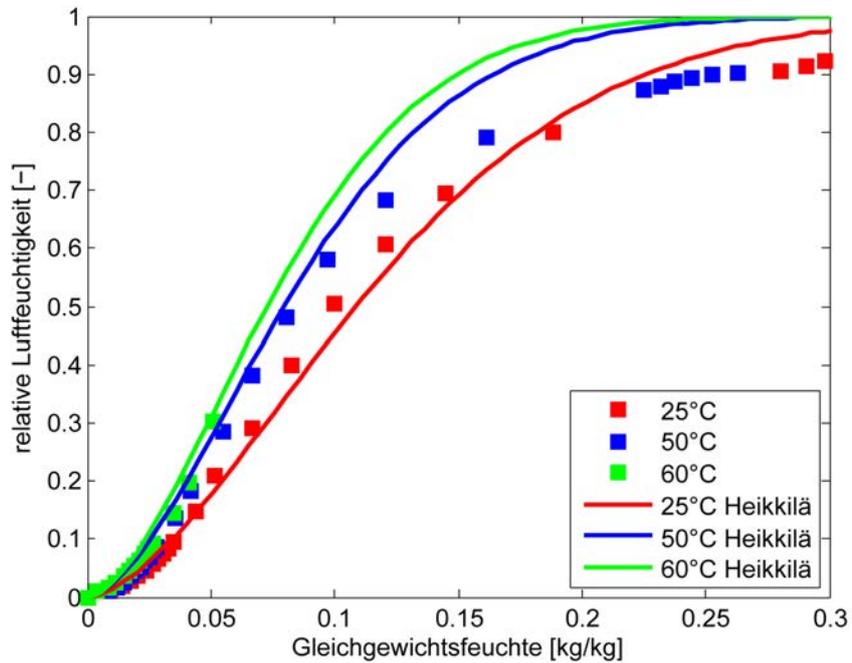


Abbildung 10.4.: Modellierung der gemahlene Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C und 60°C.

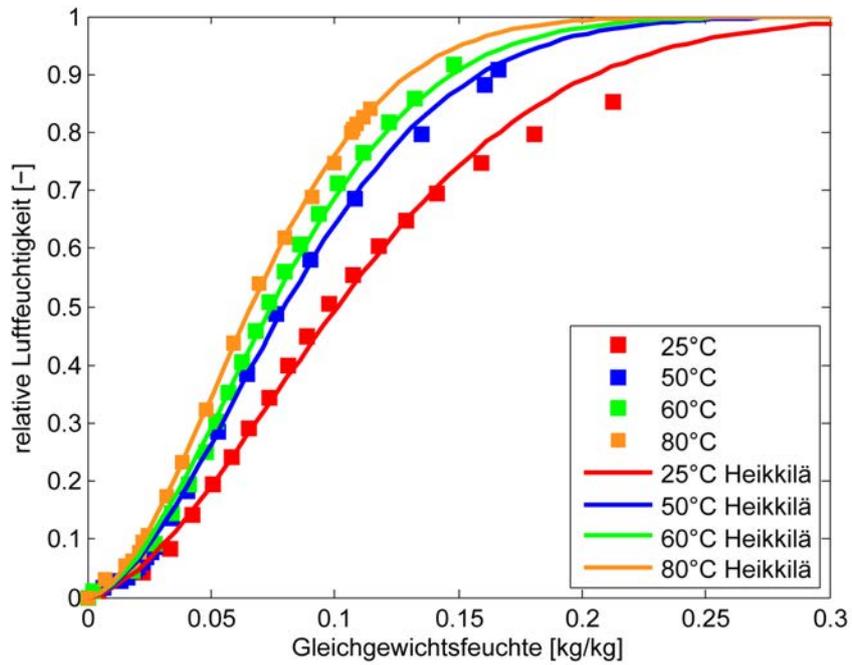


Abbildung 10.5.: Modellierung der gebleichten Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C.

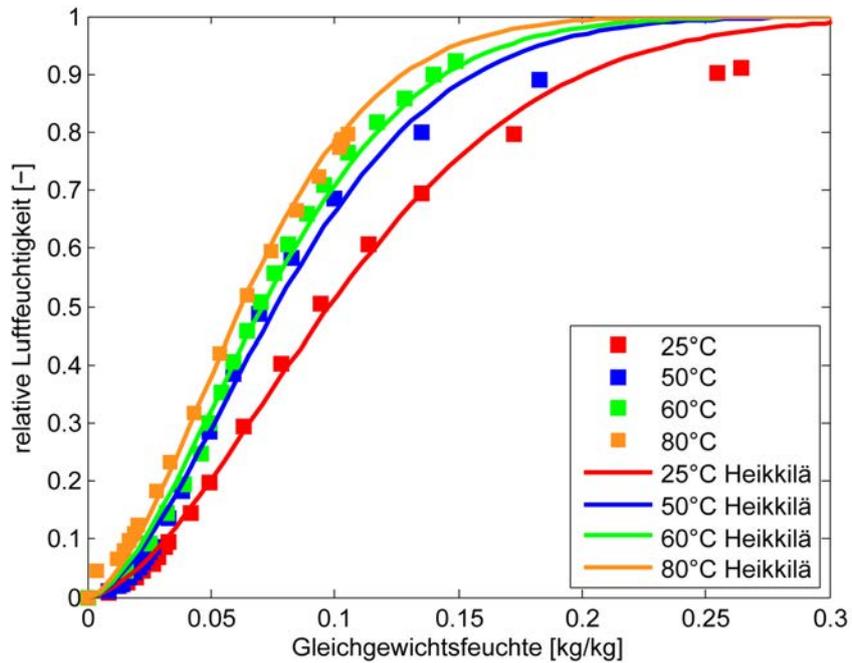


Abbildung 10.6.: Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C.

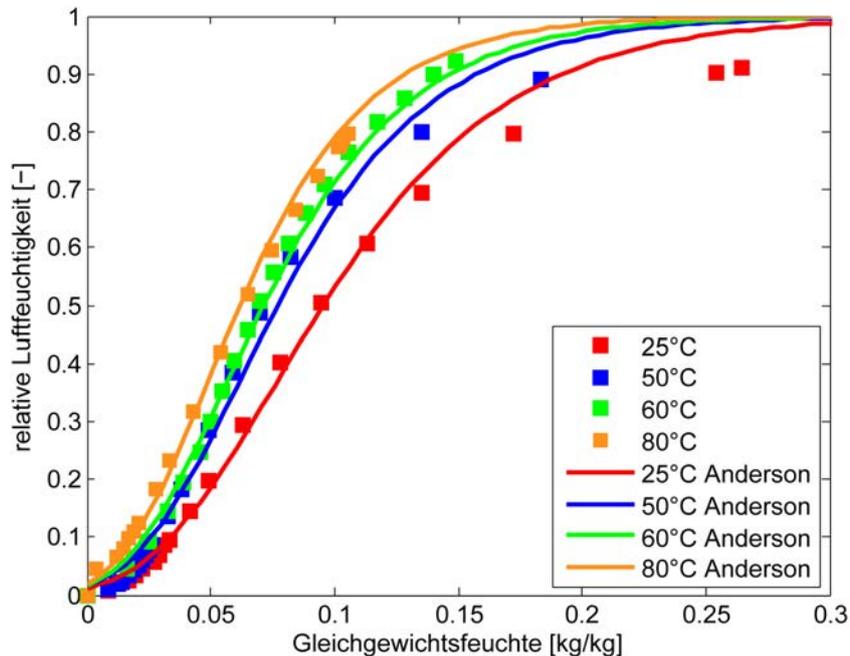


Abbildung 10.7.: Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit dem Anderson-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C.

Prinzipiell werden die Datensätze gut vorhergesagt ($R^2 > 0.99$), bei höherer relativer Luftfeuchtigkeit ergibt sich eine dem Heikkilä-Ansatz ähnliche Modellierung. Eine nähere Betrachtung (Abbildung 10.8) bei Werten von $\phi < 0.1$ macht deutlich, dass die Datenpunkte nicht getroffen werden. Schwerer wiegt jedoch, dass die Kurven den Ursprung nicht treffen, sondern die Ordinate bereits bei $\phi \approx 0.03$ schneiden. Dieses Verhalten zeigte sich bei allen vier Stoffen und steht mit der Adsorptionstheorie im Widerspruch, woraus sich schließen lässt, dass der Anderson-Ansatz für die Modellierung im Bereich extrem niedriger relativer Luftfeuchtigkeit nicht geeignet ist. Damit lässt sich auch die Sorptionenthalpie nicht bestimmen, da diese speziell im Bereich niedriger Feuchte relevant ist.

10.2.4. Messung der Sorptionenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter

Die Messung basiert auf den in Abschnitt 8.1 beschriebenen Methoden. Die vier Stoffproben wurden mit dem Reaktionskalorimeter *CPA202* der Firma *Chemisens* im Herstellerlabor in Lund vermessen. Als Messtemperatur wurde 80°C festgelegt.

Pro Stoffprobe wurden jeweils drei Messungen durchgeführt, wobei sich die Wiederholbarkeit als sehr gut herausstellte, auch bei nach einigen Monaten replizierten Messungen.

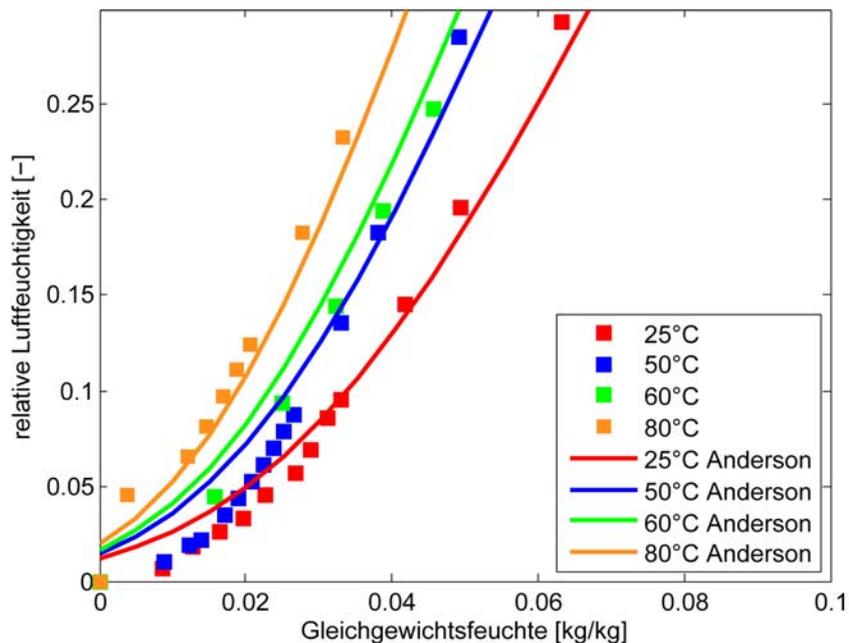


Abbildung 10.8.: Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit dem Anderson-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C im Bereich niedriger relativer Luftfeuchtigkeit. Die Kurven schneiden die y-Achse bei $\phi > 0$ (physikalisch nicht möglich).

Die Abweichungen innerhalb einer Messserie stellten sich mit 1-2 % als sehr klein heraus, bei der gemahlten Stoffprobe wurde sogar jeweils immer der gleiche Wert gemessen (46 kJ/kg). Es konnten keine Probleme im Handling bzw. der Messung an sich beobachtet werden.

10.2.5. Messung der Trocknungskinetik

Alle Stoffproben wurden auch auf ihre Trocknungskinetik, i.e. die Trocknungsgeschwindigkeit, untersucht. Als Messgerät fungierte der in Abschnitt 9 beschriebene Trockenschrank. Von jeder Probe wurden 200 g/m² Laborblätter erstellt und 3-5 Trocknungskurven aufgenommen.

Während die Massebestimmung mit der Präzisionswaage und die Temperaturmessung problemlos über den gesamten Versuchszeitraum funktionierten, setzte die Phasenanschnittssteuerung zeitweise aus, wodurch die Heizleistung schlagartig von 30 % auf 100 % anstieg. Die betroffenen Proben konnten durch die Temperaturmessung sofort identifiziert und ausgeschieden werden. Nach Neustart der Steuerung stabilisierte sich die Temperatur nach rund 45 Minuten wieder und die Messung konnte wiederholt werden.

10.3. Ergebnisse und Interpretation

10.3.1. Sorptionsenthalpie aus Einzeltemperaturmodellen

Abbildung 10.9 zeigt den Vergleich der differentiellen Sorptionsenthalpie durch Modellierung mit BET und GAB bzw. einer reinen linearen Interpolation der Datenpunkte (numerische Methode). Die Resultate basieren auf der 50°C und 60°C Desorptionsisotherme der Referenzprobe (siehe Abbildung 10.3, grüne und blaue Datenpunkte), h_S entspricht demnach der mittleren arithmetischen Temperatur von 55°C. Zur Ermittlung werden für jeden Datenpunkt beim jeweiligen Wert für z die Werte für $\phi_{50\text{ °C}}$ und $\phi_{60\text{ °C}}$ abgelesen und mit $T_1 = 50\text{ °C}$ und $T_2 = 60\text{ °C}$ in Formel 7.3 eingesetzt. Die einzelnen Werte aufgetragen über z ergeben die Sorptionsenthalpiekurven. Für Abbildung 10.9 wurde diese Methodik mit den Rohdaten (blau) bzw. dem BET (grün) und GAB (rot) Fit durchgeführt.

Der Kurvenverlauf der linearen Interpolation (blau) ist offensichtlich physikalisch unplausibel, da es keine Gründe für einen Anstieg von h_S zwischen $z = 0.04$ und $z = 0.15$ gibt. Es wird deutlich, dass sich die differentielle Sorptionsenthalpie nicht aus den Datenpunkten direkt ableiten lässt, selbst im vorliegenden Fall, wo die Dichte der Datenpunkte sehr hoch ist und die Qualität der Datenerfassung dem Stand der Technik entspricht. Im Theorieteil der Isothermenmessung wurde bereits beschrieben, dass die Messung in den Randbereichen der relativen Luftfeuchtigkeit problematisch sein kann. Ohne Isothermenmodellierung, bei reiner linearer Interpolation der Datenpunkte fließt jede noch so kleine Messunsicherheit direkt in die Sorptionsenthalpie ein und beeinflusst das Ergebnis massiv, wie Abbildung 10.9 zeigt. Grund für die Sensibilität liegt in der Berechnung von h_S , die auf einer Differentiation der Isothermen beruht, die minimale Abweichungen enorm verstärkt.

Der Verlauf der differentiellen Sorptionsenthalpie abgeleitet aus dem GAB-Modell ergibt im Wesentlichen den numerischen Verlauf als geglättete Kurve. Wie anhand von Abbildung 10.2 erklärt wurde, ist GAB in der Lage die Isothermen Datenpunkte perfekt zu modellieren. Prinzipiell ist dies ein wünschenswertes Ergebnis, aber nur unter der Prämisse ebenfalls perfekte Datenpunkte aufgenommen zu haben, die keine, wie auch immer gearteten, Messabweichungen aufweisen. Jedes Messverfahren bringt einen gewissen Messfehler mit, wodurch es nicht realistisch ist, einen 100 % perfekten Datensatz zu generieren. Die Berechnung von h_S mit GAB lässt den ungewöhnlichen Schluss zu, dass die Modellierung der Datenpunkte inklusive aller Abweichungen so gut funktioniert, dass der Ansatz für diesen Anwendungsfall nicht empfohlen werden kann. Wenn ein Modell so sensibel auf kleine Variationen reagiert, deutet es auf sogenanntes Overfitting hin. Overfitting verschleiert die tatsächliche Anpassungsgüte. Das Modell wird zwar besser auf die Daten der Stichprobe angepasst, die Übertragbarkeit auf die Grundgesamtheit ist aber nicht gegeben [100].

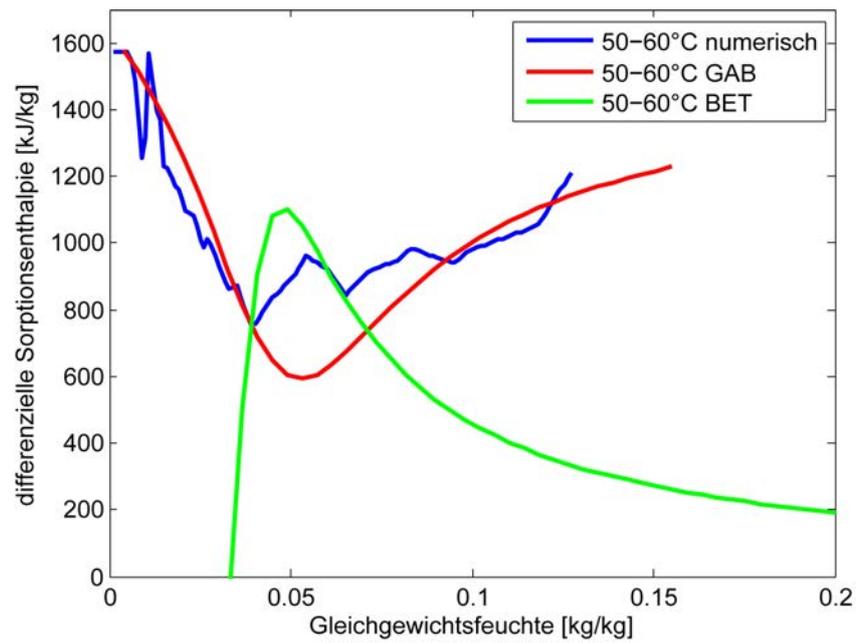


Abbildung 10.9.: Vergleich zwischen der numerischen Bestimmung von h_S und den zwei Einzeltemperaturmodellen der Referenzprobe. Die numerisch bestimmte Kurve ist nicht plausibel, das GAB-Modell glättet diesen Verlauf lediglich. BET zeigt einen realistischeren Trend, bis EMC = 0.05, sinkt danach aber stark und geht schlussendlich sogar in den negativen Bereich.

Auch die Modellierung mit BET zeigt keine zufriedenstellenden h_S Ergebnisse. Von höheren Blattfeuchten bis hin zu $EMC = 0.05$ kg/kg steigt die Kurve zwar der Theorie entsprechend an, fällt danach aber schlagartig ab und erreicht negative Werte. Negative Sorptionsenthalpie Werte indizieren einen physikalisch unplausible Abfall der Trocknungsenergie, der bedeuten würde, dass das Aufbrechen der Bindungen zwischen Wasser und Fasermaterial Energie frei geben würde.

Auch für alle weiteren Stoffproben zeigt die Berechnung der Sorptionsenthalpie mit mit Einzeltemperaturmodellen bzw. durch lineare Interpolation gleiche bzw. ähnliche Probleme wie in Abbildung 10.9. Zusammenfassend lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass Einzeltemperaturmodelle nicht in der Lage sind, die Sorptionsenthalpie physikalisch korrekt zu berechnen.

10.3.2. Sorptionsenthalpie aus Multitemperaturmodellen

Zur Bestimmung der differentiellen Sorptionsenthalpie wurden die Multitemperaturmodelle von Anderson und Heikkilä genutzt. Anhand der vorgetrockneten Stoffprobe werden die Ergebnisse der zwei Ansätze in Abbildung 10.10 bei allen Messtemperaturen verglichen. Während die Kurven nach Heikkilä plausibel verlaufen, fällt die Sorptionsenthalpie nach Anderson bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0.08 bis 0.11 kg/kg plötzlich ab und geht ins Negative, ähnlich dem BET-Modell in Abbildung 10.9. Wie bereits in Kapitel 10.2.3 bei der Beschreibung der Modellierung angesprochen, ist die Ansatzfunktion von Anderson nicht in der Lage, die Datenpunkte im Bereich niedriger Luftfeuchte zu modellieren. Diese Unzulänglichkeit spiegelt sich auch in der differentiellen Sorptionsenthalpie wider, die aus den Modellierten Isothermen abgeleitet wurde, indem negative Werte auftreten, die für h_S nicht möglich sind.

Die erwartete Kurvenform der differentiellen Sorptionsenthalpie ist in Abbildung 10.11 blau eingezeichnet. Im Bereich der Monolayer-Feuchte tritt eine Saturation auf, danach verläuft h_S konstant bis $z = 0.0$ kg/kg. Einige Publikationen, u.a. [101], beschreiben einen progressiven Verlauf (rote Kurve), der einen weiteren Anstieg auch nach der Monolayer-Feuchte beinhaltet. In der Adsorptionstheorie findet sich jedoch kein Grund für einen kontinuierlichen Anstieg, da ab der Monolayer-Feuchte alle Wassermoleküle an primären Adsorptionsstelle gebunden sind. Die Kurvenform von Heikkilä (grün) kommt dem erwarteten Verlauf sehr nahe. Das Heikkilä-Modell entspricht der Theorie von sehr hohen Feuchtwerten bis kurz nach der Monolayer – der anschließende minimale Abfall bei extrem niedriger Feuchte, kurz vor $z = 0$ kg/kg, kann als Artefakt erachtet werden, der aus der Modellierung und nicht aus den DVS Daten stammt.

Bestimmen lässt sich die Monolayer-Feuchte prinzipiell durch Modellierung der Isothermendaten mit dem Langmuir-, BET- oder GAB-Modell bestimmen. In [102] wird jedoch die BET-Gleichung empfohlen, da hier stabilere Ergebnisse erzielt wurden. Der Parame-

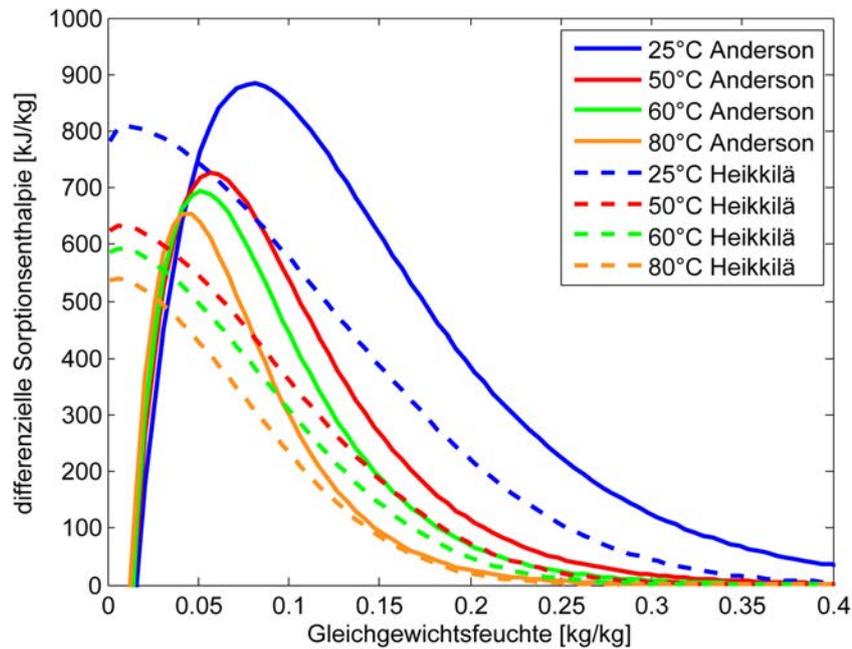


Abbildung 10.10.: Vergleich zwischen den h_S Kurven der getrockneten Probe nach dem Heikkilä (strichliert) und Anderson-Modell bei 25, 50, 60 und 80°C. Die Verläufe von Anderson gehen ins Negative bei Werten von $z < 0.1$.

ter z_M der Gleichung 7.7 entspricht dem Feuchtegehalt bei Monolayer Belegung. Abbildung 10.12 zeigt die Monolayer-Feuchten der vier Stoffe und deren Abfall mit steigender Temperatur, wie er auch in der Literatur beschrieben ist [81, 102].

Die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsenthalpie ist in Abbildung 10.10 klar erkennbar, wie er auch in der Literatur beschrieben wird [89, 82]. Je nach Temperatur beginnt die differentielle Sorptionsenthalpie zwischen $z = 0.3$ kg/kg (80°C) und $z = 0.05$ kg/kg (25°C) zu steigen. Niedrigere Temperaturen führen jedoch nicht nur zu einem früheren Anstieg, sondern erreichen auch höhere Maximalwerte. Erklären lässt sich dieses Phänomen mit der sogenannten Konfigurationsenthalpie [55], welche ein Teil der Sorptionsenthalpie ist und die Temperaturabhängigkeit beinhaltet. Je höher die Monolayer-Feuchte einer Isotherme ist, desto größer ist auch die Anzahl der primären Adsorptionsstellen. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Monolayer-Feuchte höher, i.e. es gibt mehr primäre Adsorptionsstellen und damit auch eine höhere Wahrscheinlichkeit für Platzwechsel zwischen diesen Stellen. Eine höhere Platzwechselwahrscheinlichkeit bei niedrigeren Temperaturen geht mit einer größeren Konfigurationsentropie einher [55]. Da die Konfigurationsenthalpie direkt proportional zur Konfigurationsentropie ist, ergibt sich folglich die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsenthalpie, wie sie in Abbildung 10.10 auch zu sehen ist.

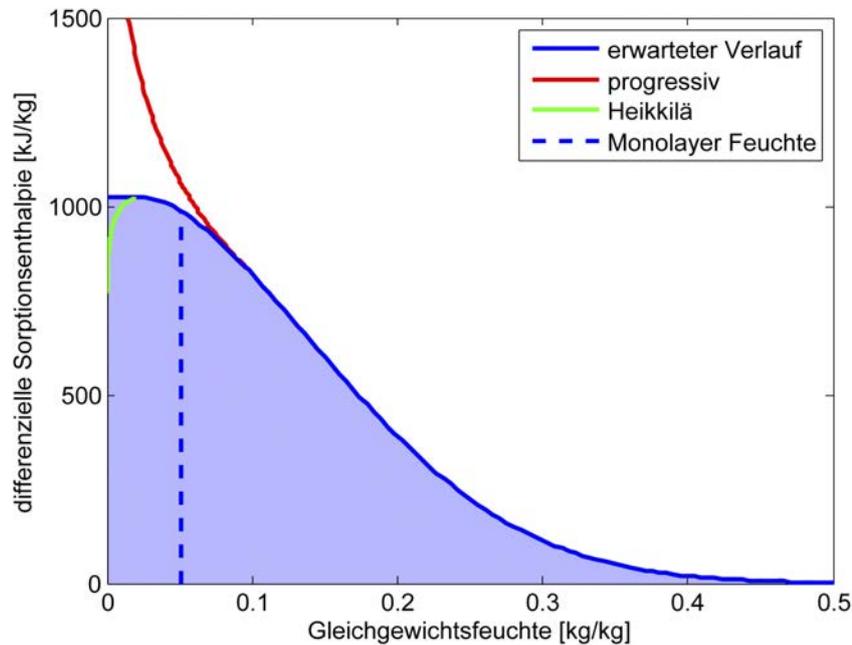


Abbildung 10.11.: Die blaue Kurve zeigt den zu erwartenden Verlauf der differentiellen Sorptionsenthalpie h_S , der bei der Monolayer-Feuchte saturiert. Integriert man diese Kurve von 0 bis ∞ ergibt sich die integrale Sorptionsenthalpie H_S (blaue Fläche). Das Heikkilä-Modell (grüne Kurve, Referenzprobe 25°C) deckt den zu erwartenden Verlauf gut ab, bis zu einem nicht erklärbaren leichten Abfall bei sehr niedrigen Blattfeuchten. In rot ist ein progressiver Verlauf gezeichnet, wie er in einigen Publikationen beschrieben wird.

In den Abbildungen 10.13 - 10.16 sind für die einzelnen Messtemperaturen die h_S Kurven für die vier Stoffproben dargestellt. Die Unterschiede zwischen den Proben sind gering – die Vortrocknung reduziert aber die Trocknungsenergie messbar bei allen Temperaturen. Ebenfalls scheint die Bleiche die Sorptionsenthalpie zu reduzieren. Zwischen der gemahlene Probe und der Referenz sind keine Unterschiede erkennbar.

Um die berechnete differentielle Sorptionsenthalpie h_S aus den Multitemperaturmodellen mit der integralen Sorptionsenthalpie H_S des Reaktionskalorimeters vergleichen zu können, ist es nötig, die h_S Kurven über den gesamten Blattfeuchtebereich, i.e. von 0 bis ∞ , zu integrieren (vergleiche die Fläche unter Kurve in Abbildung 10.11). Die Werte für H_S des Reaktionskalorimeters bzw. des Heikkilä- und Anderson-Modells für die vier Stoffproben bei 80°C werden in Abbildung 10.17 gegenübergestellt, alle anderen Ergebnisse sind in Tabelle 10.2 zu finden. Im Reaktionskalorimeter zeigen die Referenzprobe und die gemahlene Probe die gleiche Sorptionsenthalpie (46 kJ/kg), während die getrocknete (39 kJ/kg) und die gebleichte (41 kJ/kg) etwas darunter liegen. Das Heikkilä-Modell zeigt einen sehr ähnlichen Trend, wiederum haben Referenz und gemahlene Probe mit jeweils

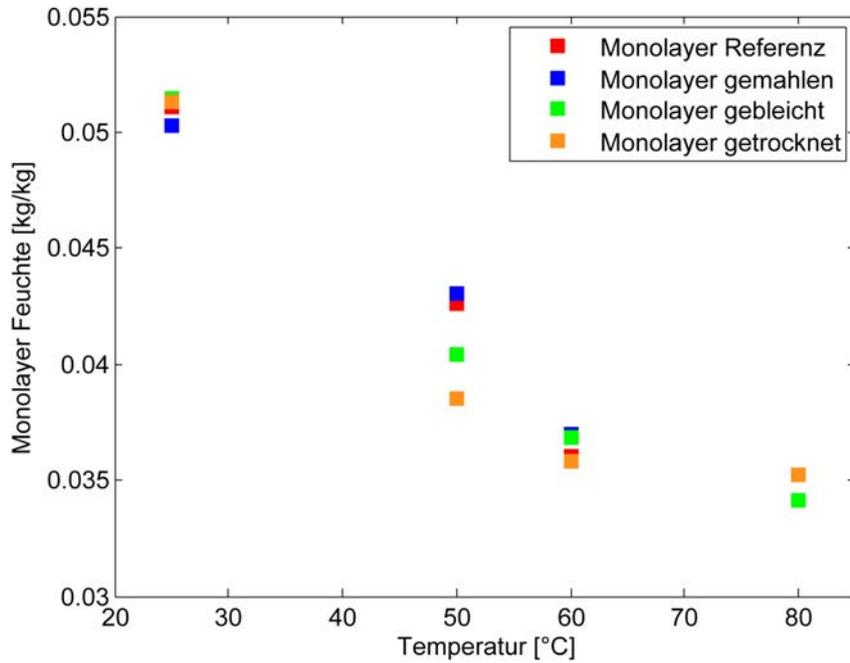


Abbildung 10.12.: Monolayer-Feuchte aller Stoffproben in Abhängigkeit der Temperatur berechnet mit der BET-Gleichung 7.7.

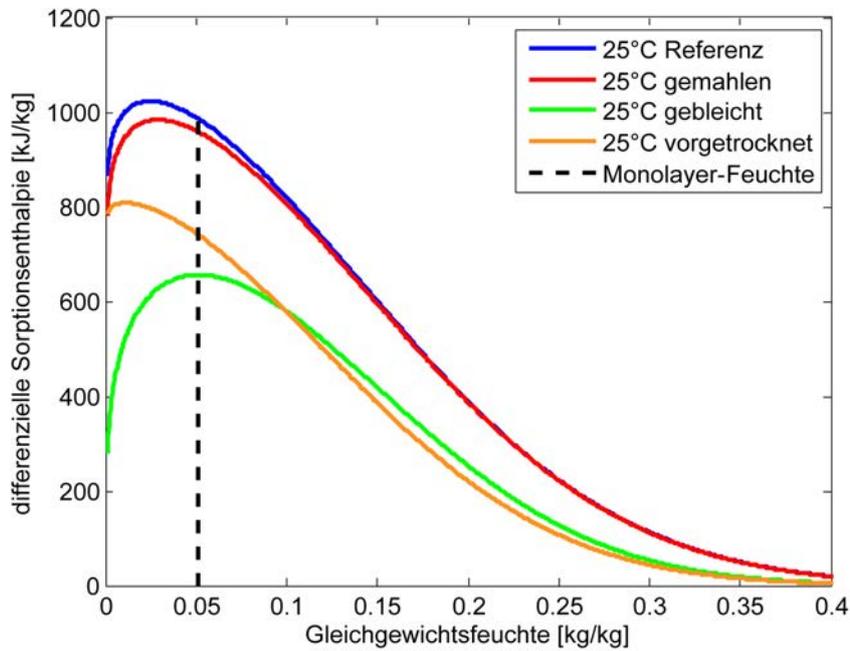


Abbildung 10.13.: Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C.

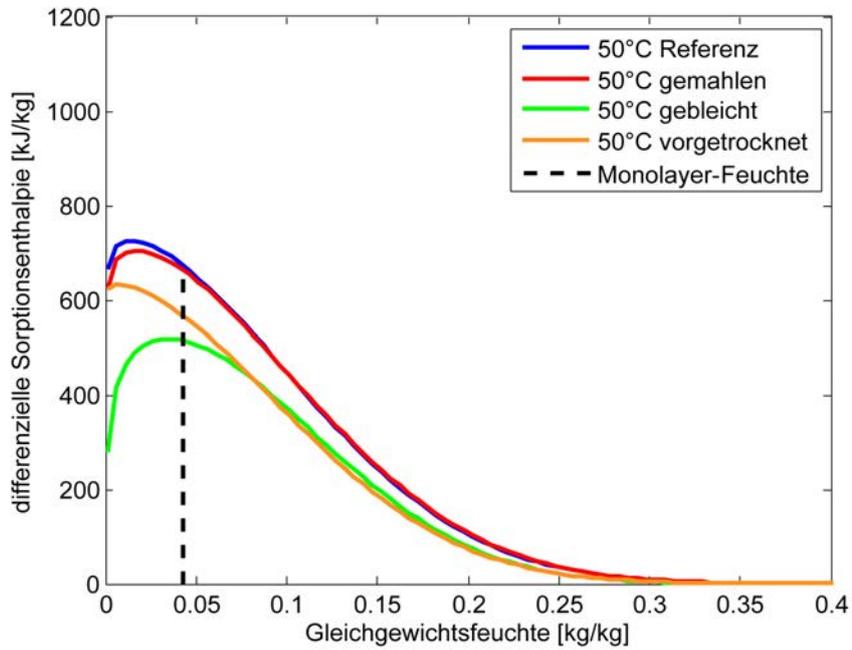


Abbildung 10.14.: Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 50°C.

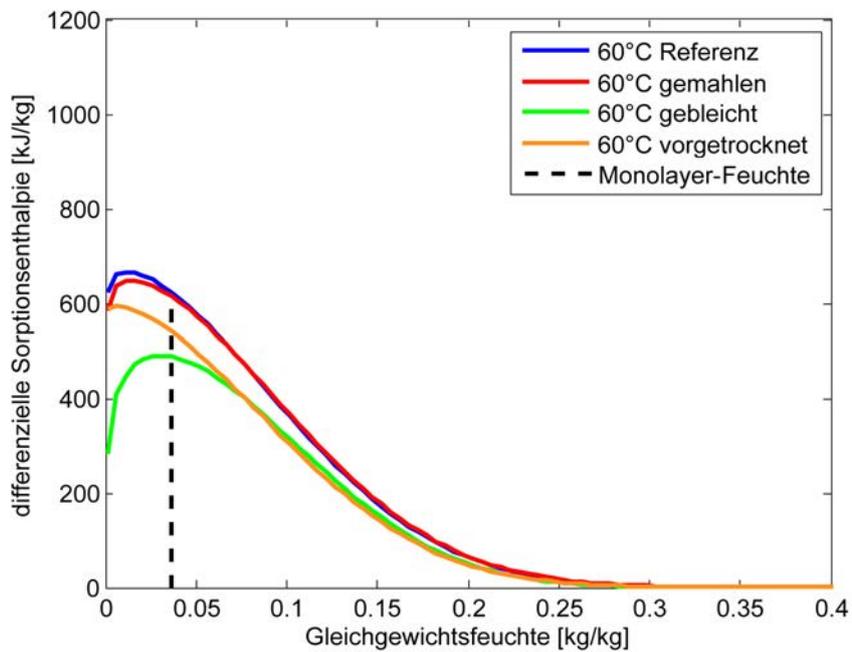


Abbildung 10.15.: Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 60°C.

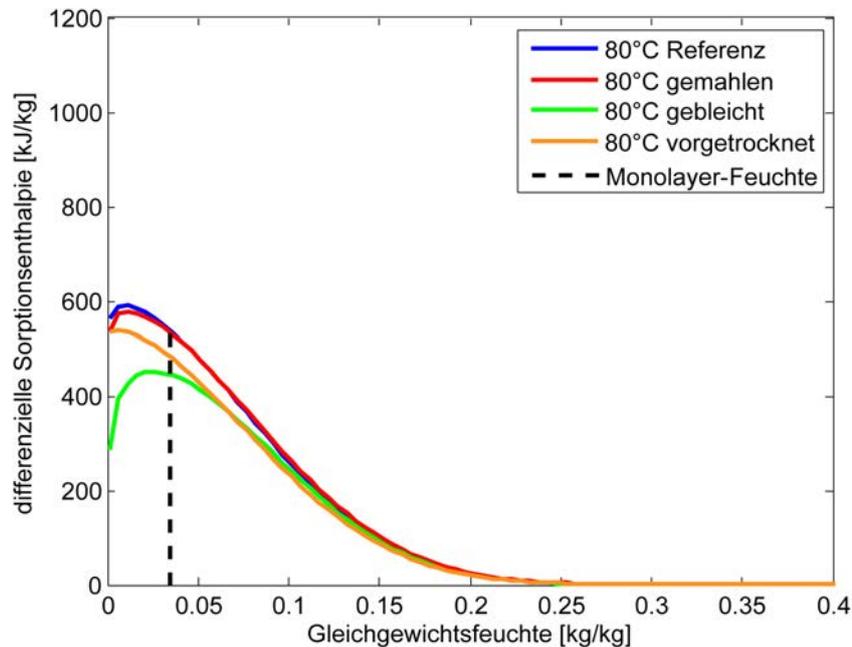


Abbildung 10.16.: Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 80°C.

58 kJ/kg gleiche Sorptionsenthalpiewerte. Die gebleichte (49 kJ/kg) und die vorgetrocknete Probe (51 kJ/kg) liegen ebenfalls darunter. Auch für die Temperaturen 25, 50 und 60°C liegen die getrocknete und die gebleichte Probe signifikant unter der Referenz bzw. dem gemahlten Muster, siehe Tabelle 10.2.

Obwohl die Tendenz zwischen Reaktionskalorimeter und Heikkilä ähnlich ist, zeigt sich ein rund 15 %iger Offset. Aufgrund der beschriebenen Probleme mit dem Anderson-Modell war es nicht zu erwarten, dass die daraus abgeleiteten h_S Werte dem Heikkilä-Modell gleich sind. Der Offset ist mit 30 % um einiges höher, auch lassen sich die Unterschiede zwischen den Stoffproben nicht darstellen.

Sowohl die Messung mit dem Reaktionskalorimeter, als auch die Ableitung über das Heikkilä-Modell zeigt kleine, aber signifikante Unterschiede in der Trocknungsenergie der vier Stoffproben. Mahlung führt zu strukturellen Veränderungen in der Faserwand durch Fibrillierung und Delaminierung, zusätzlich erhöht sich der Feinstoffanteil, wodurch z.B. das Wasserrückhaltevermögen stark erhöht wird. Man könnte erwarten, dass die Sorptionsenthalpie durch die Vergrößerung der Oberfläche und damit verbundenen neuen, zusätzlichen Adsorptionsstellen, steigt. Dies zeigt sich in den Versuchen jedoch nicht. Sowohl mit dem Heikkilä-Modell, als auch durch die Reaktionskalorimeter lassen sich keine Unterschiede zwischen der Referenz und der gemahlten Probe feststellen. Die h_S Kurven beider Proben in den Abbildungen 10.13 - 10.16 sind nahezu deckungsgleich, die Reaktionskalorimeter-Ergebnisse sind ident. Es lässt sich der eindeutige Schluss ziehen,

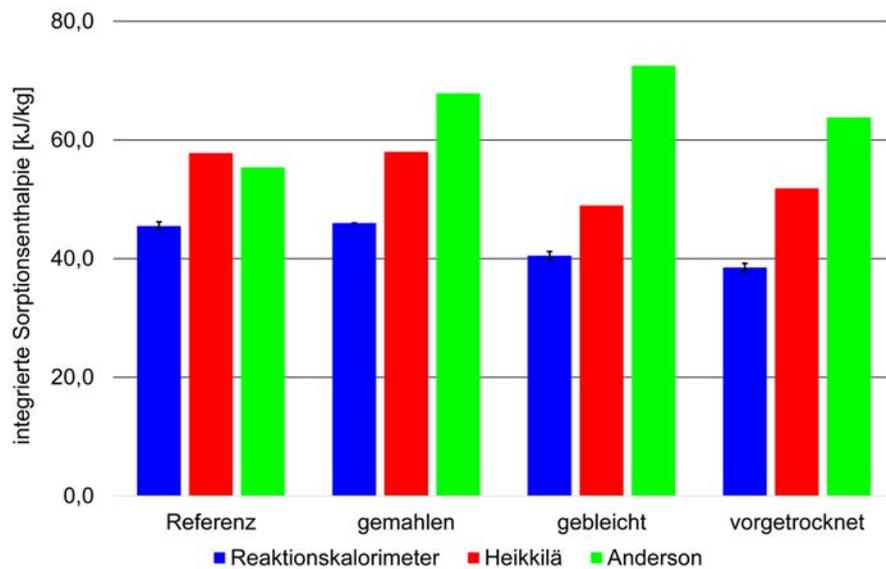


Abbildung 10.17.: Vergleich der integrierten Sorptionsenthalpie H_S aus den Multitemperaturmodellen bei 80°C mit den gemessenen Werten des Reaktionskalorimeters.

	Heikkilä				Anderson				RC
	25°C	50°C	60°C	80°C	25°C	50°C	60°C	80°C	80°C
Referenz	184	92	77	58*	152	85	72	55*	46
gemahlen	180	91	76	58*	184	104	88	68*	46
gebleicht	118	70	61	49	133	95	86	73	41
vorgetrocknet	125	75	65	52	95	77	72	64	39

Tabelle 10.2.: Übersicht über die Daten der integralen Sorptionsenthalpie H_S durch Integration des Heikkilä- und Anderson-Modells im Vergleich zu den Reaktionskalorimeterdaten. Alle Werte in der Einheit kJ/kg. *Die Daten der Referenz- und der gemahlten Probe bei 80°C basieren auf einer Extrapolation.

dass die Modifikation der Zellwand durch die mechanische Behandlung keine zusätzlichen Sorptionsstellen freilegt, welche zuvor nicht zugänglich waren.

Eine signifikante Reduktion der Sorptionsenthalpie zwischen der Referenz und der vortrockneten Probe konnte mit beiden Messmethoden festgestellt werden. Wiederholte Trocknung reduziert die Quellfähigkeit von Zellstoff durch die sogenannte Verhornung [103]. Als Grund hierfür gelten irreversible Bindungen innerhalb der Zellwand, welche auch die Zugänglichkeit für Wassermoleküle und somit auch die freien Sorptionsplätze reduzieren. Der Einfluss der Verhornung resultierte in einer Reduktion der Sorptionsenthalpie um rund 16 %.

Die Reduktion der Sorptionsenthalpie durch die Bleiche, welche sowohl durch Heikkilä-Modell, als auch im Reaktionskalorimeter bestätigt wurde, ließe sich prinzipiell durch die Reduktion des Hemizellulose-Gehalts erklären. Hemizellulose hat ein höheres Wasseraufnahmevermögen als Zellulose und somit auch eine höhere Sorptionsenthalpie. Bleiche reduziert zwar im Allgemeinen die Hemizellulose, in Versuchen konnte mit Sauerstoffbleiche jedoch kein Hemizellulose-Abbau nachgewiesen werden [104]. Es ist daher nicht klar, ob sich die niedrigere Sorptionsenthalpie über den Hemizellulosegehalt erklären lässt. Möglich wäre auch, dass die hohen Temperaturen während der Sauerstoffbleiche die Fasern thermisch modifizierten, wodurch nach [105] die Wasseraufnahme der Fasern sinkt, was eine niedrigere Sorptionsenthalpie erklären könnte.

10.3.3. Trocknungskinetik

Abbildung 10.18 zeigt den Trocknungsverlauf, i.e. die Trocknungsgeschwindigkeit über der Blattfeuchte, der vier Stoffproben als gemittelte Kurven der Einzelmessungen. Um das Messrauschen zu verkleinern wurde jeweils ein gleitender Mittelwert (10 Sekunden) gebildet. Im Vergleich zu industrieller Trocknung sind die Trocknungsraten geringer, in der Literatur finden sich Werte von 4-13 kg/(hm²) [106, 107, 108] in Abhängigkeit der Sorte. Diese Unterschiede waren zu erwarten, da die Wärmeübertragung bei Trockenzylindern (Konduktion) wesentlich höher ist als bei der Konvektionstrocknung im Trockenschrank, zusätzlich ist durch die Taschenbelüftung auch der Stoffübergang besser. Auch industrielle Lufttrocknung unterscheidet sich im Wärmeübergang, da die Luft hier mit hoher Geschwindigkeit aufprallt und somit der Wärmeübergangskoeffizient um eine Größenordnung höher ist.

Wie bereits in Abschnitt 9.3 erklärt, zeigt sich der Übergang zwischen konstanter und fallender Trocknungsrate nicht bzw. nur abgeschwächt. Der Übergangspunkt wird als kritischer Punkt beschrieben und ist gleichzeitig der Übergang von erstem zu zweitem Trockenabschnitt. In der Literatur wird die kritische Feuchte für 200 g/m² Blätter mit 0.4 - 1 kg/kg Feuchte, [109, 110, 111]) angegeben. Die Aufwärmphase in den Kurven in Abbildung 10.18 endet im Bereich von 1 kg/kg, es ist also möglich, dass die Trocknung

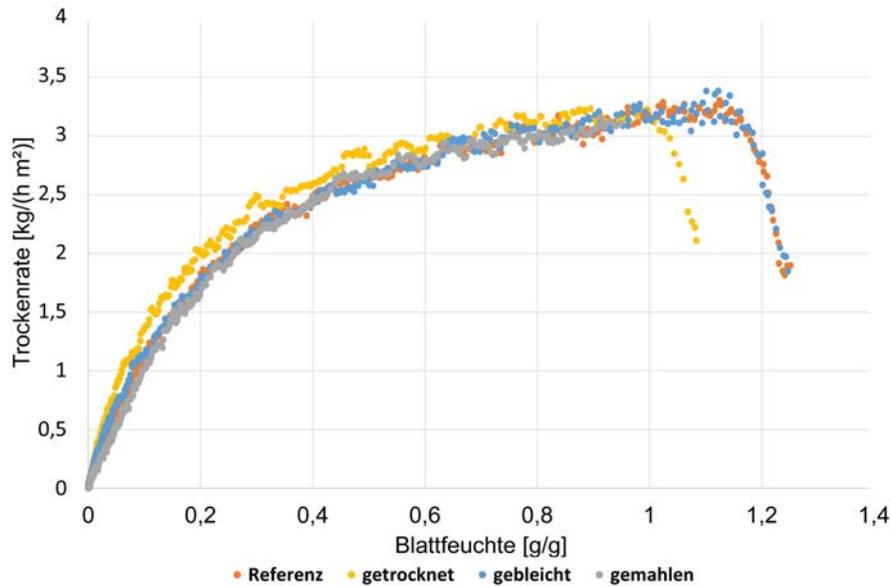


Abbildung 10.18.: Vergleich der Trocknungskurven, i.e. der Trocknungsrate über der Blattfeuchte, der vier Stoffproben. Die Kurven entsprechen jeweils gleitenden Mittelwerten (10 Sekunden) der Einzelmessungen. Vor allem im Bereich niedriger Feuchte sind die Unterschiede deutlicher zu erkennen, die getrocknete Probe zeigt hier die höchsten Trocknungsraten.

erst am bzw. nach dem kritischen Punkt beginnt, wodurch der erste Trockenabschnitt und damit die konstante Phase der Trocknungsrate gar nicht zum Tragen kommt.

Im Bereich von rund $0,15$ - $0,25 \text{ kg/kg}$ Feuchte beginnt der dritte Trockenabschnitt, welcher auch in der Theorie keinen ausgeprägten Knickpunkt aufweist. Die Trocknungsrate wird immer geringer und sinkt linear bei allen Stoffen. Die Lage des dritten Trockenabschnitts lässt sich mit dem Anstieg der Sorptionsenthalpie (vergleiche Abbildung 10.16) festmachen, der für 80°C bei rund $0,25 \text{ kg/kg}$ erfolgt. Eine Extrapolation der Daten nach Heikkilä auf die Temperatur der Trocknungsversuche $T = 105^\circ\text{C}$ ergibt einen Wert von $0,2 \text{ kg/kg}$, bei dem der dritte Trockenabschnitt beginnen würde.

Die Modifikationen der Referenzprobe (Mahlung, Bleiche, Vortrocknung) führen auch in der Trocknungskinetik zu Unterschieden. Abbildung 10.18 macht deutlich, dass die vorgetrocknete Probe (gelbe Kurve) deutlich höhere Verdampfungsraten zeigt, als die anderen Proben. Vortrocknung reduziert also nicht nur die benötigte Energie zur Trocknung, sondern beschleunigt diese auch.

Um die Stoffproben besser zu vergleichen, lassen sich durchschnittliche Trocknungsraten aus den 3-5 Messkurven für gewisse Bereiche bestimmen. Die Mittelwerte dieser Trocknungsraten sind für die Trockengehalts-Intervalle 60 - 95% (Feuchte $0,67$ - $0,05 \text{ kg/kg}$) und

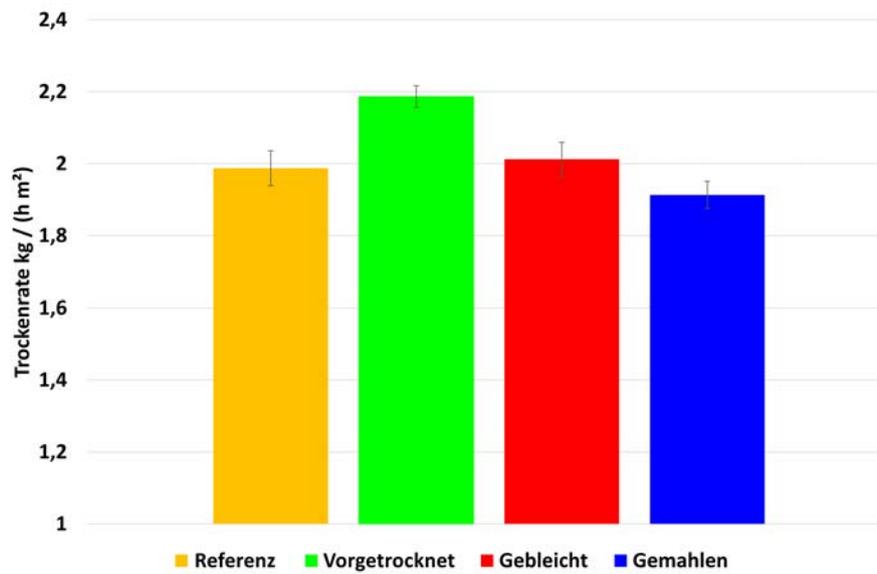


Abbildung 10.19.: Im Bereich 60 - 95 % Trockengehalt zeigt die vorgetrocknete Stoffprobe die signifikant höchste Verdampfungsrates. Die Mahlung scheint die Trocknungsrate zu reduzieren, die 95 % Konfidenzintervalle überschneiden sich aber leicht.

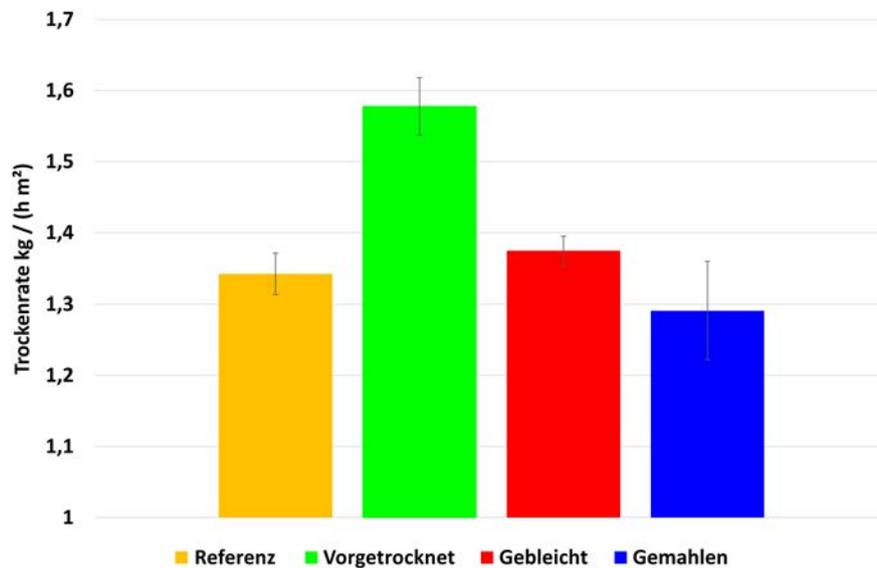


Abbildung 10.20.: Die Unterschiede zwischen 80 - 95 % Trockengehalt sind etwas ausgeprägter, die getrocknete Probe hat wieder die signifikant höchsten Verdampfungsrates.

80-95 % (Feuchte 0.25-0.05 kg/kg) in den Abbildung 10.19 und 10.20 dargestellt, die Fehlerbalken entsprechen den 95 % KI Intervallen des Mittelwertes. In beiden Diagrammen zeigt die vorgetrocknete Probe eine signifikant höhere Trocknungsrate, der Unterschied gegenüber der Referenzprobe beträgt 17.6 %. Die Unterschiede werden gegen Ende der Trocknung größer, da zunächst bei allen Proben noch eine große Menge an freiem Wasser zur Verfügung steht und die kinetischen Effekte erst bei gebundenem Wasser zum Tragen kommen. Durch die Vortrocknung tritt, wie bereits im vorangegangenen Kapitel erklärt, Verhornung ein, welche das Wasserrückhaltevermögen reduziert und somit den Anteil an freiem Wasser erhöht [112]. Bestätigt wird die Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit durch Vortrocknung u.a. in [97].

Der Einfluss von Mahlung und Bleiche auf die Trocknungsgeschwindigkeit ist deutlicher geringer – es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede gegenüber der Referenzprobe. Tendenziell scheint die Mahlung die Trocknungsrate zu reduzieren. Im Mittelwert sinkt die Trocknungszeit zwischen 80-95 % Trockengehalt um rund 5.8 %. Papierblätter mit gemahlenem Stoff haben eine höhere Dichte, i.e. geringere Dicke bei gleicher Grammat, wodurch die Porosität sinkt und der Abtransport des verdampften Wassers erschwert wird. Somit könnte sich eine verringerte Trocknungsrate erklären lassen.

11. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel des Abschnitts Trocknung war einerseits die Bestimmung des Einflusses von drei Zellstoffmodifikationen (Bleiche, Mahlung, Vortrocknung) auf die Trocknungsenergie bzw. die Trocknungskinetik und andererseits die Ermittlung geeigneter Sorptionsisothermen-Modelle zur Berechnung der Sorptionsenthalpie.

Im Bereich der Isothermen Modellierung ist eine der wichtigsten Schlussfolgerungen, dass die Berechnung der differentiellen Sorptionsenthalpie h_S durch numerische Berechnung, i.e. lineare Interpolation der Datenpunkte von Isothermen, nicht funktioniert. Selbst moderne, hochpräzise Messgeräte am Stand der Technik, wie die in den Versuchen verwendete DVS Advantage, zeigen eine gewisse Messabweichung. Auch wenn sich diese nur im Bereich von $\pm 1\%$ bewegen, kann es schon zu physikalisch völlig unplausiblen Ergebnisse für h_S führen. Generell ist die Messung von Isothermen bei sehr hohen relativen Luftfeuchten äußerst anspruchsvoll, wodurch in diesem Bereich mit einer erhöhten Messunsicherheit zu rechnen ist. Zur exakten Bestimmung bei hohen ϕ Werten wurde ein Messgerät entwickelt, welches aber nicht in der Lage ist, niedrigere Luftfeuchte zu messen [113].

Einzeltemperaturmodelle eignen sich ebenfalls nicht zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie. Das GAB-Modell zeigt einen nahezu perfekten Fit zu allen Isothermendaten, das Bestimmtheitsmaß R^2 lag in allen Fällen bei knapp 100 %. Das Problem liegt jedoch darin, dass das Modell durch die drei Freiheitsgrade dermaßen flexibel ist, dass auch jede Messunsicherheit in das Modell eingeht. Die differentiellen Sorptionsenthalpiekurven aus dem GAB-Modell ähneln den unplausiblen numerischen Kurven, mit der Ausnahme, dass der Verlauf geglättet ist (vergleiche Abbildung 10.9). Eine wichtige Erkenntnis aus der Modellierung der Einzeltemperaturmodelle ist, dass ein perfekter Fit der Daten nicht notwendigerweise zu vertrauenswürdigen h_S Werten führen muss.

Die Methode der Wahl in der indirekten Berechnung der Sorptionsenthalpie aus Isothermen sind Multitemperaturmodelle. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Anderson- und Heikkilä-Modell im Detail miteinander verglichen, wobei das Heikkilä-Modell sich als gut geeignet herausstellte. Einerseits lassen sich mit dieser Modellgleichung die Datensätze gut fitten, andererseits ergeben sich damit auch physikalisch plausible Sorptionsenthalpiekurven. Um die Ergebnisse zu vergleichen wurden die differentielle Sorptionsenthalpie

über den gesamten Feuchtebereich integriert und die integrale Sorptionsenthalpie H_S berechnet. Die H_S Werte wurden einem direkten Messverfahren, dem Reaktionskalorimeter, gegenübergestellt. Ein Reaktionskalorimeter misst die integrale Sorptionsenthalpie H_S direkt, indem es die freiwerdende Energie bei Benetzung trockener Proben mit Wasser detektiert. Die Messresultate des Reaktionskalorimeters zeigten eine hervorragende Stabilität und Wiederholbarkeit, die Stoffe lagen zwischen 39 und 46 kJ/kg bei 80°C. Im Vergleich zeigt das Heikkilä-Modell einen Offset von rund 15 % gegenüber dem Reaktionskalorimeter, ergibt aber den gleichen Trend, i.e. zeigt die gleichen Tendenzen bei den vier unterschiedlichen Stoffproben. Heikkiläs Modell war darüber hinaus als einziges fähig, die Sättigung der h_S Kurven im Bereich der Monolayer-Schicht abzubilden, wie sie der Theorie entspricht. Diese Erkenntnis widerspricht einigen Publikationen, welche einen progressiven Verlauf von h_S bei Erreichen einer Feuchte von 0 kg/kg beschreiben.

Im Bereich der Bestimmung der Trocknungskinetik kam ein umgebauter Trockenschrank zur Bestimmung der Verdampfungsrate der unterschiedlichen Stoffproben zum Einsatz. Der Messaufbau zeigte gute, reproduzierbare Ergebnisse. Im Vergleich mit Trocknungsverläufen aus der Theorie konnte vor allem der erste Trockenabschnitt nicht zufriedenstellend ermittelt werden. Der Grund könnte in der mechanischen Vorentwässerung der Blätter liegen, wodurch die Trocknung erst gegen Ende des ersten bzw. eventuell sogar im zweiten Abschnitt beginnt und damit der Abschnitt konstanter Trocknungsraten entfallen würde. Die Verdampfungsraten liegen im Bereich von 1.9 - 2.3 kg/(hm²) und damit um einiges niedriger als in der industriellen Trocknung. Dies war aber zu erwarten, da in der Industrie entweder Trockenzyylinder eingesetzt werden, bei denen der Energieeintrag durch Wärmeleitung wesentlich höher und zusätzlich der Stoffübergang durch die Taschenbelüftung besser ist. Auch bei industrieller Lufttrocknung (Prallstrahl-trocknung) ist der Wärmeübergang viel besser, da die Luft mit hoher Geschwindigkeit auf die Papierbahn auftritt.

Als „Nebenprodukt“ im Rahmen der Herstellung für die Probeblätter zur Bestimmung der Trocknungskinetik wurden die vier Stoffproben auch in einer hydraulischen Laborpresse entwässert. Durch die hohe Belastung auf industriellem Niveau aber bei mehr als 1000fach längerer Presszeit lassen sich die erhaltenen Werte als maximales Entwässerungspotential interpretieren und sind somit für den Vergleich der Entwässerbarkeit der Stoffproben gut geeignet.

Die wichtigsten technologischen Zellstoffparameter, welche die Trocknungsenergie bzw. Trocknungsgeschwindigkeit beeinflussen können wurden im Rahmen dieser Arbeit verglichen. Ausgehend von einer ungebleichten, ungetrockneten, ungemahlten Fichtensulfat Referenzprobe wurden drei im Prozess nachfolgende Modifikationen durchgeführt: Mahlung, Bleiche und Vortrocknung. Es zeigte sich, dass die Vortrocknung sowohl die Sorptionsenthalpie und damit die Trocknungsenergie senkt, als auch die Geschwindigkeit der Trocknung steigert. Die geringe, aber signifikante Reduktion der Sorptionsenthalpie konnte sowohl mit dem Reaktionskalorimeter, also auch mit dem Heikkilä-Modell klar

	<i>Referenz</i>	<i>vorgetrocknet</i>	<i>gebleicht</i>	<i>gemahlen</i>
Trocknungsenergie 80°C	2346 kJ/kg	- 0,30%	- 0,21%	0,00%
Trockengehalt nach Laborpresse	44,40%	+ 17,93%	+ 1,44%	- 5,77%
Trockenrate	1,34 kg/hm ²	+ 10,03%	+ 1,25%	- 3,74%

Abbildung 11.1.: Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse des Trocknungsteils. Die Abweichungen der getrockneten, gemahlenen und gebleichten Probe sind in Prozent angegeben. Grüne Werte signalisieren dabei eine gewünschte Abweichung im Sinne der Papierproduktion, i.e. niedrigerer Energieverbrauch (gemessen mit dem Reaktionskalorimeter), schnellere Trocknung bzw. bessere Entwässerung.

nachgewiesen werden.

Darüber hinaus zeigen auch die Pressenversuche in der Laborpresse eine signifikant bessere Entwässerbarkeit des getrockneten Stoffes. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass vorgetrockneter Stoff mit bereits niedrigerem Trockengehalt in die Trockenpartie kommt und anschließend bei weniger Energieeinsatz schneller trocknet.

Während die Mahlung keinen Einfluss auf die Sorptionsenthalpie zu haben scheint, dürfen sich dennoch kinetische Effekte ergeben, da die Trocknungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Referenz abnimmt. Ebenso ist der maximal erreichbare Trockengehalt in der Laborpresse geringer. Bleichen des Stoffes führt zu einer Abnahme der Sorptionsenthalpie und einer Steigerung der Verdampfungsrate, die Entwässerbarkeit liegt ungefähr auf Niveau der Referenz.

Abbildung 11.1 fasst die wichtigsten Erkenntnisse des Trocknungsteils der Arbeit zusammen, die Werte für die drei Stoffmuster getrocknet, gemahlen und gebleicht werden mit dem Referenzwert verglichen und die Abweichung in Prozent dargestellt. Die Unterschiede in der Trocknungsenergie sind für praktische Zwecke zu vernachlässigen und demnach nicht dafür geeignet, unterschiedliche Trocknungseigenschaften von Stoffen auf Papiermaschinen zu erklären. Mit Ausnahme eventueller Unterschiede in der Wärmeübertragung wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Einflussgrößen der Papiertrocknung, i.e. die Trocknungsgeschwindigkeit und die Trocknungsenergie, sowie auch die Entwässerbarkeit der untersuchten Stoffmodifikationen bestimmt. Ein höherer Trockengehalt nach der Presse und eine größere Trockenrate sind additive Effekte, die in Summe zu erheblichen Unterschieden in der Trocknung der Stoffproben führen. Obwohl die Trocknung von Papier keine relevanten energetischen Unterschiede zeigt, lässt sich daher das unterschiedliche Trocknungsverhalten von Papiersorten durch die messtechnisch erfasste abweichende Trocknungskinetik und Entwässerbarkeit erklären.

Literaturverzeichnis

- [1] C. McGregor. Utilizing process chemicals to improve water removal. *Paper Technology*, 37:31–37, 1996.
- [2] J. Pikulik and J. McDonald. Pressing induced two sidedness of paper. *Tappi Journ*, 70:75–78, 1987.
- [3] L. Busker. The effect of wet pressing on paper quality. *TAPPI Engineering Conference Proceedings*, page 117, 1985.
- [4] C. Schiel. Pressing and paper quality. *TAPPI Journal*, 56(12):112–118, 1973.
- [5] I.T. Pye, O.V. Washburn, and J.D. Buchanan. Structural changes in paper on pressing and drying. *Consolidation of the paper web Techn Section BP BMA London*, page 353, 1966.
- [6] B. Wahlstroem. Our present understanding of the fundamentals of pressing. *Pulp and Paper Magazin Canada*, 70:349–359, 1969.
- [7] W.B. Campbell. The physics of water removal. *Pulp and Pa*, 122:103–109, 1947.
- [8] Wolfgang Bauer. Papier und Karton Herstellung. Vorlesungsskriptum TU Graz, 2013.
- [9] P. Nilsson and K.O. Larsson. Paper web performance in a press nip. *Pulp*, 12:438–445, 1968.
- [10] H. Nilsson. Chemisens Reaction Calorimeter Systems.
- [11] H. Holm and H. Paulapuro. Designing and integrated quality control system for a paper mill. *PAP PUU*, 59:691–701, 1977.
- [12] K. Fitzka. Untersuchungen über die Wirksamkeit von Dampfblaskästen in der Pressenpartie. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 15:158–160ß, 1981.

- [13] R. Kaljunen and H. Kaasalainen. The effect of wet web temperature in press nips on paper properties. *CPPA*, 1985.
- [14] M Saaristo, K Knuts, and J.E. Laine. Use of a steambox in the press section of PM3 at the Rauma Paper Mill. *Pulp and Paper M*, 84:60, 1984.
- [15] M.N. Radwan and R. Nayar. Application of hot pressing on Domtar paper machines. *CPPA Internationale Water Removal Notes*, page 119, 1982.
- [16] Hannu Paulapuru. *Papermaking Part 1, Stock Preparation, Wet End*. Paper Engineers' Association, 2009.
- [17] J. Rexfelt. Multiaxial press fabrics from evolution to revolution. *Pulp and Paper Magazin Canada*, 98:46–98, 1997.
- [18] B. Wahlstroem. A long term study of water removal and moisture distribution on a newsprint machine press section. Part I. *Pulp and Paper Magazin Canada*, 61:379–401, 1960.
- [19] J. F. Oliver and N. Wiseman. Water Removal in Wet Pressing: The Effect of Felt Roughness. *Pulp and Paper Magazin Canada Transactions of the Technical Section*, 4:104–109, 1978.
- [20] L.H. Busker. The relative importance of felt roughness in wet pressing. *Pulp and Paper Maga*, 85:T138pp, 1984.
- [21] Stephen l'Anson and Tim Ashworth. Differentiated permeability surface layer (dpsl)pressing theory. *Tappi Journal*, 83(11):70, 2000.
- [22] Hannes Vomhoff. *Dynamic compressibility of water-saturated fibre networks and influence of locals stress variations in wett pressing*. PhD thesis, Kungl Tekniska Högskolan Stockholm, 1998.
- [23] Hannes Vomhoff. Some aspects of wet pressing. In *Pressen Workshop Huyck Wanger*, Gloggnitz, Juli 2012.
- [24] Jörgen Guldbbrand and Hannes Vomhoff. The influence of press felt micro-scale stress variations. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 20(3):289–297, 2005.
- [25] Modulor. <http://www.modulor.de/Formen-Abformen-Giessen/Abformmassen/Additionsvernetzende-Silikone/Alpa-Sil-EH-10-1.html>. Zugriff: 01.01.2015.

- [26] R. Danzl, F. Helmlí, and S. Scherer. Strojníski vestnik. *J. Mech. Eng.*, 57(3):245, 2011.
- [27] Alan Dickson, Nicola Dooley, and William Sampson. Simulation of thickness distribution in random fibre networks. In *Proceedings Progress in Paper Physics Seminar*, Otaniemi Finland, June 2008.
- [28] Maria Axelsson, Catherine Östlund, Hannes Vomhoff, and Stina Svensson. Estimation of pore volume at the interface between paper web and press felt. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 21(3), 2006.
- [29] J.E Gustafsson and Hannes Vomhoff. Modelling of mechanical dewatering in contact with rough permeable surfaces. In *Advances in Paper Science Technology, Proceedings 13th Fundamental Research Symposium*, pages 109–128, Cambridge, 2005.
- [30] R. Gonzalez and R.. Woods. *Digital image processing*. New Jersey, 2004.
- [31] R. Gonzalez, R. Woods, and S. Eddins. *Digital image processing using Matlab*. New Jersey, 2004.
- [32] T Saukko. Potential of the MTS press simulator for wet pressing research. Master's thesis, Helsinki University of Technologoy TKK, Espoo, Finland, 2006.
- [33] Zoltan Szikla and Antti Palokangas. Role of felt in Wet Pressing - Part 3, Properties of felts and their effect on wate removal. *Paperi ja Puu*, 73(3):260–266, 1991.
- [34] P. von Böck and T. Wetzel. *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [35] Knowpap. http://www.knowpap.com/www_demo/english/paper_technology/paper_machine/drying_section/4_multicylinder_drying/. Zugriff: 02.01.2015.
- [36] Wolfgang Polifke and Jan Kopitz. *Wärmeübertragung - Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Pearson Studium, 2009.
- [37] R. Marek and K. Nitsche. *Praxis der Wärmeübertragung: Grundlagen - Anwendungen - Übungsaufgaben*. Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG, 2007.
- [38] O. Krischer and W. Kast. *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [39] Markku Karlsson. *Papermaking Part 2, Drying*. Paper Engineers' Association, 2009.

- [40] W. Volk. Grundlagen der Papiertrocknung. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, pages 13–24, 1974.
- [41] Matthäus Siebenhofer. *Thermische Verfahrenstechnik - Trocknung*. Institut für TVT und UT, 2009.
- [42] Gnielinski. *VDI Wärmeatlas*. V.D. Ingenieure V.G. GVC, Ch. D, 2006.
- [43] U. Weise, T. Maloney, and H. Paulapuro. Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres. *Cellulose*, 3(1):189–202, 1996.
- [44] W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1998.
- [45] IUPAC. *Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. Commission on Colloid and Surface Chemistry, 2001.
- [46] Walter J. Moore. *Physikalische Chemie*. De Gruyter, 1986.
- [47] Ralf Goedecke. *Fluidverfahrenstechnik - Grundlage, Methodik, Technik, Praxis*. John Wiley and Sons Inc, 2011.
- [48] P. Leuk. Methoden zur Bestimmung der spezifischen Trocknungsenergie von Faserstoffen. Master's thesis, University of Technology, Graz, Graz, 2012.
- [49] W. Kast. *Adsorption aus der Gasphase*. VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
- [50] W. Poersch. Sorptionsisothermen - Ihre Ermittlung und Auswertung. *Die Stärke*, 15:403–412, 1963.
- [51] D.H. Everett. Absorption hysteresis. *The solid gas-interface*, pages 1055–1110, 1967.
- [52] H. Yamazaki and Y. Munakata. A liquid adsorption model. *Products of Papermaking*, 2:913–934, 1993.
- [53] A.R. Urquhart and A.M. Williams. Moisture in Textiles. *Japanese Textile Inst.*, 15:559, 1924.
- [54] W.W. Barkas. The Swelling of Wood under Stress. A Discussion of its Hygroscopic, Elastic and Plastic Properties. *H.M. Stationery Office*, 12:235–241, 1948.
- [55] D. Bathen and M. Breitbach. *Adsorptionstechnik*. Springer, 2001.

- [56] P. Leuk, Schneeberger M., Hirn U., and Bauer W. The heat of sorption in paper drying - an investigation of measurement methods and influence of pulp parameters. In *Proceedings of European Paper Week*, pages 9–10, Brussels, November 2013.
- [57] O. Krischer and W. Kast. *Trocknungstechnik, Erster Band*. Springer Verlag, 1992.
- [58] J.W. Rhim and J.H. Lee. Thermodynamic Analysis of Water Vapor Sorption Isotherms and Mechanical Properties of Select Paper. *Journal of Food Science*, 74:502–511, 2009.
- [59] A. Alvarez-Reyes, K. Acosta, L. Sordo-Martinez, and F. Martinez. Experimental Determination and Modelling of Sorption Isotherms of Erythrina Fusca Lour Bark. *Drying Technology*, 22:1755–1765, 2004.
- [60] P.B. Staudt, C.P. Kechinski, I.C. Tessaro, L.D.F. Marczak, R. De P. Soares, and Cardozo N.S.M. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *Journal of Food Engineering*, 114:139–145, 2013.
- [61] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *The Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403, 1918.
- [62] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases on Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc* 60, 2:308–319, 1938.
- [63] Al-Muhtaseb, McMinn A.H., W.A.M., and T.R.A Magee. Moisture sorption of isotherm characteristics of food products: a review. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 80:118–128, 2002.
- [64] D Eagleton and J. Marcondes. Moisture sorption isotherms for paper-based components of transport packaging for fresh produce. *Tappi Journal*, 77:75–81, 1994.
- [65] E.A Guggenheim. *Application of Statistical Mechanics (Chapter 2)*. Clarendon Press, 1966.
- [66] N.T. Anderson and J.L McCarthy. Two parameter isotherm equation for fiber-water systems. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development.*, 2:1031–05, 1966.
- [67] J.H de Boer. *Application of Statistical Mechanics (Chapter 2)*. Clarendon Press, 1953.
- [68] R. Moreira an F. Chenlo, M.D. Torres, and N. Vallejo. Thermodynamic analysis of

- experimental sorption isotherms of loquat and quince. *Journal of Food Engineering*, 88:514–521, 2008.
- [69] C. M. Samaniego-Esguerra, I. F. Boag, and G. L. Robertson. Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruits and vegetables. *Journal of Food Engineering*, 13(2):115–133, 1991.
- [70] Z. B. Maroulis, E. Tsami, D. Marinos-Kouris, and G. D. Saravacos. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 7:63–78, 1988.
- [71] W. Wolf. Standardization of isotherm measurements. *Properties of water in foods in relation to food quality and stability*, pages 661–679, 1985.
- [72] E. Timmermann, J Chirife, and H Iglesias. Water sorption isotherms of foods and foods stuffs: BET or GAB parameters. *Journal of Food Engineering*, 48:19–31, 2001.
- [73] J.-W. Rhim and J.H. Lee. Thermodynamic Analysis of Water Vapor Sorptions Isotherms and Mechanical Properties of Selectet Paper-Based Food Packaging Materials. *Journal of Food Science*, 74:502–511, 2009.
- [74] G. Sorensen and J Hoffmann. Moisture Sorption on Moulded Fibres Trays and Effect on Static Compression Strength. *Packaging Technology and Science*, 16:159–169, 2003.
- [75] J Marcondes. Corrugated Fibreboard in Modified Atmospheres: Moisture Sorption and Desorption and Shock Cushioning. *Packaging Technology and Science*, 9:87–98, 1996.
- [76] O. Wieslaw, J. Majka, and L Czajkowski. Sorption isotherms of thermally modified wood. *Holzforschung*, 67(2):183–191, 2013.
- [77] G Halsey. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 16:931–937, 1947.
- [78] S.E. Smith. The Sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69:646–653, 1947.
- [79] S.M Henderson. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33:29–31, 1952.

- [80] C.R. Oswin. The kinetics of package life III - the isotherm. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65:419–422, 1946.
- [81] H.A. Iglesias and J. Chirife. An alternate to the Guggenheim, Anderson and De Boer model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. *Food research International*, 28:317–321, 1995.
- [82] J. Paltakari. *Internal and External Factors affecting the paper drying process*. PhD thesis, University of Technology, Helsinki, 2000.
- [83] P. Heikkilä. *A Study on the Drying Process of Pigment Coated Paper Webs*. PhD thesis, Abo Akademi, Turku, 1993.
- [84] M. Kaarlsson. *Papermaking Part 2 Drying*. Association Paperija Puu Oy, Helsinki, 2009.
- [85] M. Soininen. Modelling of Web Drying. In *The Helsinki Symposium on Alternate Methods of Pulp and Paper Drying*, 1991.
- [86] D. Burnett and F. Thielmann. Determining the Heat of Sorption on organic and Inorganic Powders using DVS. *Surface Measurement System Ltd.*, 19, 2008.
- [87] Fabia Carolina Goncalves LavoyerI, Ana Lucia Gabas, Wanderley Pereira Oliveira, and Javier Telis-RomeroI. Study of adsorption isotherms of green coconut pulp. *Food Science and Technology*, 33, 2013.
- [88] Arlabose, P., E. Rodier, J.H. Ferrasse, Chavez S., and Lecomte D. Comparison between static and dynamic methods for sorption isotherm measurements. *Drying Technology*, 21:479–497, 2003.
- [89] K. Varga, U. Schädel, H. Nilsson, O. Persson, and K. Schuster. Measuring the heat of wetting of textile by reaction calorimetry. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 15:59–64, 2007.
- [90] Chemisens. http://www.chemisens.se/CMS/?page_id=28. Zugriff: 06.01.2015.
- [91] M. Schneeberger., P. Leuk, U. Hirn, and W. Bauer. The heat of sorption in paper drying. *Proceedings 15th Fundamental Research Symposium: advances in pulp and paper research*, 1(3):469–492, 2013.
- [92] M. Schneeberger, P. Leuk, P. Fisera, and U. Hirn. Trocknungsoptimierung mittels Simulation der Stoff- und Wärmeübertragung. Technical report, Institut für Papier, Zellstoff- und Fasertechnik, 2011.

- [93] M. Schneeberger, P. Leuk, U. Hirn, and W. Bauer. Opportunities for energy savings in the drying section. *Papir*, pages 47–51, 2013.
- [94] P. Leuk, M. Schneeberger, U. Hirn, and W. Bauer. Methoden zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie. In *Proceedings of 9th symposium on chemical engineering*, pages 65–69, Leoben, 2013.
- [95] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser, 2003.
- [96] R. Artiaga, S. Naya, A. Garcia, and L.Garcia F. Barbadillo. Subtracting the water effect from DSC curves by using simultaneous TGA data. *Thermochimica acta* 428, pages 137–139, 2005.
- [97] J. Cameron and T. Zwick. The effect of fiber recycling on paper drying. *Spring technical conference and exhibit, Chicago, IL, USA, 11-15 May, Atlanta, GA, USA: TAPPI Press, CD-Rom, USD99.00 ISBN 1930657064*, 31:12pp, 2003.
- [98] Björn Wilhelmsson and Stig Stensström. Heat and mass transfer coefficients in computer simulation of paper drying. *Drying Technology*, 13(4), 1995.
- [99] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases on Multimolecular Layers. *J.Am.Chem.Soc* 60, 2:308–319, 1938.
- [100] F.E. Harrell. *Regression Modeling Strategies: With Applications to Linear Models, Logistic Regression, and Survival Analysis*. Graduate Texts in Mathematics. Springer, 2001.
- [101] C.C. Houtz and D.A McLean. Adsorption of water by papers at elevated temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 43:309–321, 1938.
- [102] N. D. Menkov, H. M. Paskalev, D. I. Galyazkov, and M Kerezieva Rakova. Applying the linear equation of correlation of Brunauer-Emmet-Teller BET-monolayer moisture content with temperature. *Nahrung Food*, 43:118–121, 1999.
- [103] Ulrich Weise. Hornification - mechanisms and terminology. *Paperi ja Puu/Paper and Timber*, 80(2):110 – 115, 1998.
- [104] O. Dahlman, A. Jacobs, and J. Sjöberg. Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. *Cellulose*, 10:325–334, 2003.

-
- [105] W. Olek, J. Majka, and L. Czajkowski. Sorption isotherms of thermally modified wood. *Holzforschung*, 67:183–191, 2013.
- [106] L.A. Kirk and G.T. Jones. Paper technology. 11(5):351pp, 1970.
- [107] P.F. Lee and J.A. Hinds. Optimizing Dryer Performance modelling heat and mass transfer with a moist sheet of paper or board. *Tappi*, 64(12):39pp, 1981.
- [108] A.C. Dresfield. Chemical Engineering Progress. *Tappi*, 53(4):351pp, 1957.
- [109] A.E. Montgomery. Variation of drying rates of individual driers through to drier section. *Tapp*, 37(1):1, 1954.
- [110] K. Grimwood. Towards a better understanding of dryer sections. *Pulp and Paper Magazin Canada*, 70(12):191pp, 1969.
- [111] R. Hirsch. *Untersuchungen über die Papiertrocknung mit Hochleistungshauben*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1970.
- [112] A.M. Scallan. The structure of the cell wall of wood: a consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding? *Wood Science and Technology*, 6(3):266, 1974.
- [113] P. Baucour and J.D. Daudin. Development of a new method for fast measurement of water sorption isotherms in the high humidity range. *Journal of Food Engineering*, 44:1755–1765, 2000.

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Der gesamte Pressdruck P_P ergibt sich aus dem Strukturdruck P_S und dem hydraulischen Druck P_H . Modifiziert übernommen von [8].	18
1.2.	Nach Nilsson und Larsson lässt sich der Pressvorgang innerhalb des Nips in 4 Phasen unterteilen [10].	19
1.3.	Bei pressure controlled nips (links, Newsprint) zeigen höhere Pressdrücke, bei gleichem Pressimpuls, auch höhere Entwässerung. Flow controlled Nips (rechts, Kraftliner) sind ausschließlich vom Pressimpuls abhängig. [11] . . .	20
2.1.	Prinzipieller Aufbau eines Pressfilzes. Die Basis bildet ein Grundgewebe, auf dem ein oder mehrere Faserschichten aufgebracht werden.	23
2.2.	Querprofile verschiedener gewebter Grundgewebe, modifiziert übernommen von [16]. Multiaxiale Gewebe können aus zwei (Duplex), drei (Triplex) oder mehreren Lagen verwobenen werden.	24
2.3.	Vergleich zwischen einer Standard-Grundgewebefaser (rechts) und einer Bandbreite von Vliesfasern. In der Papierherstellung werden bei Pressfilzen vornehmlich Faserstärken von 3.1-77 dtex eingesetzt.	26
2.4.	Nach VOMHOFF unterteilt sich die Papierbahn während des Pressvorgangs in eine Interaktionszone mit komprimierten (grau) und nicht komprimierten Bereichen, bzw. eine homogene, komprimierte Zone [22].	27
2.5.	Bei gröberen Filzen ist die Interaktionszone größer und der unter Pressdruck/Last stehende Anteil des Papiers kleiner. Modifiziert übernommen von [23, 22].	28
2.6.	Messaufbau zur Bestimmung des Kontaktanteils unter Last. Modifiziert übernommen von [24].	28
2.7.	Kontaktanteil nach dem Messverfahren von GULDBRAND [24]. Die Probenfläche beträgt 6.5 mal 4.9 mm ²	29
3.1.	Um den Abdruck zu gewinnen, wird der Pressfilz in einer hydraulischen Presse auf einen Parafilm gedrückt.	32
3.2.	Durchlichtscan des Parafilm-Abdruckes des feinsten Filzes (Filz E) mit einer Faserstärke von 3.1 dtex an der Oberfläche. Die gesamte Breite des Scans beträgt 4 cm.	34
3.3.	Durchlichtscan des Parafilm-Abdruckes des größten Filzes (Filz C) mit einer Faserstärke von 44 und 70 dtex an der Oberfläche. Die gesamte Breite des Scans beträgt 4 cm.	35

3.4. Abgießen des Parafilms mit Modelliersilikon: Zunächst wird der Parafilm in einem Acrylrahmen platziert (a) und danach mit schwarz gefärbtem Modelliersilikon ausgegossen (b,c). Nach der Aushärtung kann der Rahmen abgenommen und umgedreht werden, der Silikonabdruck entspricht nun dem Filz unter Last (d). 36

3.5. Prinzipskizze des IFM. Die Topographie wird mittels Fokusvariation bestimmt [26]. 37

3.6. Mit dem IFM-Gerät gemessene Topographie des Filzmusters C. Die Kantenlänge beträgt 4cm, der Unterschied zwischen tiefster und höchster Stelle beträgt 512 μm 38

3.7. Eine virtuelle Kugel rollt über die Filzoberfläche. Die um den Radius der Kugel nach unten verschobene Fläche der Kugelmittelpunkte entspricht der Rolling-Ball / Papieroberfläche (rot). Der Kontaktanteil mit der Filztopographie ist in blau eingezeichnet. 39

3.8. Mit Hilfe der Rolling-Ball-Methode kann aus der Filztopographie eine simulierte Papieroberfläche (Rolling-Ball-Oberfläche) ermittelt werden. Die Kontaktfläche lässt sich durch Subtraktion der Filztopographie von der Rolling-Ball-Oberfläche bestimmen und ergibt für Filz C bei 2 MPa 12.4 %. 41

3.9. Die Kontaktfläche (berechnet aus 4x4 cm² Mustern) zwischen Papier und Filzoberfläche unterscheidet sich stark zwischen dem größten (Filz C) und dem feinsten Muster (Filz E). Der Kontaktanteil (schwarz dargestellt) von Filz E ist rund 3.5 mal größer und die einzelnen Kontaktstellen wesentlich kleiner. 42

3.10. Die Berechnung des Volumen unter Last erfolgt durch Dilatation – die Papierdicke wird dabei in Schichten unterteilt und pro Schicht in alle Richtungen um einen Pixel erweitert. Das Volumen unter Last nimmt folglich mit steigender Grammaturn und damit größerer Schichtenzahl zu. 43

3.11. Der MTS-Pressensimulator kann eine kreisrunde Papierprobe in einer einfach bzw. doppelt befilzen Konfiguration entwässern. Über die Gestaltung des Probenhalters (Ziehharmonika) lassen sich unterschiedliche Kontaktzeiten mit dem oberen bzw. unterem Pressstempel generieren, wodurch auch die Simulation von Rückbefeuchtung möglich ist [23]. 45

4.1. Vergleich der Kontaktanteile der sechs verschiedenen Filzmuster bei 1 und 2 MPa. Der feinste Filz E hat den höchsten Kontaktanteil, der größte Filz C den niedrigsten. Der Kontaktanteil steigt bei allen Filzen mit der Belastung. 47

4.2. Der Kontaktanteil ist nicht ausschließlich von der Fasergröße an der Oberfläche der Filze abhängig. Bei gleicher Fasergröße können sich unterschiedliche Kontaktanteile durch verschiedene Grundgewebearten ergeben. . . . 47

4.3.	Entwicklung der Trockengehaltssteigerung im MTS Pressensimulator über der Kontaktfläche bei einer Grammaturn von 90 g/m^2 . Es zeigt sich sowohl bei der Belastung 1 MPa (blau), als auch bei 2 MPa, ein starker Zusammenhang zwischen Kontaktfläche und Entwässerung. Je höher die Kontaktfläche, desto besser entwässerten die Filze.	49
4.4.	Ergebnisse des MTS-Pressensimulator für 1 (unten) und 2 MPa Pressdrücke. Es zeigt sich ein starker, linearer Zusammenhang zwischen der Entwässerung im Simulator und dem Volumen unter Last. Die Datenpunkte für jeden Filz entsprechen den Grammaturnen 70, 80, 90 und 110 g/m^2 , wobei die höheren Flächengewichte bei allen Filzen besser entwässerten.	50
4.5.	Vergleich der Ergebnisse des MTS-Pressensimulators für 1 (unten) und 2 MPa Pressdrücke bei unterschiedlichen Grammaturnen. Es zeigt sich keine systematische Abweichung eines bestimmten Flächengewichts von der Regressionsgeraden.	51
6.1.	Die Papierbahn wird über eine Vielzahl von Trockenzyklern geführt. Die Wärmeübertragung auf den mit Dampf beheizten Zylindern erfolgt mittels Wärmeleitung. [35].	57
6.2.	Charakteristischer Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit über dem Feuchtegehalt [40].	60
6.3.	Trocknungsgeschwindigkeit eines hygroskopischen Gutes über der Zeit [38]. t_{kn1} und t_{kn2} entsprechen den Zeitpunkten des ersten bzw. zweiten Knickpunkts, i.e. den Übergängen von 1. auf 2. bzw. 2. auf 3. Trockenabschnitt.	63
6.4.	Die rote Linie entspricht der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser bei 80°C . Die Trocknungsenergie von Faserstoffen (blaue Linie) setzt sich zusammen aus der differentiellen Sorptionsenthalpie und der Verdampfungsenthalpie reinen Wassers. Die blau schattierte Fläche ergibt die integrale Sorptionsenthalpie.	64
6.5.	Sobald nur noch gebundenes Wasser vorhanden ist, beginnt die Sorptionsenthalpie zu steigen. Modifiziert übernommen von [43].	65
6.6.	Veränderung des Dampfdrucks p_D unter Einwirkung äußerer Kräfte [38]. p_D'' entspricht dem Sättigungsdampfdruck p_D^S	68
6.7.	a) zeigt die Adsorption von Molekülen an einer Kapillarwand, in b) erfolgt Kapillarkondensation. Der Kapillarmeniskus beim Desorptionsvorgang c) zeigt einen geringeren Krümmungsradius $r_2 < r_1$, wodurch der Dampfdruck an der Grenzfläche abgesenkt wird. [49]	72
6.8.	Papierisotherme mit Adsorptions- und Desorptionsast. In einem gewissen Feuchtebereich zeigt die Desorption höhere Beladungen. Dieses Phänomen wird Hysterese genannt und entsteht durch die Kapillarkondensation.	73
6.9.	Die IUPAC unterscheidet sechs Haupttypen von Sorptionsisothermen [55]. Papier und Zellstoffisothermen entsprechen prinzipiell Typ IV.	74
7.1.	Aus Daten von Sorptionsisothermen bei zwei verschiedenen Temperaturen lässt sich die Sorptionsenthalpie durch graphische Differentiation berechnen.	76

7.2.	Sorptionsisotherme von Kraftpapier nach GAB. Adaptiert von [73].	80
7.3.	Die Sorptionsenthalpien berechnet aus dem Modell von Soininen, führt zu physikalisch unplausiblen Ergebnissen: Die Kurven der unterschiedlichen Temperaturen überschneiden sich.	82
7.4.	Beispiel einer DVS Kurve. Die blaue Linie zeigt die eingestellte relative Luftfeuchtigkeit des Geräts über der Zeit an, in rot ist die Abnahme der Probenmasse durch die Trocknung erkennbar. Sobald Massenkonstanz über eine längere Zeit erreicht ist, wird automatisch die nächst niedrigere Luftfeuchtigkeit angefahren.	85
7.5.	In Abhängigkeit der Temperatur stellt sich für jede Salzlösung eine gewisse relative Luftfeuchtigkeit (water activity) ein [87].	85
8.1.	Schematische Darstellung des Reaktionskalorimeters CPA 202 [90].	88
8.2.	Messergebnis des Reaktionskalorimeters CPA 202. Die Kühlleistung des Kalorimeters wird über der Zeit geplottet.	89
8.3.	Schematische Darstellung eines Dynamischen Differenzkalorimeters mit Proben und Referenztiegeln inkl. einer Gasspülung.	91
8.4.	Schematische Darstellung einer Thermogravimetrischen Analyse [95].	92
8.5.	Messergebnis eines Zellstoffes der Simultanen Thermoanalyse. Die obere Kurve zeigt die Abnahme der normalisierten Probenmasse, die untere den gemessenen Wärmestrom in die Probe über der Zeit.	93
8.6.	Messergebnis einer Zellstoffprobe mit der Simultanen Thermoanalyse. Der Anstieg ist stark progressiv und steht im Widerspruch mit der Theorie, wonach eine Saturation im Bereich der Monolayer-Feuchte eintritt.	94
9.1.	Prinzipiskizze des umgebauten Trockenschrankes.	97
9.2.	Trockengehalte der vier Stoffproben nach der hydraulischen Laborpresse. Da mit einem sehr hohen Pressdruck (10 MPa) über eine sehr lange Zeitspanne (10 s) gepresst wurde, lassen sich die Ergebnisse als maximal mögliche mechanische Entwässerung interpretieren. Die vorgetrocknete Stoffprobe zeigt den signifikant niedrigsten Trockengehalt nach der Laborpresse und somit das beste Entwässerungspotential.	98
9.3.	Die Rohdaten des Trocknungsversuchs entsprechen der Probenmasse bzw. der Temperatur über der Zeit.	99
9.4.	Die Auswertung der Trocknungsgeschwindigkeit über der Blattfeuchte aus einem Trocknungsversuch zeigt die im Theorieteil gezeigte Aufwärmphase. Der erste Trockenabschnitt, der eine konstante Trocknungsrate zeigen soll, ist nicht klar ersichtlich. Es wäre zu erwarten, dass der erste Trockenabschnitt bei höherer Feuchte beginnt und deswegen nicht bzw. nur als kleiner Bereich sichtbar ist.	100
10.1.	Mit diesem BET-Plot lassen sich die Hilfsparameter A (Steigung der Geraden) und I (Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate) ablesen, siehe auch [99].	104

10.2. Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit BET und GAB bei 25°C und 50°C.	106
10.3. Modellierung der Referenz-Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C und 60°C.	107
10.4. Modellierung der gemahlten Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C und 60°C.	107
10.5. Modellierung der gebleichten Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C.	108
10.6. Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C.	108
10.7. Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit dem Anderson-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C.	109
10.8. Modellierung der vorgetrockneten Stoffprobe mit dem Anderson-Modell bei 25°C, 50°C, 60°C und 80°C im Bereich niedriger relativer Luftfeuchtigkeit. Die Kurven schneiden die y-Achse bei $\phi > 0$ (physikalisch nicht möglich).	110
10.9. Vergleich zwischen der numerischen Bestimmung von h_S und den zwei Einzeltemperaturmodellen der Referenzprobe. Die numerisch bestimmte Kurve ist nicht plausibel, das GAB-Modell glättet diesen Verlauf lediglich. BET zeigt einen realistischeren Trend, bis $EMC = 0.05$, sinkt danach aber stark und geht schlussendlich sogar in den negativen Bereich.	112
10.10. Vergleich zwischen den h_S Kurven der getrockneten Probe nach dem Heikkilä (strichliert) und Anderson-Modell bei 25, 50, 60 und 80°C. Die Verläufe von Anderson gehen ins Negative bei Werten von $z < 0.1$	114
10.11. Die blaue Kurve zeigt den zu erwartenden Verlauf der differentiellen Sorptionsenthalpie h_S , der bei der Monolayer-Feuchte saturiert. Integriert man diese Kurve von 0 bis ∞ ergibt sich die integrale Sorptionsenthalpie H_S (blaue Fläche). Das Heikkilä-Modell (grüne Kurve, Referenzprobe 25°C) deckt den zu erwartenden Verlauf gut ab, bis zu einem nicht erklärbaeren leichten Abfall bei sehr niedrigen Blattfeuchten. In rot ist ein progressiver Verlauf gezeichnet, wie er in einigen Publikationen beschrieben wird.	115
10.12. Monolayer-Feuchte aller Stoffproben in Abhängigkeit der Temperatur berechnet mit der BET-Gleichung 7.7.	116
10.13. Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 25°C.	116
10.14. Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 50°C.	117
10.15. Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 60°C.	117
10.16. Modellierung aller Stoffproben mit dem Heikkilä-Modell bei 80°C.	118
10.17. Vergleich der integrierten Sorptionsenthalpie H_S aus den Multitemperaturmodellen bei 80°C mit den gemessenen Werten des Reaktionskalorimeters.	119

- 10.18 Vergleich der Trocknungskurven, i.e. der Trocknungsrate über der Blattfeuchte, der vier Stoffproben. Die Kurven entsprechen jeweils gleitenden Mittelwerten (10 Sekunden) der Einzelmessungen. Vor allem im Bereich niedriger Feuchte sind die Unterschiede deutlicher zu erkennen, die getrocknete Probe zeigt hier die höchsten Trocknungsraten. 121
- 10.19 Im Bereich 60 - 95 % Trockengehalt zeigt die vorgetrocknete Stoffprobe die signifikant höchste Verdampfungsrate. Die Mahlung scheint die Trocknungsrate zu reduzieren, die 95 % Konfidenzintervalle überschneiden sich aber leicht. 122
- 10.20 Die Unterschiede zwischen 80 - 95 % Trockengehalt sind etwas ausgeprägter, die getrocknete Probe hat wieder die signifikant höchsten Verdampfungsraten. 122
- 11.1. Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse des Trocknungsteils. Die Abweichungen der getrockneten, gemahlten und gebleichten Probe sind in Prozent angegeben. Grüne Werte signalisieren dabei eine gewünschte Abweichung im Sinne der Papierproduktion, i.e. niedrigerer Energieverbrauch (gemessen mit dem Reaktionskalorimeter), schnellere Trocknung bzw. bessere Entwässerung. 126

Tabellenverzeichnis

2.1. Umrechnung von Dezitex in Durchmesser für Vliesfasern aus Nylon.	25
3.1. Übersicht über die verwendeten Filzmuster.	31
3.2. Rolling-Ball-Radien nach [28] bei 1 und 2 MPa Pressdrücken.	40
3.3. Versuchsplan der Laborentwässerungsversuche mit dem MTS-Pressensimulator.	45
10.1. Übersicht über die Eigenschaften der vier getesteten Stoffproben.	102
10.2. Übersicht über die Daten der integralen Sorptionsenthalpie H_S durch Integration des Heikkilä- und Anderson-Modells im Vergleich zu den Reaktionskalorimeterdaten. Alle Werte in der Einheit kJ/kg. *Die Daten der Referenz- und der gemahlten Probe bei 80°C basieren auf einer Extrapolation.	119