



Dipl.-Ing. Johannes Leitner

TRADITIONELLE UND ALTERNATIVE  
STRATEGIEN DER  
HOCHKONSISTENZ-MAHLUNG  
FÜR SACKKRAFTPAPIERE

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der Technische Universität Graz

Betreuer

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Wolfgang Bauer  
Technische Universität Graz

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Wolfgang Gindl-Altmutter  
Universität für Bodenkultur Wien

Graz, August 2015.

## 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.

25.8.2015

\_\_\_\_\_  
Datum

*Johannes Leitner*

\_\_\_\_\_  
Unterschrift

# **Traditionelle und alternative Strategien der Hochkonsistenz-Mahlung für Sackkraftpapiere**

Kurzfassung von

**Johannes Leitner**

Hochporöse Sackkraftpapiere sind ein Teil der Verpackungspapiere, an die besonders hohe Anforderungen hinsichtlich der Weiterverarbeitbarkeit beim Sackhersteller und beim Zementabfüller sowie bei der Handhabung der Zementsäcke im Hoch- und Tiefbau gestellt werden. Ein besonderer Schwerpunkt jeglicher Weiterentwicklung liegt auf der Kombination aus den Festigkeitseigenschaften und der Luftdurchlässigkeit des Papiers.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag auf der Erhöhung der Zugbrucharbeit hochporöser Sackkraftpapiere um 10% durch eine Modifizierung der Stoffströme und Prozessbedingungen in der Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. Um diese Qualitätsverbesserung zu erreichen wurden drei Ansätze verfolgt: (a) eine Optimierung der Prozessbedingungen im Hochkonsistenz-Refiner, (b) eine Änderung der Mahlreihenfolge und (c) den Ersatz des Hochkonsistenz-Refiners durch alternative Mahlaggregate.

Die verschiedenen Strategien wurden in Labor-, Pilot- und Industrieanlagen getestet. Es wurde gezeigt, dass die Laborversuche eine ausreichend gute Grundlage zur Abschätzung der in den Betriebsversuchen beobachteten Effekte boten. Die Versuche bei einem Hersteller von alternativen Mahlaggregaten haben weiters gezeigt, dass unter der Voraussetzung weiterer Anpassungen derselbigen ein Potential zur Erhöhung der Zugbrucharbeit hochporöser Sackkraftpapiere besteht.

Um die zugrunde liegenden Effekte einzelner Optimierungsschritte besser verstehen zu können, wurden in dieser Arbeit ebenfalls neue Labormethoden entwickelt. Da bei der Hochkonsistenz-Mahlung von Nadelholz-Sulfatzellstoff die elektrische Mahlleistung im Mahlpalt zu 95% in Wärme umgewandelt wird, wurde ein besonderer Schwerpunkt auf den Einfluss der Temperatur auf die Papierqualität gelegt. Die bei der Mahlung entstandenen Faserdeformationen wurden mit dem Farbstoff Kongo-Rot gefärbt und mit einer neuartigen automatisierten Methode ausgewertet.

Schlagwörter:

Sackkraftpapier, Zugbrucharbeit, Luftdurchlässigkeit, Temperatureinfluss, Faserdeformationen, Färbung

# **Traditional and alternative strategies of high-consistency refining for sack kraft paper**

Abstract by

**Johannes Leitner**

Among various packaging paper grades, high-porous sack kraft paper has to fulfill extraordinary harsh requirements regarding the convertibility into industrial bags, regarding the filling of the sacks with powdery goods such as cement and with respect to the rough handling of the filled sacks at the construction site. Because of that, a strong emphasis is put on the increase of the tensile properties at a high air permeability of the paper.

The aim of the present study was to improve the Tensile-Energy-Absorption of high-porous sack kraftpaper by 10% by adapting process conditions as well as type of refining in the stock preparation of a sack kraftpaper machine. In order to achieve the targeted quality improvements, three approaches have been pursued by (a) An optimization of the process conditions in an high-consistency refiner, (b) a modification of the refining sequence and (c) a replacement of the high-consistency refiner by alternative equipments.

These approaches have been tested in laboratory-, pilot- and industrial equipments. The present study highlights, that the results from the laboratory investigations were in agreement to the findings on the paper machine. The trials with alternative equipments to refine unbleached softwood pulp showed, that the Tensile-Energy-Absorption of high-porous sack kraftpaper can be increased. However, it will be necessary to slightly modify the equipments in order to further improve the mechanical properties of sack kraftpaper.

Such modifications of various types of refiners require a better understanding of the underlying mechanisms that lead to an improved Tensile-Energy-Absorption. In the present work, two studies related to the influence of the temperature and various types of fiber deformations on the mechanical paper properties have been carried out. Axial fiber deformations were visualized by staining them with Congo Red and their significance on the paper properties has been published recently.

keywords:

Sack kraft paper, Tensile Energy Absorption, Permeability, Temperature-effect, Fiber deformations, Dying

# Danksagung

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mich von jeher unterstützt und mich auf meinen Wegen geleitet haben. Mein besonderer Dank gilt meiner verstorbenen Mutter Anneliese, die immer stolz auf mich war.

Meiner Dissertation betreffend möchte ich vielen weiteren Menschen meinen größten Dank aussprechen.

Ich möchte mich zunächst bei meinem früheren Arbeitgeber - Kompetenzzentrum Holz GmbH - bedanken. Der Großteil der Arbeit wurde im Projekt "MON 003 Prozesstechnologie auf die Oberflächenstrukturen" durchgeführt. Als dessen industrieller Partner möchte ich mich ebenfalls bei der Firma Mondi Frantschach GmbH bedanken, die es mir ermöglicht hat, meine Forschungen selbst nach dem Abschluss des oben genannten Projektes weiterzuführen und die Erkenntnisse daraus zu veröffentlichen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei Dr. Walter Rüb und DI Leo Arpa für ihre konstruktiven Hinweise bedanken.

Bei meinem Hauptbetreuer, Univ.-Prof. DI Dr. Wolfgang Bauer, der mich als wissenschaftlicher Leiter des Instituts für Papier-, Faser- und Zellstofftechnik während meiner Arbeit unterstützt hat, möchte ich auch meinen besonderen Dank aussprechen. Durch sein Mitwirken bekam ich viele gute Hinweise sowie konstruktive Kritik bei der Erstellung der wissenschaftlichen Arbeit.

Ich möchte mich ebenfalls für die Unterstützung meiner Forschungstätigkeiten bei der Technischen Universität Darmstadt bedanken.

Ebenso gilt mein Dank meinem Zweitbetreuer, Univ.-Prof. DI Dr. Wolfgang Gindl-Altmutter, dessen Unterstützung mir jederzeit zu Teil wurde.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Andreas Kandelbauer für seine Hilfestellung beim Erstellen der Publikationen, die zu deren Verbesserung maßgeblich beigetragen hat. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen im Research-, Development- und Innovation Center der Mondi Frantschach GmbH. Durch deren Anregungen und Interesse konnten viele Fragen zu den Laborversuchen einfach und prompt gelöst werden.

Schlussendlich möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unermüdlich motiviert haben, die vorliegende Arbeit abzuschließen und neue Aufgaben anzugehen.

**Vielen Dank!**

# Abkürzungen

ZFI	Zugfestigkeitsindex
ZBA	Zugbrucharbeit
ZF	Völligkeitsfaktor
MD	Maschinenrichtung
CD	Querrichtung
AFM	Raserkraft Mikroskopie
MSD	Modulated Scew Device
CSF	Canadian Standard Freeness
TMP	Thermo Mechanical Pulp
ZSTS	Zero Span Tensile Strength bzw. Nullreißlänge
H-R	Hochkonsistenz-Refiner
N-R	Niederkonsistenz-Refiner
VBH	Vorratsbehälter
MBH	Maschinenbehälter
LBF	Lindbladfilter
LBH	Lindbladbehälter
DSE	Doppelsiebeindicker
KT	Konstantteil
NA	Nassausschuss (-turn)
N-R	Niederkonsistenz-Refiner
H-R	Hochkonsistenz-Refiner
WRV	Wasserrückhaltevermögen

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Entwicklungsidee . . . . .	2
1.2	Zielsetzung und Abgrenzung der Fragestellung . . . . .	3
1.3	Hypothesen . . . . .	4
1.4	Überleitung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>7</b>
2.1	Definition von Sackkraftpapieren . . . . .	7
2.2	Einfluss der Holz- und Zellstoffqualität . . . . .	8
2.3	Charakteristika einer Sackkraftpapiermaschine . . . . .	9
2.4	Strategien zur Stoffaufbereitung von Sackkraftpapier . . . . .	11
2.4.1	Mechanische Faserbehandlung in der Faserlinie . . . . .	11
2.4.2	Hochkonsistenz-Mahlung . . . . .	13
2.4.3	Mahlsequenz von Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung . . . . .	27
2.4.4	Knetende Mahlung . . . . .	28
2.4.5	Fazit . . . . .	32
2.5	Interpretation des Mahlergebnisses . . . . .	32
2.5.1	Labormahlung . . . . .	32
2.5.2	Beurteilung des Mahlergebnis . . . . .	35
2.6	Grundlegende papierphysikalische Eigenschaften . . . . .	46
2.6.1	Zugfestigkeit . . . . .	47
2.6.2	Bruchdehnung . . . . .	49
2.6.3	Zugbrucharbeit und Völligkeitsfaktor . . . . .	53
2.6.4	Formation, Luftwiderstand und Dichte . . . . .	56
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>60</b>
3.1	Material . . . . .	61
3.1.1	Knet- und Scheibendisperger . . . . .	61
3.1.2	MSD RT Pressafiner . . . . .	62
3.1.3	Laborrefiner zur In-Line-Mahlung . . . . .	62
3.1.4	Krima-Scheiben-Disperger bei Cellwood AB . . . . .	64

3.1.5	Hochkonsistenz-Refiner . . . . .	64
3.2	Methoden . . . . .	66
3.2.1	Adaptierungen der Labormahlung . . . . .	67
3.2.2	In-Line-Mahlung im Laborrefiner . . . . .	69
3.2.3	Mahlung im Knet- und Scheiben-Disperger . . . . .	69
3.2.4	Hochkonsistenz-Mahlung im Krüma-Disperger . . . . .	70
3.2.5	Adaptierung der Blattbildung und Labortrocknung . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Beurteilung des Mahlungszustandes</b>	<b>73</b>
4.1	Einfluss der Temperatur im Mahlsplatt . . . . .	73
4.2	Färbung von Faserdefekten . . . . .	75
4.3	Papiereigenschaften bei freier Trocknung . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Verbesserung der Zugbrucharbeit</b>	<b>83</b>
5.1	1. Hypothese Optimierung der Mahlung . . . . .	84
5.1.1	Mittelkonsistenz-Mahlung in der PFI-Mühle . . . . .	84
5.1.2	Einfluss der Temperatur und des pH-Wertes . . . . .	88
5.1.3	Mittelkonsistenz-Mahlung an der Papiermaschine . . . . .	95
5.2	2. Hypothese Mahlreihenfolge . . . . .	99
5.2.1	Mahlreihenfolge in der PFI-Mühle . . . . .	99
5.2.2	Mahlreihenfolge an der Papiermaschine . . . . .	102
5.2.3	Mechanische Vorbehandlung in der Faserlinie . . . . .	107
5.3	3. Hypothese knetende Mahlung . . . . .	111
5.3.1	Unterschiede der mechanischen Faserbehandlung im Knet- und Scheiben-Disperger . . . . .	111
5.3.2	Knetende Faserbehandlung im MSD RT Pressafiner . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	<b>130</b>
6.1	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen . . . . .	130
6.2	Ausblick . . . . .	134
<b>A</b>	<b>Anhang zur Beurteilung des Mahlungszustandes</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Anhang zur 1. Hypothese</b>	<b>140</b>
<b>C</b>	<b>Anhang zur 2. Hypothese</b>	<b>148</b>
<b>D</b>	<b>Anhang zur 3. Hypothese</b>	<b>155</b>
<b>E</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>167</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Abbildung einer typischen Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. . . . .	9
2.2	Abbildung der Sieb-, Pressen- und Trockenpartie einer Sackkraftpapiermaschine. . . . .	10
2.3	Schematische Darstellung einer Clupak-Einheit. . . . .	11
2.4	Schematische Darstellung der In-line- und Deshire-Mahlung in der Sulfatfabrik. . . . .	12
2.5	Schematische Darstellung verschiedener Bauarten von Hochkonsistenz-Refinern. . . . .	14
2.6	Darstellung verschiedener Mahlplatten in Hochkonsistenz-Refinern. . .	14
2.7	Schematische Darstellung einer Hochkonsistenz-Mahlung von Hackschnittel über atmosphärischem Druck. . . . .	15
2.8	Schematische Darstellung von Stoff- und Dampfströmen im Mahlspace eines Hochkonsistenz-Refiners. . . . .	16
2.9	Einfluß der Drehzahl und der Intensität auf die Verweilzeit von CTMP und Kraftzellstoff im Mahlspace. . . . .	19
2.10	Einfluss der Konsistenz und der spezifischen Mahlarbeit auf die Intensität (e) und die Anzahl der Faserbehandlungen (n). . . . .	22
2.11	Einfluss der Konsistenz, der Drehzahl und der spezifischen Mahlarbeit auf die Dehnung und die Zugfestigkeit von Sackkraftpapier bei unterschiedlichen Intensitäten (e). . . . .	22
2.12	Einfluss der Konsistenz, der Drehzahl und der spezifischen Mahlarbeit auf die Zugbrucharbeit und die Porosität von Sackkraftpapier bei unterschiedlichen Intensitäten (e). . . . .	23
2.13	Einfluss der Konsistenz und der Temperatur auf die ansteigende Faserkräuselung bei unterschiedlicher spezifischer Mahlleistung in der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung. . . . .	25
2.14	Der Einfluss der Niederkonsistenz-Mahlung auf die technologischen Eigenschaften von Sackkraftpapieren. . . . .	26
2.15	Darstellung einer Stopfschnecke und eines Andritz MSD RT Pressafiners. .	29

2.16	Einfluss der knetenden Mahlung in einer Stopfschnecke, im Bivis-Extruder und im Hochkonsistenz-Refiner auf die Faserkräuselung vor und nach der Niederkonsistenz-Mahlung. . . . .	30
2.17	Knetter für chemischen Zellstoff und Recyclingstoff. . . . .	31
2.18	Einfluß unterschiedlicher Typen der Mahlung auf die Zugfestigkeit und die Faserlänge. . . . .	33
2.19	Beispiele der Faserlängenverteilung unterschiedlicher Zellstoffe. . . . .	37
2.20	Darstellung von zwei unterschiedlich verformten Fasern. . . . .	38
2.21	Darstellung zweier unterschiedlich fibrillierter Fasern. . . . .	39
2.22	Zusammenhang von Fibrillierung und Mahlgrad . . . . .	40
2.23	Mikrokompressionen mit polarisiertem Licht vor und nach einer Behandlung mit Salzsäure. . . . .	41
2.24	Verlauf der Nullreißlänge in der Faserlinie und der Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. . . . .	42
2.25	Einfluß der Faserbehandlung auf das Wasserrückhaltevermögen. . . . .	44
2.26	Einfluß des pH-Wertes und verschiedener Konzentrationen eines Elektrolyten auf das Wasserrückhaltevermögen. . . . .	44
2.27	Indirekte Beurteilung des Mahlergebnisses einer PFI-Mahlung. . . . .	45
2.28	Indirekte Beurteilung des Mahlergebnisses einer fiktiven PFI-Mahlung gegen den Luftwiderstand. . . . .	46
2.29	Querschnitt einer Faser-Faser-Bindung. . . . .	47
2.30	Kraft-Dehnungs-Kurven von Einzelfasern. . . . .	50
2.31	Kraft-Dehnungs-Kurven von Kraftpapier mit unterschiedlicher Mahlung der Zellstofffasern. . . . .	51
2.32	Verteilung des Schrumpfes von gebundenen und freien Fasersegmenten während der freien- und behinderten Trocknung. . . . .	52
2.33	Definition von Sackkraftpapieren. . . . .	54
2.34	Kraftpapiere mit unterschiedlicher Längskreppung. . . . .	55
2.35	Lokale Dehnung versus externe Dehnung in Kopierpapier in Abhängigkeit der Formation. . . . .	57
2.36	Zusammenhang zwischen der Luftdurchlässigkeit und der Formation von Sackkraftpapier. . . . .	57
3.1	Knet- und Scheibendisperger im Labormaßstab. . . . .	62
3.2	Rotor und Stator des Hochkonsistenz-Refiners Andritz R401 in der Versuchsanlage in Springfield, Ohio. . . . .	63
3.3	Probenvorbereitung zur Simulation der In-line-Mahlung im Laborrefiner. . . . .	64
3.4	Prozess-Layout des Krima-Scheiben-Dispergers . . . . .	65
3.5	Rotor und Stator des Hochkonsistenz-Refiners der PM8. . . . .	65
3.6	Sprühvorrichtung zur Reduktion des Trockengehaltes im Hochkonsistenz-Refiner der PM8. . . . .	66

3.7	Probenvorbereitung zur Simulation alternativer Mahlungsstrategien in der PFI-Mühle. . . . .	68
3.8	Adaptierte Methode zur Herstellung von frei geschrumpften Laborblättern. . . . .	71
4.1	Einfluss der Temperatur auf die Faserkräuselung und die Zugfestigkeit.	74
4.2	Veränderung der Faserkräuselung und der Bruchdehnung über die Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. . . . .	76
4.3	Färbung lokaler Faserdefekte von Nadelholz-Sulfatfasern mit Kongo-Rot.	77
4.4	Zusammenhang zwischen dem OFDI, der Faserknicke und der Nullreißlänge von hoch- und niederkonsistenz-gemahlene Kraftzellstoffen.	78
4.5	Zusammenhang zwischen dem Schrumpf und der Bruchdehnung frei getrockneter Laborblätter. . . . .	79
4.6	Zusammenhang zwischen der Bruchdehnung und der spezifischen Mahlarbeit im Hochkonsistenz-Refiner. . . . .	80
4.7	Kraft-Dehnungs-Messungen einzelner Prüfstreifen von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern. . . . .	80
4.8	Korrelation der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung, der Zugbrucharbeit und des Luftwiderstandes von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern. . . . .	82
5.1	Einfluss Stoffdichte bei der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und den Luftwiderstand von frei getrockneten Laborblättern. . . . .	85
5.2	Zusammenhang der Faserkräuselung und des Wasserrückhaltevermögens mit der Bruchdehnung von PFI-gemahlene Nadelholz-Sulfatzellstoffen. . . . .	86
5.3	Abhängigkeit der Zugbrucharbeit von der Konsistenz und der Anzahl der Umdrehungen in der PFI-Mühle. . . . .	87
5.4	Vergleich der Zugbrucharbeit in Folge der Hochkonsistenz-Mahlung im Krima- und Scheibenrefiner der PM8: Einfluss der Temperatur. . . . .	89
5.5	Zugbrucharbeit in Folge der Hochkonsistenz-Mahlung im Krima- und im Hochkonsistenz-Refiner der PM8: Einfluss des pH-Wertes. . . . .	91
5.6	Knetende Faserbehandlung in einer Schneckenpresse und Stopfschnecke: Einfluss auf die Zugbrucharbeit. . . . .	92
5.7	Knetende Faserbehandlung in einer Schneckenpresse und Stopfschnecke: Einfluss auf die Faserkräuselung. . . . .	92
5.8	Einfluss des pH-Wertes auf die Stoffdichte im Doppelsiebeindicker und die Zugbrucharbeit im Hochkonsistenz-Refiner der PM8. . . . .	94

5.9	Dosierung von Frischwasser beim Betriebsversuch zur Mittelkonsistenz-Mahlung an der PM8. . . . .	96
5.10	Einfluss der Stoffdichte bei der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 mit 180 kWh/t. . . . .	97
5.11	Einfluss der Stoffdichte im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf das Verhältnis zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand frei getrockneter Blätter. . . . .	98
5.12	Auswirkung der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff mit unterschiedlichen Reihenfolgen der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und den Luftwiderstandes von frei getrockneten Laborblättern. . . . .	101
5.13	Abhängigkeit der Zugbrucharbeit und des Luftwiderstandes von der Mahlreihenfolge in der PFI-Mühle. . . . .	102
5.14	Schematische Darstellung der Stoffführung bei der Untersuchung der Mahlreihenfolge an der PM8. . . . .	103
5.15	Einfluss der Mahlreihenfolge an der PM8 auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung. . . . .	105
5.16	Einfluss der Mahlreihenfolge an der PM8 auf das Verhältnis zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand frei getrockneter Blätter. .	106
5.17	Einfluss der In-Line-Mahlung von Sulfatzellstoff mit einer Kappa-Zahl von 45. . . . .	109
5.18	Entwicklung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung in Folge der In-Line-Mahlung mit feinen Mahlplatten. . . . .	110
5.19	Zusammenhang zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand von ungebleichtem Zellstoff in Folge der In-Line-Mahlung mit feinen Mahlplatten. . . . .	110
5.20	Einfluss der Temperatur und der Stoffdichte im Knet-Disperger auf die Faserkräuslung. . . . .	113
5.21	PFI-Mahlung von ungebleichten Sulfatzellstoff nach der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner sowie im Knet- und Scheiben-Disperger. . . . .	115
5.22	Zugbrucharbeit und Gurley Luftwiderstand von Kraftzellstoffen nach einer Hochkonsistenz-Mahlung und einer PFI-Mahlung. . . . .	116
5.23	Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und den Gurley Luftwiderstand von ungebleichtem Kraftzellstoff. . . . .	119
5.24	Zusammenhang zwischen der Entwässerung, der Kräuslung und dem Wasserrückhaltevermögen von Kraftzellstoff als Folge der Mahlung im MSD RT Pressafiner. . . . .	120
5.25	Zugfestigkeit und Bruchdehnung von ungebleichtem Sulfatzellstoff nach der Mahlung im MSD RT Pressafiner und in der PFI-Mühle. . . .	121

5.26	Zugbrucharbeit und Gurley Luftwiderstand von Kraftzellstoffen nach einer knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner und einer PFI-Mahlung. . . . .	122
5.27	Einfluss der Stofftemperatur bei der knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner auf den Luftwiderstand und die Zugbrucharbeit von Kraftpapier in Folge einer nachfolgenden Hochkonsistenz-Mahlung. . . . .	123
5.28	Einfluss der Stofftemperatur bei der Mahlung im MSD RT Pressafiner und im Hochkonsistenz-Refiner auf den Luftwiderstand und die Zugbrucharbeit von Kraftpapier. . . . .	126
5.29	Einfluss der Stofftemperatur bei der Mahlung im MSD RT Pressafiner und im Hochkonsistenz-Refiner auf den die Faserquellung sowie den Mahlgrad und die Faserkräuslung ausgewählter Proben. . . . .	127
5.30	Zugfestigkeit und Bruchdehnung von ungebleichtem Sulfatzellstoff nach der Mahlung im MSD RT Pressafiner bzw. im Hochkonsistenz-Refiner sowie in der PFI Mühle. . . . .	128
5.31	Zugbrucharbeit und Gurley Luftwiderstand von Kraftzellstoffen nach einer knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner bzw. im Hochkonsistenz-Refiner sowie einer PFI-Mahlung. . . . .	129
A.1	Korrelation der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung, des spezifischen Volumens und des Luftwiderstandes von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern. . . . .	138
A.2	Veränderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung über die Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. . . . .	139
B.1	Zerkleinerung von Zellstoffflocken vor der PFI-Mahlung. . . . .	141
B.2	Einfluss der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff bei verschiedenen Konsistenzen auf das Wasserrückhaltevermögen, die Faserkräuslung und die Faserlänge. . . . .	142
B.3	Mahlung von ungebleichtem Sulfatzellstoff im Krima-Refiner bei verschiedenen spezifischen Mahlleistungen: Einfluss der Stofftemperatur auf relevante Papiereigenschaften. . . . .	144
B.4	Mahlung von ungebleichtem Sulfatzellstoff im Krima-Refiner bei verschiedenen spezifischen Mahlleistungen: Einfluss des pH-Wertes auf relevante Papiereigenschaften. . . . .	145
B.5	Mechanische Beanspruchung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff bei verschiedenen Prozessschritten. . . . .	146
B.6	Einfluss des pH-Wertes im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf die Faserkräuslung, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung. . . . .	147

C.1	Einfluss der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff bei verschiedenen Reihenfolgen der Hoch- und der Niederkonsistenz-Mahlung auf das Wasserrückhaltevermögen, die Faserkräuselung und die Faserlänge. . . . .	149
C.2	Zusammenhang der Faserkräuselung und dem Wasserrückhaltevermögen mit der Bruchdehnung von PFI-gemahlenen Nadelholz-Sulfatzellstoffen. . . . .	150
C.3	Einfluss der Mahlreihenfolge an der PM8 auf das Wasserrückhaltevermögen und die Faserkräuselung. . . . .	151
C.4	In-Line-Mahlung von Hochausbeute Zellstoff. . . . .	153
D.1	Einfluss der Stoffdichte auf den Anstieg der Faserkräuselung und des Mahlgrades im Scheiben- und Knet-Disperger. . . . .	158
D.2	Einfluss der Stoffdichte auf den Anstieg der Fibrillierung, den Anstieg der Knicke und die Faserkürzung im Scheiben- und Knet-Disperger. . . . .	160
D.3	Anstieg der Stoffdichte im Scheiben-Disperger mit steigender Anzahl an Umdrehungen. . . . .	161
D.4	Faser- und Blattgefüge in Folge der Mahlung im Knet- und Scheiben-Disperger. . . . .	161
D.5	Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8. . . . .	162
D.6	PFI-Mahlung von ungebleichtem Sulfatzellstoff nach der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner sowie im Knet- und Scheiben-Disperger. . . . .	164
D.7	Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8. . . . .	165
D.8	Mahlung von ungebleichtem Kraftzellstoff im MSD RT Pressafiner bei zwei Temperaturen und anschließender Mahlung in der PFI-Mühle. . . . .	165
D.9	Einfluss der Stofftemperatur bei der Mahlung im MSD RT Pressafiner und im Hochkonsistenz-Refiner auf die längengewichtete Faserlänge, die Coraseness und die Entwässerung sowie die Faserkräuselung. . . . .	166

# Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der atmosphärischen Hochkonsistenz-Mahlung und der Druckmahlung von ungebleichten Sulfat-Zellstoff. . . . .	26
2.2	Bewertung der Geräte zur Kräuselung von Zellstoff. . . . .	28
5.1	Vergleich der Faser- und Papiereigenschaften zweier Zellstoffe für Beurteilung des Temperatureinflusses im Refiner. . . . .	88
5.2	Zusammenfassung der Fasereigenschaften ausgewählter Versuchspunkte im Knet- und Scheiben-Disperger sowie im Hochkonsistenz-Refiner der PM8. . . . .	114
5.3	Zellstoffqualität beim ersten Versuch zur Mahlung im MSD RT Pressafiner. . . . .	118
5.4	Übersicht der Versuchspunkte zur knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner. . . . .	119
5.5	Zellstoffqualität beim zweiten Versuch zur Mahlung im MSD RT Pressafiner. . . . .	124
5.6	Trockengehalt und Wasserückhaltevermögen in Folge der Temperaturbehandlung und der knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner. . . . .	124
C.1	Vorversuche zur In-Line-Mahlung - Vergleich grober und feiner Mahlplatten. . . . .	152
C.2	Vorversuche zur In-Line-Mahlung mit groben Mahlplatten. . . . .	154
D.1	Einfluss des Zwangsumlaufes von Zellstoff im Knet-Disperger. . . . .	155
D.2	Einfluss der Drehzahl im Knet-Disperger. . . . .	156
D.3	Ansätze zur Temperaturbehandlung von ungebleichtem Sulfatzellstoff im Labor Knet-Disperger. . . . .	157

## Einleitung

**P**APIER ist ein universell einsetzbares Produkt, dessen Anwendungsmöglichkeiten sich vom Informationsträger bis hin zur Verpackung erstrecken. Als Beispiel für Verpackungspapiere können hier Sorten wie etwa Kraft- und Testliner, Corrugated Medium oder Sackkraftpapiere aufgezählt werden. Diese Papiersorten müssen hauptsächlich das Verpackungsgut beim Transport, der Lagerung und der Endanwendung gut schützen. Sie werden zum Beispiel als Halbfertigprodukte zur Herstellung von Verpackungen aus Wellpappe, zur Beschichtung mit metallischen oder petro-chemischen Materialien oder als Verpackung von partikulärem Füllgut verwendet. Eine kommerzielle Anwendung finden derartige Papiere beispielsweise als Tragetaschen. Einen Teilbereich von Verpackungspapieren stellen hochwertige Kraft- und Sackkraftpapiere dar, aus denen geschlossene Industriesäcke hergestellt werden. Sackkraftpapiere zeichnen sich neben exzellenten mechanischen Eigenschaften durch eine hohe Luftdurchlässigkeit aus. Letztere Eigenschaft ist besonders beim industriellen Füllprozess von partikulären Stoffen wie Zement von großer Bedeutung. Hier wird das Füllgut mit einem Luftstrom binnen weniger Sekunden in den Sack gefüllt. Durch die hohe Permeabilität des Sackkraftpapiers kann die Transportluft wieder entweichen. Für die Abfüllung, die nachfolgende Verpackung sowie die Handhabung der Zementsäcke im Hoch- und Tiefbau müssen Sackkraftpapiere ebenfalls eine hohe Festigkeit, Steifigkeit, Dehnung und somit auch eine hohe Zugbrucharbeit besitzen. Derartige Papiereigenschaften von Sackkraftpapieren können im Papierherstellungsprozess u.a. durch eine entsprechende mechanische Faserbehandlung sowie durch Zugabe von chemischen Trockenfestmittel erzielt werden. Die mechanische Faseraufbereitung von Sackkraftpapieren unterscheidet sich von anderen Verpackungspapieren zunächst grundsätzlich. Für Test- und Kraftliner wird der Rohstoff, bestehend aus Kraftzellstoff und Altpapier, lediglich mit sogenannten Niederkonsistenz-Mahlaggregaten aufbereitet. Für Sackkraftpapier wird reiner Kraft-



zellstoff ohne Altpapier meist zusätzlich in einem Hochkonsistenz-Mahlaggregat aufbereitet. Der Hochkonsistenz-Refiner dient zunächst zum Einstellen der geforderten hohen Dehnung von Sackkraftpapieren, während die Niederkonsistenz-Mahlung u.a. zur Einstellung der Festigkeit, Steifigkeit und Porosität verwendet wird. Ersterer Prozess ist sehr energieintensiv. Den Berechnungen von KARLSTRÖM ET AL. [2008] zufolge werden lediglich 5 % der Mahlenergie für die eigentliche mechanische Faserbehandlung aufgewendet. Die restlichen 95 % der Energie werden in Wärme umgesetzt. Diese Eigenheit der Hochkonsistenz-Mahlung führt weiters dazu, dass nachfolgende Prozessschritte wie beispielsweise die anschließende Mahlung im Niederkonsistenz-Refiner ineffizient werden. Durch die Hochkonsistenz-Mahlung steigt die Stofftemperatur in der Niederkonsistenz-Mahlung auf über 60 °C an, wodurch sich die für eine bestimmte Zugfestigkeit notwendige spezifische Mahlleistung erhöht. Die traditionelle Art der Faserstoffaufbereitung - das heißt Hoch- vor Niederkonsistenz-Mahlung - ist ein nicht zu vernachlässigender Kostenfaktor und birgt daher ein enormes Einsparungspotential. Eine Optimierung der mechanischen Stoffaufbereitung muss ganzheitlich, das heißt in Hinblick auf die Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung betrachtet werden. Neuartige Ansätze dazu können nur unter der Prämisse der Einhaltung der allgemeinen Anforderungen an Sackkraftpapiere evaluiert werden.

## 1.1 Entwicklungsidee

Interne, bisher unveröffentlichte Vorarbeiten beim Sackkraftpapierhersteller Mondi Frantschach GmbH haben gezeigt, dass bei der traditionellen Art der Faseraufbereitung für Sackkraftpapiere nur ein beschränktes Potential zur Einsparung der elektrischen Mahlarbeit besteht. Die Anstrengungen in diesem Zusammenhang beschränkten sich vor allem auf die Auswahl industriell erhältlicher Designs von Mahlplatten. Eine Möglichkeit zur Energieeinsparung in der Mahlung besteht in der Neugestaltung des bestehenden Systems aus der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung. Aus einer weiteren früheren internen Studie bei Mondi ist bekannt, dass die Effekte der Hochkonsistenz-Mahlung, nämlich die für die Papierdehnung wichtigen Knicke und Stauchungszonen der Faser, durch eine Streckung der Fasern in der Niederkonsistenz-Mahlung verringert werden. Das Ziel der Neugestaltung des Prozesses ist es, nur jenes Maß an Faserdeformationen zu erbringen, welches für die Bruchdehnung von Sackkraftpapier notwendig ist. Eine Möglichkeit dahingehend ist, dass durch eine Mittelkonsistenz-Mahlung beide Schritte gleichzeitig durchgeführt werden und somit keine Fasern in einem nachfolgenden Prozess wieder gestreckt werden.

Weitere alternative Ansätze ergeben sich aus der Wahl anderer Aggregate zur Hochkonsistenz-Mahlung sowie aus einer neuartigen Anordnung der Mahlaggregate in der Stoffaufbereitung. Das Kriterium für die Wahl neuartiger Mahlaggregate

ist ein geringerer spezifischer elektrischer Energieverbrauch, wodurch auch weniger thermische Energie in die Faserstoffaufbereitung eingebracht wird. In diesem Zusammenhang stellt der Ansatz der knetenden Mahlung ein entsprechendes Potential zur Kostenreduktion dar. Mit dem sogenannten Frotapulper fand ein derartiges Aggregat in den 1980iger Jahren seine Anwendung in der Stoffaufbereitung von Sackkraftpapieren (PELLETIER ET AL. [1987]). Die spezifische Mahlarbeit je Tonne Zellstoff konnte von rund 200 kWh/t auf unter 50 kWh/t reduziert werden. Der Frotapulper hat sich jedoch im Gegensatz zum konventionellen Hochkonsistenz-Refiner aufgrund eines hohen Wartungsaufwandes bzw. einer komplizierten Prozessteuerung industriell nicht durchgesetzt. Diese Art der Faserbehandlung wurde erst kürzlich für Sackkraftpapier in Kombination mit der Druckmahlung wieder diskutiert (SJOBERG AND HÖGLUND [2005]). Die Mahlung des Zellstoffes weit oberhalb der Erweichungstemperatur von Lignin führte zu Papieren mit einer hohen Zugbrucharbeit und einer hohen Porosität, jedoch konnte die Festigkeit und Steifigkeit selbst mit einer hohen spezifischen Mahlleistung in der nachfolgenden Niederkonsistenz-Mahlung nicht erreicht werden.

Als eine weitere Variante zur energetischen Einsparung kommt eine Änderung der Reihenfolge von Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung, sprich ein oder mehrere Niederkonsistenz-Mahlaggregate vor der Hochkonsistenz-Mahlung, in Frage. Eine derartige Konstellation wurde nur in Kombination mit dem Frotapulper diskutiert (BRAUNS [1972]) und stellt somit auch eine interessante Alternative für den Einscheiben Hochkonsistenz-Refiner dar. In diesem Zusammenhang wäre sogar eine entsprechende mechanische Faserbehandlung in den vorgelagerten Prozessschritten, sprich in der Zellstoffherstellung im Bereich der Zellstoffwäsche, denkbar.

Die Entwicklungsidee der hier dargestellten Arbeit ist die Neugestaltung der Stoffaufbereitung für Sackkraftpapier. Der Schwerpunkt liegt in einer ganzheitlichen Betrachtung der Stoffaufbereitung. Durch eine gezielte Vorbehandlung der Fasern sowie eine effiziente thermomechanische Fasermahlung sollen weitgehende Potentiale zur Einsparung an elektrischer Mahlenergie ermöglicht und gleichzeitig die Zugbrucharbeit von speziellen Sackkraftpapiersorten verbessert werden, ohne die weiteren physikalischen Papiereigenschaften wie die Festigkeit und Porosität negativ zu beeinflussen.

## 1.2 Zielsetzung und Abgrenzung der Fragestellung

Entsprechend interner Analysen bei Mondi besteht in den Ländern Südost-Asiens aufgrund der vorherrschenden Baukonjunktur sowie der traditionellen 50 kg Zementsäcke ein erhöhter Bedarf an hochfesten und gleichzeitig hochporösen Sackkraftpapiersorten. Aufgrund der geringen Mechanisierung in der Abfüllung der Zementsä-

cke und wegen der rauen Bedingungen auf den Baustellen wird neben Papier auch gewebtes Kunststoffmaterial für die Herstellung der Zementsäcke verwendet. Säcke aus den derzeit verfügbaren Papiersorten sind i.d.R. hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften - insbesondere durch den geringeren Weiterreißwiderstand - jenen aus gewebten Kunststofffasern unterlegen und zeichnen sich nur durch ihre hohe Porosität bzw. durch ihre geringere Neigung zur Verschmutzung der Abfüllanlagen aus. Aus diesem Grund sollten einerseits optimierte energetisch günstige Bedingungen im bestehenden Prozess zur Herstellung von hochporösen Sackkraftpapieren entwickelt werden und andererseits neue Technologien evaluiert werden, um die derzeitige spezifische Zugbrucharbeit von 3,5 J/g um 10% auf 3,85 J/g zu erhöhen. Neben der Zugbrucharbeit, die von der Zugfestigkeit, der Zugsteifigkeit und der Bruchdehnung beeinflusst wird, müssen die einzelnen Einflussgrößen ebenfalls einen bestimmten Schwellenwert erreichen, um eine gewisse Verarbeitbarkeit und Tauglichkeit des Papiers an der Baustelle zu gewährleisten.

Eine Optimierung der bestehenden industriellen Mahlaggregate in Hinblick auf die Parameter des Mahlplatten-Designs ist nicht das Ziel dieser Studie. Die Parameter der nachfolgenden Niederkonsistenz- Mahlung sind je nach Sackkraftpapiersorte vorgegeben und sind ebenfalls nicht unmittelbarer Gegenstand dieser Arbeit.

In diversen Arbeitspaketen werden zwar Versuche an Pilot- und Industrieanlagen durchgeführt, jedoch ist eine Überführung der Erkenntnisse in eine technische Auslegung zukünftiger Prozesse der Mondi Frantschach GmbH nicht Teil dieser Arbeit.

## 1.3 Hypothesen

### 1. Hypothese zur Optimierung der Mahlung

Für die Hochkonsistenz-Mahlung wird Langfasersulfatzellstoff bei einer Stofftemperatur von rund 70 °C mit Natronlauge auf einen pH-Wert von rund 9,5 gebracht und mit Hilfe eines Doppelsiebeindickers auf einen Trockengehalt von rund 36% eingedickt. Die in der darauffolgenden Hochkonsistenz-Mahlung entstandenen Faserdeformationen, sprich gekräuselte und geknickte Fasern, werden in der nachfolgenden Niederkonsistenz-Mahlung wieder reduziert, wodurch sich die Dehnung und in weiterer Folge die Zugbrucharbeit verringert. Die erste Hypothese besteht darin, dass die Mittelkonsistenz-Mahlung die Hoch- und die Niederkonsistenz-Mahlung ersetzen kann, da die in der Niederkonsistenz-Mahlung auftretende Reduktion der Faserkräuslung vermieden wird und somit die für die Zugbrucharbeit wichtige Zugfestigkeit sowie die Bruchdehnung gleichzeitig verbessert werden.

## 2. Hypothese zur Mahlreihenfolge

Wie bereits eingehend erwähnt wurde, besteht die traditionelle Art der Stoffaufbereitung aus einer Hochkonsistenz-Mahlung und einer nachfolgenden Niederkonsistenz-Mahlung. Bei einer entsprechenden mechanischen Vorbehandlung der Faser mittels eines oder mehrerer Niederkonsistenz-Mahlaggregate vor der Hochkonsistenz-Mahlung, sprich einer teilweisen Umkehrung der traditionellen Mahlreihenfolge, sollen mehr Faserdeformationen entstehen, und dadurch die Zugbrucharbeit signifikant erhöht werden. Durch die geringfügige interne Delamination der Faserwand beim Mahlen im Hochkonsistenz-Refiner und der damit verbundenen Steigerung der Faserflexibilität soll der Verlust der Zugfestigkeit durch die höhere Faserkräuslung kompensiert werden. Eine derartige Vorbehandlung schließt ebenfalls eine Mahlung im vorgelagerten Prozess der Zellstoffherstellung ein. Eine sogenannte In-line-Mahlung in der Blasleitung zur Zellstoffwäsche sollte sich positiv auf das Mahlergebnis auswirken.

## 3. Hypothese zur knetenden Mahlung

Im Mahlpalt des Hochkonsistenz-Refiners wird die elektrische Energie zum Großteil in Wärme umgewandelt, und nur ein geringer Teil steht zur Deformation der Fasern zu Verfügung. Aus diesem Grund muß eine spezifische Mahlleistung von rund 180 bis 250 kWh/t aufgewendet werden, um die spezifizierte Zugbrucharbeit von Sackkraftpapier zu erreichen. Die dritte Hypothese besteht darin, dass durch die um ein Vielfaches geringere Geschwindigkeit der Mahlelemente in einem Knetter im Vergleich zu einem Hochkonsistenz-Refiner ungebleichter Nadelholz-Sulfatzellstoff schonender gemahlen wird. Die Viskoelastizität von Holzfasern führt dazu, dass die geringere Drehzahl vergleichsweise mehr Faserdeformationen entstehen und somit über den Anstieg der Bruchdehnung die Zugbrucharbeit ansteigt lässt. Eine eher knetende Mahlung, wie beispielsweise im sogenannten Frotapulper, führt zu einer signifikant geringeren Wärmeentwicklung, die jedoch noch für die Erweichung des Lignins in der Faser ausreicht. Eine derartige knetende Mahlung soll mit Hilfe eines Kneters, Dispergers oder einer speziellen Stopfschnecke erreicht werden.

## 1.4 Überleitung

Nach dieser kurzen Einleitung wird in den Kapiteln 2.1 bis 2.3 auf die besonderen Merkmale einer Sackkraftpapiermaschine und die Rahmenbedingungen der Branche eingegangen. Der Stand der Technik zur Wirkungsweise eines Hochkonsistenz-Refiners, zum Einfluss der Konsistenz und der Mahlreihenfolge auf die Eigenschaften von Sackkraftpapier wird in Kapitel 2.4 zusammengefasst. Darin werden auch ein Überblick über Alternativen zur weit verbreiteten Hochkonsistenz-Mahlung diskutiert.

In weiterer Folge wird in Kapitel 2.5 auf die Unterschiede einer Stoffaufbereitung in Labor- und Industrierversuchen eingegangen. Dabei sind auch die gängigen Methoden zur Beurteilung des Mahlergebnisses enthalten.

In Kapitel 2.6 werden die Einflüsse der Fasereigenschaften auf die Papiereigenschaften diskutiert. Die genannten Hypothesen wurden mittels Labor-, Pilot- und zum Teil Industrierversuchen überprüft. Für erstere Anlagen mußten erst Methoden (siehe Kapitel 3) entwickelt werden, die eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus den Maschinenversuchen zulassen. In diesem Zusammenhang war die Adaptierung der Blattbildung und -trocknung der frei geschrumpften Blätter von maßgeblicher Bedeutung.

In Abschnitt 5 werden die Ergebnisse entsprechend den aufgestellten Hypothesen dargestellt und diskutiert. Darin sind ebenfalls Ansätze zur Untersuchung der verbleibenden offenen Fragestellungen, die aus dieser Studie resultierten, enthalten.

## Stand der Technik

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Unterschiede einer Sackkraftpapiermaschine und deren Produkte im Vergleich zu anderen herkömmlichen Verpackungspapieren erläutert. In diesem Zusammenhang wird in Abschnitt 2.6 auf einzelne für Sackkraftpapier wichtige physikalische Papiereigenschaften näher eingegangen. Der Schwerpunkt dieses Abschnitts liegt bei der Aufbereitung des Standes der Technik zu neuartigen Ansätzen der Stoffmahlung. Dieser Teil dieses Kapitels (2.4.2) beschreibt den Wissensstand zur mechanischen Faserbehandlung in der Zellstofffabrik, zur Theorie der Hoch- und Mittelkonsistenz-Mahlung, zur Mahlreihenfolge von Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung und zur knetenden Mahlung. In Punkt 2.5 wird auf die Labormahlung und auf die Beurteilung des Mahlergebnisses eingegangen.

### 2.1 Definition von Sackkraftpapieren

Sackkraftpapiere werden zum Großteil für die Verpackung von pulverförmigen Baustoffen eingesetzt. Für die Weiterverarbeitung zum Industriesack sind die Zug- und Biegesteifigkeit und die Bedruckbarkeit der Papieroberfläche wichtig. Im weiteren Schritt wird das pulverförmige Füllgut beispielsweise am Rotationspacker mittels Luft in den vorgefertigten Industriesack befördert. Die Entlüftung des gesamten Sacks hängt neben der Sackkonstruktion und der Durchlässigkeit der Barrierefolie maßgeblich vom Entlüftungsverhalten des Papiers ab. Letzteres wird im Papierherstellungsprozess mittels der Niederkonsistenz-Mahlung eingestellt. Die Sackkonstruktionen und somit die Anforderungen an das Papier unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich des Gewichts und der Eigenschaften des Füllgutes. Im europäischen Raum haben sich 25 kg Säcke weitgehend durchgesetzt, wofür geringere Anforderungen hinsichtlich des Entlüftungsverhaltens und der mechanischen Papiereigenschaften notwendig sind. In diesem Fall werden in der Regel zwei Lagen

der sogenannten Semiclupak-Sorten eingesetzt. Im südostasiatischen Raum hingegen werden für die gängigen 50 kg Säcke ausschließlich hochporöse und hochfeste Vollclupak-Sorten verwendet. Der Fokus dieser Arbeit richtet sich nicht ausschließlich, jedoch schwerpunktmäßig, auf die Verbesserung von hochporösen, hochfesten und hochdehnfähigen Sorten.

Die für Sackkraftpapier wichtigen Papiereigenschaften sind:

- Zugfestigkeitsindex (ZFI) in Nm/g
- Bruchdehnung in %
- Zugbrucharbeit (ZBA) in J/g
- Luftwiderstand in Sekunden Gurley

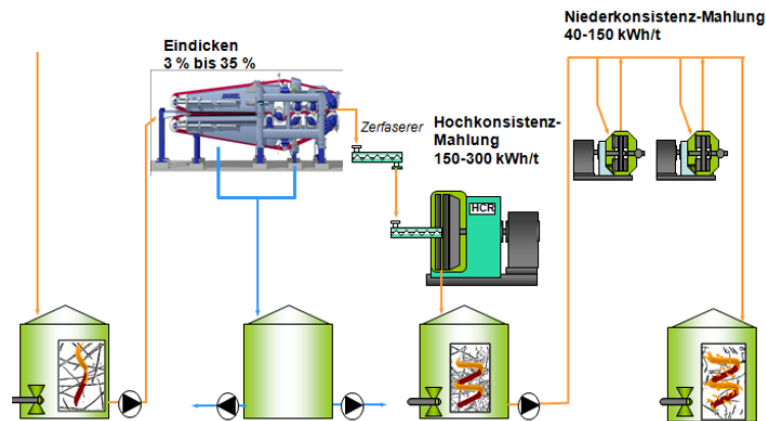
Die mechanischen Eigenschaften von Sackkraftpapier sind wie auch jene der anderen Verpackungspapiere nicht isotrop. Für die Weiterverarbeitung von Papier und die Anforderungen beim Endverbraucher auf der Baustelle müssen die oben genannten Eigenschaften verschiedene Ausprägungen in Maschinenrichtung (MD) und Querrichtung (CD) aufweisen. Im Vergleich zu herkömmlichen Kraftpapieren zeichnen sich Sackkraftpapiere durch eine hohe Dehnung in Quer- und Maschinenrichtung aus. Für letztere ist mit einer Längskreppung in der sogenannten Clupak-Einheit ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig.

## 2.2 Einfluss der Holz- und Zellstoffqualität

Gleich wie bei vielen industriellen Herstellungsprozessen beeinflussen die Rohstoffeigenschaften maßgeblich die Qualität des Halbfertigproduktes Sackkraftpapier. Das alkalische Sulfatverfahren zeichnet sich im Gegensatz zum sauren Sulfitverfahren durch einen höheren Zugfestigkeitsindex und einen höheren Weiterreißwiderstand im Papierprodukt aus (POTTHAST AND KROTSCHKE [2006]). Hochporöse Sackkraftpapiere werden zu 100% aus Langfaser-Sulfatzellstoff hergestellt. Eine Zugabe von anorganischen Füllstoffen ist aus Qualitätsgründen ausgeschlossen.

Als Holzsorten eignen sich besonders bestimmte Mischungen aus Fichte-Sägerestholz und Hackschnitzel aus Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*) aus den ersten beiden Durchforstungen. Die Mischung der Rohstoffe muß so gewählt werden, dass bei einem Luftwiderstand von 6 Gurley-Sekunden ein Zugfestigkeitsindex der Laborblätter nach ISO-5269 [2004] von mehr als 92 Nm/g und eine Zugbrucharbeit von 1,55 J/g erreicht wird.

Andere Nadelholzsorten wie Schwarzkiefer (*Pinus nigra*), Caribbean Pine (*Pinus caribaea* Morelet) oder Lärche (*Larix decidua*) eignen sich weniger für die Herstellung von hochwertigen Sackkraftpapieren. Deren dickwandige Fasern führen im Vergleich



**Abbildung 2.1** Abbildung einer typischen Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. Die Abbildung wurde von Mondi zur Verfügung gestellt.

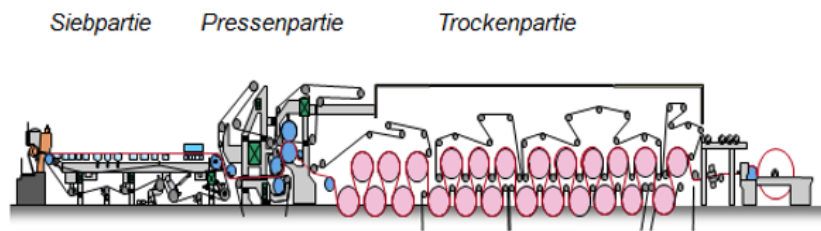
zu Fichte und Kiefer zu einem um 20 bis 30 Nm/g geringeren Zugfestigkeitsindex und zugleich zu einer überproportional hohen Mahlresistenz. Sägerestholz von Starkholzblöcken mit einem Durchmesser von mehr als 45 cm führt zu einem höheren Anteil an adultem Holz. Durch die dickeren Zellwände (LUNDQVIST [2001]) sinkt die Festigkeit auf 89 Nm/g und steigt die Mahlresistenz signifikant an. Der Einsatz von Kurzfasern aus Laubholzarten ist ebenfalls problematisch. SCHWAIGER [2009] untersuchte die Eignung von Birke (*Betula pendula*), Akazie (*Acacia ssp.*), Eukalyptus (*Eucalyptus ssp.*) und Pappel (*Populus ssp.*) für hochporöser Sackkraftpapiere. Die kurzen Fasern der Laubholzarten führen bei einer Mahlung auf 6 Sekunden Gurley zwar zu einer signifikant geringeren Mahlresistenz, jedoch auch zu einem um mehr als 20 Nm/g geringeren Zugfestigkeitsindex.

Neben dem Rohstoffmix wird die Zellstoffqualität noch maßgeblich von den Prozesseinstellungen der Sulfatkochung beeinflusst. Diese werden anhand der Kappa-Zahl nach ISO-302 [2004], der Mahlresistenz in der PFI-Mühle und der Zellstoffviskosität nach SCAN-CM15 [1999] beurteilt. Die Kappa-Zahl und die Mahlresistenz sind eng miteinander verknüpft. So führt ein Anstieg um 10 Kappa-Zahlen zu einer um 25 % höheren Mahlresistenz (RÜF [1984]). Eine geringere Zellstoffviskosität führt nach MOLIN AND DANIEL [2004] zu einer verstärkten Fibrillierung und Kürzung von Langfaser Sulfatzellstoff.

### 2.3 Charakteristika einer Sackkraftpapiermaschine

Eine Sackkraftpapiermaschine unterscheidet sich von anderen Verpackungspapiermaschinen in der Art der Stoffaufbereitung, der Trocknung und einer Clupak-Einheit für die Dehnung in Maschinenrichtung. Abbildung 2.1 zeigt ein herkömmliches

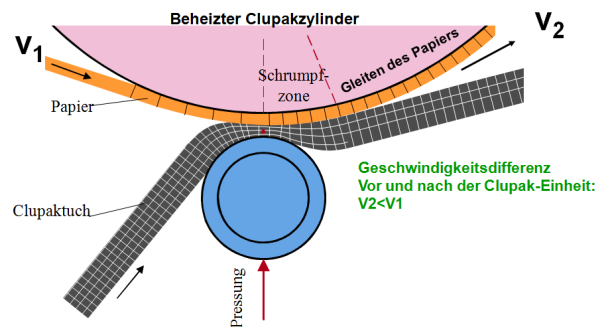




**Abbildung 2.2** Abbildung der Sieb-, Pressen- und Trockenpartie einer Sackkraftpapiermaschine. Die Abbildung wurde von Mondi zur Verfügung gestellt.

Layout einer Stoffaufbereitung für Sackkraftpapier. Diese besteht aus einer Einheit zum Eindicken von Kraftzellstoff auf eine Konsistenz von rund 35 %, einem Zerfaserer, einem Hochkonsistenz-Mahlaggregat, einem nachgeschalteten Vorratsbehälter und mehreren Niederkonsistenz-Mahlaggregaten. Im Hochkonsistenz-Refiner wird die zerfaserte Matte aus dem Eindicker gemahlen. In Abhängigkeit der Sorte werden bei einer spezifischen Mahlbelastung von 150 - 300 kWh/t Faserdeformationen wie Faserkräuselung, Faserknicke und axiale Faserstauchungen gezielt erzeugt, und somit der Schrumpf und die Bruchdehnung beeinflusst. In den nachfolgenden Niederkonsistenz-Refinern wird durch eine Fibrillierung und Flexibilisierung der Fasern die Zugfestigkeit und der Luftwiderstand entwickelt. Letztere Papiereigenschaften werden ebenfalls durch die Zugabe von Trockenfestmitteln wie beispielsweise Stärke im Konstantteil der Papiermaschine maßgeblich beeinflusst. Abbildung 2.2 gibt einen schematischen Überblick einer Sackkraftpapiermaschine wieder. Die Konfiguration der Sieb- und Pressenpartie ist jenen anderer Verpackungspapiermaschinen ähnlich. Die Konfiguration und Fahrweise der Trockenpartie unterscheidet sich jedoch wesentlich. Die für Sackkraftpapier wichtige Bruchdehnung in Querrichtung wird neben der Hochkonsistenz-Mahlung durch den Schrumpf der Papierbahn in der Trockenpartie beeinflusst. Ein möglichst hoher Schrumpf und somit eine möglichst hohe Querdehnung wird durch geringe Züge zwischen den einzelnen Gruppen der Trockenzylinder und einem möglichst geringen Reibungswiderstand der Zylinderoberfläche erreicht. Aus letzterem Grund sind einige Zylinder der hinteren Trocken Gruppen nach der Clupak-Einheit ohne Bespannung. In diesem Teil der Trockenpartie erhöhen auch Hochdruckhauben den Papierschrumpf (FUENTES ET AL. [1981], SCOTT-KERR [1997]).

Ein charakteristisches Kennzeichen einer Sackkraftpapiermaschine ist die nach der Vortrockenpartie befindliche Clupak-Einheit. Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen Anlage. In der Clupak-Einheit wird eine höhere Dehnung in Längsrichtung durch eine Mikrokreppung der Papierbahn mit einer Feuchte von 30 bis 40 % erreicht. Dabei wird ein über einen stehenden Pressbalken vorgespannt-



**Abbildung 2.3** Schematische Darstellung einer Clupak-Einheit. Die Abbildung wurde von Mondi zur Verfügung gestellt.

tes Gummituch mit der laufenden Papierbahn gegen einen beheizten blank polierten Zylinder in Kontakt gebracht. Durch die Entspannung des Gummituches in der darauffolgenden Schrumpfzone, in der das Papier am mit Silikon beaufschlagten Clupakzylinder frei gleiten kann wird eine wie in Abbildung 2.34 in Abschnitt 2.6.3 dargestellte Mikrokreppung erreicht. Neben der Vorspannung des Gummituchs wird die Dehnfähigkeit des Papiers ebenfalls durch den Unterschied der Bahngeschwindigkeit vor und nach der Clupak-Einheit eingestellt. Ein stärkerer Zug in diesem Bereich verringert die Kreppung und somit die Bruchdehnung von Sackkraftpapier.

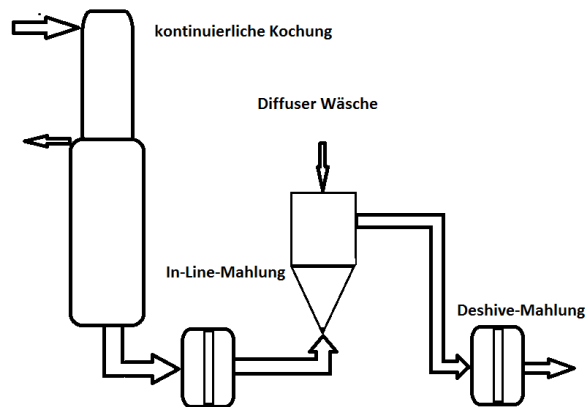
## 2.4 Strategien zur Stoffaufbereitung von Sackkraftpapier

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Erarbeitung alternativer Ansätze zur Steigerung der Zugbrucharbeit in der Zellstoffmahlung. Der wesentliche Teil dieses Abschnitts befasst sich mit dem Stand des Wissens zur physikalischen Zellstoffaufbereitung in der Zellstoff- und Papierherstellung. Ein Schwerpunkt liegt auf dem Einfluß der Faserkonsistenz auf die Papiereigenschaften.

### 2.4.1 Mechanische Faserbehandlung in der Faserlinie

Die in der industriellen Kochung aufgeschlossenen Fasern sowie die unaufgeschlossenen Faserbündel (Splitter und Äste) werden nach dem Austrag aus dem Kocher und den Wäschern in verschiedenartigen Refinern in der Faserstoffsartierung oder in Mittelkonsistenz-Pumpen mechanisch beansprucht.

Zellstoffe aus einer kontinuierlichen Kamyr- oder einer diskontinuierlichen Batchkochung haben in der Regel eine geringere Zugfestigkeit im Vergleich zu einer Laborkochung ohne mechanische Faserbehandlungen (HAKANEN AND HARTLER [1995]). Dieser Effekt wird in der Literatur als *Strength delivery* bezeichnet und wird auf die morphologischen Unterschiede hinsichtlich der Faserdeformationen und der Coar-



**Abbildung 2.4** Schematische Darstellung der In-line- und Deshire-Mahlung in der Zellstofffabrik in Anlehnung an HARTLER ET AL. [1976].

seness zurückgeführt (HAKANEN AND HARTLER [1995], SETH AND BENNINGTON [1995], ELLIS ET AL. [1998], ELLIS ET AL. [1995], ABITZ [1991]).

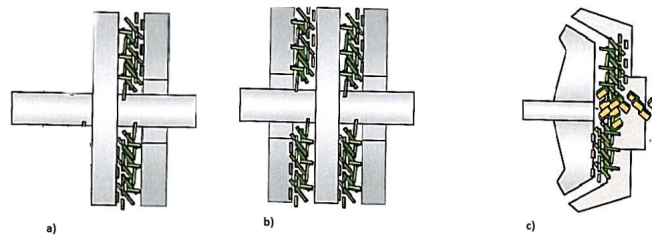
Vor dem Hintergrund von Rohstoffersparnissen und der Entwicklung der *Cold Blow Technologie* bei der es sich um eine Reduktion der Stofftemperatur in der Blasleitung durch Filtrat unter 100 °C handelt, wurde in der Mitte der 1970iger Jahre die Entwicklung der In-line-Mahlung in der Blasleitung sowie die Deshire- bzw. Hot-Stock-Mahlung nach der Wäsche vorangetrieben (HARTLER ET AL. [1976]; DANFORTH [1968]; KURDIN [1975]; VIKSTRÖM [1979]; BUBLITZ AND KNUTSEN [1980]). Mit dem damit in Zusammenhang gebrachten früheren Abbruch der Kochung bei Kappa-Zahlen größer 80 konnte der Anteil an ungekochten Ästen und Splintern durch die Nachzerfaserung minimiert werden. Abbildung 2.4 zeigt eine schematische Darstellung der In-line-Mahlung und der Deshire-Mahlung in einer Sulfatfabrik. Die In-line-Mahlung unterscheidet sich von der Deshire-Mahlung in technischen und technologischen Gesichtspunkten. Der In-line-Mahlung liegt eine Anhebung der Kappa-Zahl bei einem niedrigen Ästegehalt zugrunde. Weiters führt eine optimale In-line-Mahlung zu einer Verbesserung der Wäsche, da die in den Faserbündeln verbleibenden Kochchemikalien effektiver zurückgewonnen werden können. Diese Art der Mahlung in der Blasleitung vor der Wäsche wird in der Regel mit einem Einscheiben-Refiner mit sehr groben Mahplatten durchgeführt. Die spezifische Mahleistung liegt je nach den jeweiligen Betriebsbedingungen zwischen 30 und 50 kWh/t (HARTLER ET AL. [1976]). Bei einer Kappa-Zahl von 60 wird der Ästegehalt von rund 10 % auf unter 1 % und der Splittergehalt von über 10 % auf 4 % reduziert. Das Ziel der Deshire-Mahlung ist eine weitere Reduktion des Splittergehaltes auf ein akzeptabel niedriges Niveau ohne den Mahlgrad drastisch zu erhöhen. Der Zellstoff wird in einem Doppelscheiben-Refiner mit zwei Mahlzonon ähnlich jenem in der Stoffaufbereitung einer Papiermaschine mit 50 bis 70 kWh/t gemahlen. Für eine effektive Reduktion der Splitter werden Mahplatten mit einer feineren Garnierung gewählt.

Bei der Herstellung von Kraftliner-Zellstoff ist der höhere elektrische Energieaufwand in der Stoffaufbereitung und Sortierung in der Zellstofffabrik durch einen Abbruch der Kochung bei einer Kappa-Zahl von rund 90 aufgrund der höheren Zellstoffausbeute ökonomisch sinnvoll und somit Stand der Technik. Im Vergleich zu Zellstoff mit einer Kappa-Zahl von 45 und einer Ausbeute von 49 % steigt die Ausbeute bei einer Kappa-Zahl von 90 um rund 6 % (MACLEOD [2007]). Dadurch benötigt man signifikant weniger Holz je Tonne Papier. Dieser Ansatz hat sich bei Produzenten von Sackkraftpapier jedoch aufgrund traditioneller marktseitiger Limitationen des Weißgrades nicht durchgesetzt. Ein Papier mit einem Weißgrad von unter 20 %, der aus der hohen Kappa-Zahl resultiert, wird von den Kunden als minderwertig angesehen. HARTLER ET AL. [1976] jedoch untersuchten die Eignung der Kochung auf unkonventionell hohen Kappa-Zahlen von 70 und 100 und der In-line- und Deshire-Mahlung im Vergleich zur konventionellen Herstellung von Sackkraftpapier bei einer Kappa-Zahl von 40 ohne einer In-Line-Mahlung. Die Autoren fanden, daß für Sackkraftpapier ein Abbruch der Kochung bei Kappa 70 im Vergleich zu einer Kochung auf Kappa 40 ohne In-line- und Deshire-Mahlung mit Ausnahme der Limitationen des Weißgrades unter bestimmten Voraussetzungen ökonomisch sinnvoll ist. Nach FELLERS [1980] steigt die Ausbeute um 5 % wodurch der Holzbedarf pro Tonne Papier signifikant sinkt. Eine PFI-Mahlung der jeweiligen Proben auf einem Luftwiderstand von 5 Sekunden Gurley zeigte, daß bei Kappa 40 und 70 die Zugfestigkeit, der Weitereißwiderstand und die Dichte gleich sind. Die Mahlresistenz in der PFI Mühle für 5 Gurley Sekunden ist jedoch signifikant unterschiedlich. Im Vergleich zu einem Zellstoff mit Kappa 40 und 5 000 Umdrehungen stieg diese bei Kappa 70 auf 10 000 Umdrehungen und bei Kappa 100 auf 15 000 Umdrehungen (HARTLER ET AL. [1976]) an.

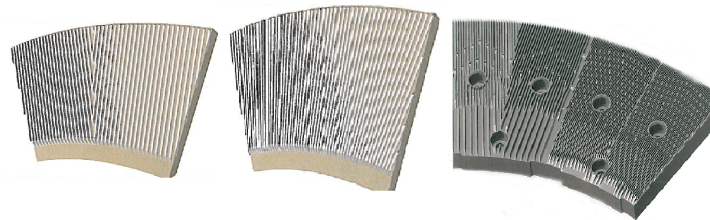
Entsprechend der in Kapitel 1.3 beschriebenen zweiten Hypothese wird eine In-line-Mahlung als eine Art Vormahlung zur Hochkonsistenz-Mahlung gesehen.

#### 2.4.2 Hochkonsistenz-Mahlung

Der Großteil der weltweit installierten Hochkonsistenz-Refiner wird in der Faserstoffaufbereitung von Holzstoff betrieben. Aus diesem Grund sind die Wirkungsprinzipien der Hochkonsistenz-Refiner für diese genannten Anwendungsgebiete entsprechend gut untersucht (LI ET AL. [2011], SIKTER ET AL. [2007], KURE ET AL. [2000], SENGER ET AL. [1998], MILES AND MAY [1990]). Ein weiteres Anwendungsfeld von Hochkonsistenz-Refinern ist die Vereinzelnung der Holzfasern für die Blow-Line Beileimung einer Mitteldichten-Faserplatte (MDF-Platte) (WIDSTEN ET AL. [2001]). Nur ein äußerst geringer Anteil der weltweit installierten Hochkonsistenz-Refiner wird für die Herstellung von Sackkraftpapier betrieben. Aus diesem Grund wird im ersten Teil dieser Arbeit zunächst auf die Mahlung von Hackschnitzel zu Holzstoff eingegangen und im weiteren Teil erst auf jene von Zellstoff für Sackkraftpapier.



**Abbildung 2.5** Schematische Darstellung verschiedener Bauarten von Hochkonsistenz-Refinern. Abbildung a) und b) stellen einen Scheibenrefiner mit einer beziehungsweise zwei Mahlzonen dar. Abbildung c) stellt einen Hochkonsistenz-Refiner mit einer zusätzlichen konischen Mahlzone dar. Abbildungen sind in Anlehnung an J&L Fiberservices im Skriptum des Forest Products Industry Research College Courses No16 in ENGSTRAND [2009].

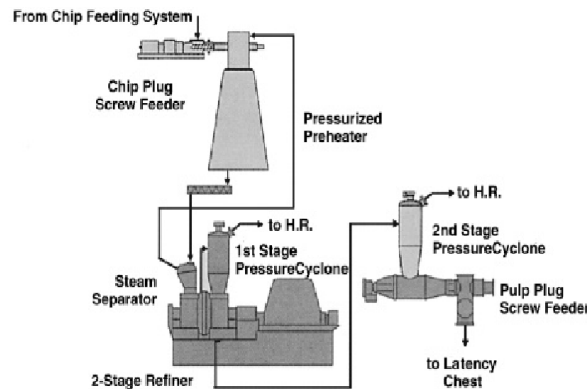


**Abbildung 2.6** Darstellung verschiedener Mahlplatten in Hochkonsistenz-Refinern. Die ersten beiden Mahlplatten zeigen ein bi- (links) und uni-direktionales Platten-design (rechts) ohne Dämme. Die nächsten beiden Platten zeigen jeweils ein bi-direktionales Design mit unterschiedlichen Messerbreiten und Dämmen in den Mahlzonen. Abbildungen sind in Anlehnung an J&L Fiberservices im Skriptum des Forest Products Industry Research College Courses No16 in ENGSTRAND [2009].

### Unterschiede der Refiner je Anwendungsgebiet

Je nach dem Anwendungsgebiet der Hochkonsistenz-Refiner unterscheiden sich diese hinsichtlich ihrer Bauart, der Garnitur der Mahlplatten und den physikalischen und chemischen Stoffbedingungen.

In Bezug auf die Bauart wird grundsätzlich zwischen einem Scheiben- und einem Kegel-Refiner unterschieden. Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Typen. Während für die Mahlung von chemischem Zellstoff traditionell klassische Einscheiben-Refiner mit nur einer Mahlzone eingesetzt werden, findet man in der Mahlung von Hackschnitzeln alle drei Einbauvarianten, siehe Abbildung 2.5. Die Mahlung findet zwischen einem mit Mahlsegmenten versetzten Rotor und Stator statt. Abbildung 2.6 zeigt beispielhaft gängige Designs von Mahlplatten. Grundsätzlich wird zwischen bi- und uni-direktionalen Mahlplatten unterschieden. Bei einer Mahlplatte mit uni-direktionalem Design haben alle Stege einer Platte den



**Abbildung 2.7** Schematische Darstellung einer Hochkonsistenz Druckmahlung von Hackschnitzeln nach GULLICHSEN AND PAULAPURO [1998B].

gleichen Messerwinkel. Bei bi-direktionalen Platten sind die Stege in einer V-Form angeordnet. Hersteller behaupten dadurch eine homogenere Mahlung zu erreichen. Uni-direktionale Platten können auf zwei Arten eingebaut werden - pumpend oder zurückhaltend - wodurch die Verweilzeit des Zellstoffes im Mahlspalt beziehungsweise die maximal mögliche Produktionsrate beeinflusst wird. Diese beiden Kenngrößen werden ebenfalls durch die Anzahl und der Anordnung von Dämmen beeinflusst. Ein weiteres wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen der Mahlung von Hackschnitzeln und Zellstoff liegt in den Betriebsbedingungen im Hochkonsistenz-Refiner. Um die lignifizierte Fasern der Hackschnitzel vereinzeln zu können, muß das Lignin zwischen den Holzfasern über dessen Erweichungspunkt bei rund 120°C (BACK AND SALMEN [1982]) durch die Eigenreibung der Hackschnitzel im Mahlspalt, durch Dampf und/oder Chemikalien aufgeweicht werden (GULLICHSEN AND PAULAPURO [1998B]). Abbildung 2.7 beinhaltet eine schematische Darstellung einer Anlage zur Herstellung von Refinerstoff. Die Hackschnitzel werden über eine Stopfschnecke in einen dampfbeheizten Druckbehälter befördert. GORSKI ET AL. [2010] stellten fest, dass mit zunehmender Verdichtungsrate der konisch zusammenlaufenden Elemente einer Stopfschnecke die Hackschnitzel delaminiert und zerkleinert werden (ENGSTRAND [2009]), wodurch sich die Qualität und/oder die spezifische Mahlleistung verbessern lässt. Die über den Ligninerweichungspunkt aufgeheizten Hackschnitzel werden über eine weitere Schnecke in die Mahlzone des Druckrefiners befördert. Der Gegendruck im Refinergehäuse wird durch ein Blasventil eingestellt. Die Trennung des Holzstoffes vom Dampf findet in einem Druckzyklon statt. Die gekräuselten Fasern des gemahlten Stoffes werden anschließend in einer Latenzbütte bei geringer Konsistenz und rund 80°C gestreckt. Die atmosphärische Hochkonsistenzmahlung für Sackkraftpapier ist verhältnismäßig einfacher aufgebaut (siehe Abbildung 2.1). In Kapitel 2.4.2 wird genauer auf die Hochkonsistenzmahlung von Zell-



Formel 2.1 unterscheidet drei verschiedene Terme.

$$\frac{dv}{dr} = \frac{r\omega^2}{v} - a\pi \frac{\mu_r}{\mu_t} \frac{EC}{\omega A} \pm \frac{1}{2} C_f \rho U^2 A_p \frac{C}{v} \quad (2.1)$$

Der erste Term in Formel 2.1 mit den Variablen  $r$  für den Radius der Mahlplatten,  $v$  für die radiale Geschwindigkeit und dem Quadrat der Winkelgeschwindigkeit  $\omega^2$  beschreibt die auf den Zellstoff wirkenden Zentrifugalkräfte. Der zweite Term beschreibt die Reibungskräfte zwischen der Mahlplatte und dem Zellstoff, wobei  $\mu_r$  und  $\mu_t$  der radiale beziehungsweise der tangentielle Reibungskoeffizient sind,  $E$  für die spezifische Mahlenergie,  $C$  für die Konsistenz und  $A$  für die Fläche der Mahlzone stehen. Für die empirische Konstante  $a$  setzt man bei einem Einscheiben-Refiner 2 und bei einem Doppelscheiben-Refiner 4 ein. Der dritte und letzte Term beschreibt die Beschleunigung (negatives Vorzeichen) oder die Rückhaltung von Zellstoff (positives Vorzeichen) je nach Position im Refiner (siehe Abbildung 2.8). Die Variable  $C_f$  beschreibt den Reibungskoeffizienten zwischen Zellstoff und Dampf,  $\rho$  steht für die Dichte des Dampfes,  $U^2$  entspricht dem Quadrat der Dampfgeschwindigkeit und  $A_p$  beschreibt die spezifische aerodynamische Oberfläche von Zellstoff. Zusammengefasst bedeutet dies, dass die Mahlung von der

- Spezifischen Mahlleistung
- Drehzahl
- Anordnung der Mahlplatten (pumpend oder rückhaltend)
- Konsistenz
- Plattendurchmesser

abhängig ist.

Die Prozessvariablen sind die spezifische Mahlenergie, die Stoffkonsistenz und der Gegendruck mit den daraus resultierenden Änderungen der Dampfströme in und gegen die Zentrifugalkraft. Bei einer zunehmenden spezifischen Mahlleistung wird der Mahlpalt und die Stoffgeschwindigkeit durch den Widerstand der Platten reduziert. Dadurch steigt die Verweilzeit und somit die Anzahl der Faserbehandlungen (MILES [1998]). Eine Abwandlung der Formel 2.1 aus MILES [1998] verdeutlicht die Einflüsse auf die Geschwindigkeit von Zellstoff (2.2) und auf die Intensität (in kJ/kg) in der Peripherie der Mahlzone (2.3).

$$v = \frac{1}{\pi} \frac{\mu_r}{\mu_t} \frac{r\omega^3 A}{aEC} \quad (2.2)$$

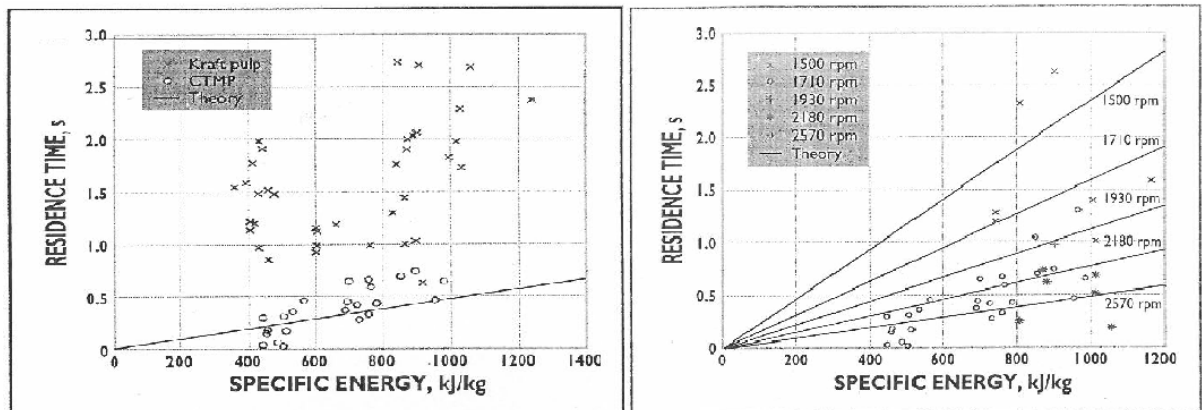
$$\text{Intensität [kJ/kg]} = \frac{1}{2N} \frac{\mu_r}{\mu_t} \frac{r\omega^2}{C} \quad (2.3)$$



Die Variable  $N$  in Formel 2.3 beschreibt die Anzahl der Mahlstege je Bogenlänge. Ein feiner garniertes Plattendesign führt zu einer geringeren Intensität. Sie verdeutlicht auch die Entkopplung der Intensität von der spezifischen Mahlleistung. Aus diesem Grund bleibt die spezifische Energie je Masse Stoff mit steigender Mahlleistung konstant, und es erhöht sich lediglich die Anzahl der Faserbehandlungen. Eine geringere Stoffkonsistenz führt zu einer höheren Gesamtmasse und somit zu einer höheren Zentrifugalkraft, welche wiederum zu einer geringeren Verweilzeit und einer gestiegenen Intensität führt. Den Berechnungen von MILES ET AL. [1991] zufolge führt eine Reduktion der Konsistenz von 22,5 % auf 12,5 % zu einer um 30 % höheren spezifischen Intensität und zu einer um 18 % geringeren Anzahl an Faserbehandlungen. Die Mahlung wird dadurch inhomogener.

Als dritte Prozessvariable beeinflusst der Gegendruck im Gehäuse die Verweilzeit. In den Untersuchungen von MILES AND MAY [1990] äußerte sich eine Erhöhung des Gegendrucks bei einer Druckmahlung in einer schonenderen, weniger kürzenden Mahlung und in einer Verschiebung des Dampf-Stagnationspunktes nach außen.

Neben den Prozessvariablen wird die Mahlung ebenfalls durch die Designvariablen des jeweiligen Refiners beeinflusst. Hierzu zählen der Durchmesser, die Drehzahl und der tangentielle sowie radiale Reibungskoeffizient der Mahlplatte. In diesem Zusammenhang haben SENGER ET AL. [1998] Unterschiede im Reibungskoeffizient zwischen Kraftzellstoff und CTMP festgestellt, wobei die Konsistenz keinen Einfluß hat (MILES AND MAY [1990]). Formel 2.3 lässt den Schluss zu, dass beispielsweise bei einer vergleichbaren spezifischen Mahlenergie der Stoff in einem kleinen Refiner mit geringerer Drehzahl schonender behandelt wird. Die eingebrachte spezifische Energie im Bereich der Mahlkanten ist durch die längere Verweilzeit und somit durch die gestiegene Anzahl an Faserbehandlungen geringer. Diese Tatsache steht diametral zum Erkenntnisstand der Niederkonsistenz-Mahlung, wo eine geringere Intensität der Mahlung bei großem Plattendurchmesser mit großer Kantenlänge und bei hohen Drehzahlen erreicht wird. MILES [1998] erklärten diesen Unterschied damit, dass bei der Niederkonsistenz-Mahlung die Verweilzeit durch den Durchfluss und den Druck vorgegeben ist, und weder die spezifische Mahlenergie noch die Drehzahl einen großen Einfluss auf die Verweilzeit ausüben. Somit sinkt die Intensität mit größerer Drehzahl bzw. mit einer größeren Kantenlängen, zum Teil in Folge eines größeren Plattendurchmessers. In Bezug auf die Hochkonsistenz-Mahlung beeinflusst der Durchmesser der Mahlplatte und die dritte Potenz der Drehzahl die Geschwindigkeit des Stoffes und somit die Verweilzeit. Vergleicht man den Durchmesser von Niederkonsistenz-Refinern mit jenen von Hochkonsistenz-Refinern, so sind letztere mit rund 62 Zoll beinahe doppelt so groß wie erstere. Die Größe der Hochkonsistenz-Refiner hat über die Jahre stetig zugenommen, wodurch man glauben könnte, dass größere Refiner besser sind als kleinere. MILES [1998] hat jedoch festgestellt, dass dies im Zusammenhang mit einer gleichzeitig gestiegenen Stoffdichte steht, wodurch für die Beibehaltung einer bestimmten Intensität auch der Scheibendurchmesser angehoben werden



**Abbildung 2.9** Einfluß der Drehzahl und der Intensität auf die Verweilzeit von CTMP und Kraftzellstoff im Mahlpalt nach SINGER ET AL. [1998]. Durchgehende Linien zeigen die berechneten Verweilzeiten nach MILES AND MAY [1990]. Die rechte Abbildung zeigt den Einfluß der Drehzahl auf die Verweilzeit von CTMP. Die linke Abbildung vergleicht die Verweilzeit von CTMP und Kraftzellstoff unter gleichen Bedingungen von 20 % Stoffdichte und 2570 Umdrehungen pro Minute.

musste.

Im Zusammenhang mit der Entkopplung der spezifischen Mahlarbeit und der Intensität stellten MAY ET AL. [1988] fest, daß selbst bei einem dreistufigen Prozess und gleicher spezifischer Mahlergie kein unterschiedlicher Zusammenhang hinsichtlich des Mahlgrades und der Zugfestigkeit beobachtet wurde. Die Ergebnisse von MILES AND MAY [1993] geben Rückschlüsse auf die Mahlung eines Stoffes in zwei Refinern mit paralleler Anordnung. Mit steigendem Durchsatz muß die Motorleistung entsprechend erhöht werden, um die spezifische Mahlleistung konstant halten zu können. Durch die höhere Motorleistung entsteht mehr Dampf, der den Stoff in die Nut der Mahlplatte drückt, wodurch in weiterer Folge der Mahlpalt verringert und die Intensität der Mahlung in der Peripherie der Platte erhöht wird. Diese Erkenntnisse implizieren, daß eine Aufteilung des Stoffstromes in zwei parallel laufenden Refinern zu einer schonenderen Mahlung bei größerer Spaltweite führt.

Die Erkenntnisse aus den aufgestellten mathematischen Modell wurden von verschiedenen Wissenschaftlern im Pilotmaßstab untersucht (GROOME AND GERHARDT [1980], SINGER ET AL. [1998], OUELLET ET AL. [1996], ERIKSEN ET AL. [2005A], ERIKSEN ET AL. [2005B]). Abbildung 2.9 zeigt beispielsweise die Unterschiede in der Verweilzeit zwischen CTMP und Kraftzellstoff bei unterschiedlichen Drehzahlen. Trotz der aufgrund des Messprinzips zugrundeliegenden Streuung der Ergebnisse konnte für CTMP eine akzeptable Übereinstimmung mit den Berechnungen nach MILES AND MAY [1990] gefunden werden. Die signifikant höhere Verweilzeit von Kraftzellstoff unter vergleichbaren Bedingungen wurde auf die unterschiedlichen elastischen Merkmalen

und Oberflächeneigenschaften des Stoffes und deren Einfluß auf den Reibungskoeffizient zurückgeführt.

Die Wirkungsweise der Hochkonsistenz-Mahlung ist jedoch noch nicht völlig geklärt. So stellten beispielsweise ERIKSEN ET AL. [2005B] entgegen der Annahmen von MILES AND MAY [1990] fest, daß weder der Stoff noch der mechanische Druck gleichmäßig entlang des Durchmessers verteilt sind.

### **Hoch- und Mittelkonsistenz-Mahlung für Sackkraftpapier**

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde noch weit verbreitet Zellstoff bei einer Konsistenz von 20% und mehr im Holländer und Kollergang gemahlen. Die schonende Art der Faserbehandlung war besonders gut geeignet für Papiere mit hohen Ansprüchen an Weichheit, Absorptionseigenschaften und Porosität (JACKSON [1967]).

Nachdem diese Aggregate schrittweise durch die weniger schonende Mahlung im Kegel- und Scheibenrefiner abgelöst wurden, stellte man eine stärkere Faserkürzung und einen geringeren Weiterreißwiderstand der Papiere fest (WEST [1964]). In den 1960iger Jahren fand man in der Mittel- und Hochkonsistenz-Mahlung im Einscheibenrefiner eine interessante Alternative zur Niederkonsistenz-Mahlung.

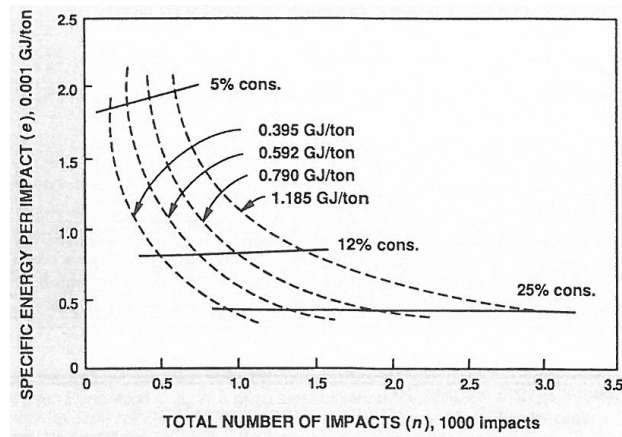
### Atmosphärische Hoch- und Mittelkonsistenz-Mahlung

WEST [1964], CHALANDOWSKY AND LAPTEW [1972] und KARNIS [1989] untersuchten den Einfluß der Stoffkonsistenz auf diverse Faser- und Papiereigenschaften von gebleichten und ungebleichten Kurz- und Langfaser-Sulfat und -Sulfit-Zellstoffen. Unabhängig vom Rohstoff führt im Vergleich zur Niederkonsistenz-Mahlung eine Hochkonsistenz-Mahlung bei einer Stoffdichte von 30% und gleicher spezifischer Mahlleistung (WEST [1964]) bzw. bei gleichem Mahlgrad (CHALANDOWSKY AND LAPTEW [1972]) zu einer geringeren Zugfestigkeit. Weiters wurden ein höherer Weiterreißwiderstand, Zugbrucharbeit und Bruchdehnung beobachtet. Der signifikant höhere Weiterreißwiderstand wurde auf die geringere Faserkürzung und die höhere Dehnung zurückgeführt. Die für den Weiterreißwiderstand ebenfalls wichtige Einzelfaserfestigkeit nimmt im Zuge der Hochkonsistenz-Mahlung jedoch ab (CHALANDOWSKY AND LAPTEW [1972], LEITNER ET AL. [2014]). Bei einem gleichen Mahlgrad von 20°SR führt die Hochkonsistenzmahlung zu zwei Drittel weniger Feinstoff, zu einer um 30% höheren spezifischen Faseroberfläche und zu einer vergleichweisen Steigerung des Wasserrückhaltevermögens (CHALANDOWSKY AND LAPTEW [1972]). Diese Effekte wurden auf die Homogenität der Mahlung zurückgeführt. Eine Bestimmung der Delamination der Primärwand nach NISSER AND BRECHT [1963], deren Methode jener zur Bestimmung von Mikrokompressionen nach ANDER AND DANIEL [2007] (siehe Kapitel 2.5) ähnlich ist, zeigte, dass durch die Hochkonsistenz-Mahlung nur 10% der Fasern den Mahlspalt ohne sichtbare Behand-

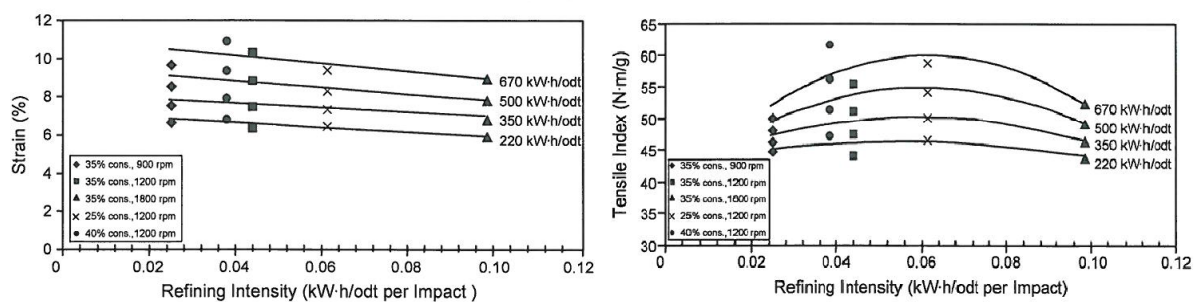
lung passieren. Bei der Niederkonsistenz-Mahlung werden 40 % der Fasern nicht behandelt.

WEST [1964] und CHALANDOWSKY AND LAPTEW [1972] stellten ebenfalls fest, dass sich der Feinstoffgehalt, die Faserlänge, das Wasserrückhaltevermögen, die Einzelfaserfestigkeit und die Zugfestigkeit bei einer Mahlung mit mittler Konsistenz um 20 % im Vergleich zur klassischen Hochkonsistenz-Mahlung bei einer Stoffdichte von mindestens 30 % unter vergleichbaren Bedingungen nur unwesentlich unterscheiden. Es wurde jedoch ein signifikanter Unterschied hinsichtlich des Weiterreißwiderstandes, des Papierschrumpfs und der Bruchdehnung beobachtet. Entsprechend den Untersuchungen von WEST [1964] führt die Reduktion der Konsistenz bei 160 kWh/t zu einem um 1 % absolut geringeren Schrumpf und zu einer um 1,5 % absolut geringeren Bruchdehnung. Bei einer doppelten spezifischen Mahlleistung von 320 kWh/t erhöhen sich die Unterschiede bereits auf 1,5 % absolut im Schrumpf und 2,3 % absolut in der Dehnung.

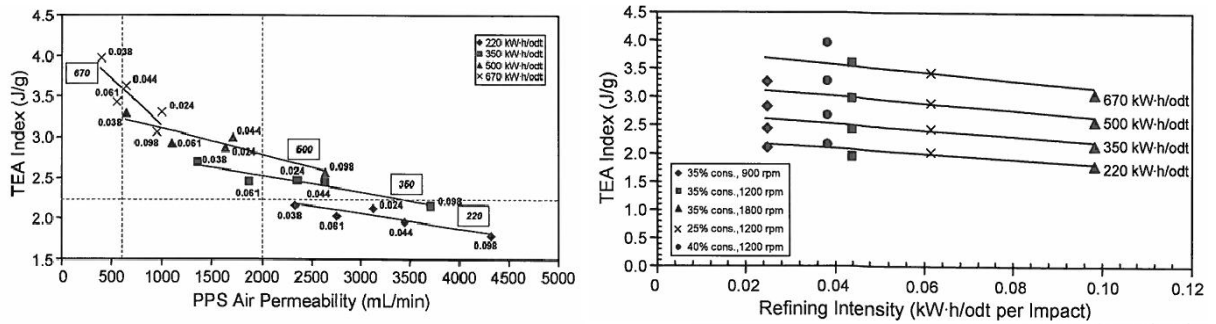
In der Abbildung 2.10 zeigen MILES AND KARNIS [1991] ihre Berechnungen der Mechanismen zur Mittelkonsistenz-Mahlung von ungebleichtem Kraftzellstoff. Bei gleicher spezifischer Mahlleistung führt eine Reduktion der Konsistenz zu einer geringeren Anzahl an Faserbehandlungen und somit zu einer inhomogeneren Mahlung. Aufgrund der kürzeren Verweilzeit des Stoffes im Mahlpalt bei einer geringeren Konsistenz steigt die Intensität an. In der eben genannten Abbildung wird in Analogie zur TMP-Mahlung der eigentliche Erfolg der Mittel- und Hochkonsistenz-Mahlung von Kraftzellstoff gegenüber der Niederkonsistenz-Mahlung ersichtlich: Die Intensität ( $e$ ) ist unabhängig von der spezifischen Mahlleistung (MILES [1998]). In diesem Zusammenhang untersuchten GURNAGUL ET AL. [2005] den Einfluß der Konsistenz, der Drehzahl und der spezifischen Mahlleistung auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und die Porosität von ungebleichtem Sackkraftpapier. Wie in Abbildung 2.11 ersichtlich wird, besteht kein unmittelbarer Einfluß zwischen der spezifischen Mahlenergie und der Intensität. Letztere ist umso geringer je höher die Konsistenz und je geringer die Drehzahl und somit je höher die Verweilzeit des Stoffes im Mahlpalt ist. Betrachtet man die Wertepaare der Dehnung und der Zugfestigkeit bei einer spezifischen Mahlenergie von 220 kWh/t so führt die Reduktion der Intensität nur zu einer unwesentlichen Erhöhung der Festigkeit. Die Bruchdehnung hingegen steigt im Vergleich zur intensiven Mahlung bei 1800 Umdrehungen pro Minute und 35% Konsistenz um 10 % an, sobald die Drehzahl auf 900 reduziert wird. Der rechte Bereich in Abbildung 2.12 veranschaulicht den Einfluss der Hochkonsistenz-Mahlung auf die erreichbare Zugbrucharbeit, die zu einem Großteil durch die gestiegene Bruchdehnung erklärt wird. Im linken Teil wird der Zusammenhang zwischen Zugbrucharbeit und Porosität dargestellt. Die Einzelpunkte der Regressionslinien bei den verschiedenen spezifischen Mahlbelastungen ergeben sich aus der Änderung der Intensität in Folge unterschiedlicher Drehzahlen und Konsistenzen. Die unterbrochene vertikale Linie bei 2000 mL/min deutet einen umgerechneten



**Abbildung 2.10** Einfluss der Konsistenz und der spezifischen Mahlarbeit auf die Intensität (e) und die Anzahl der Faserbehandlungen (n) von Kraftzellstoff nach MILES AND KARNIS [1991]. Eine Erhöhung der Konsistenz reduziert die Intensität und steigert die Anzahl der Faserbehandlungen. Eine Erhöhung der spezifischen Mahlleistung hat keinen Einfluß auf die Intensität und erhöht nur die Anzahl der Faserbehandlungen (N) und somit die Homogenität der Mahlung.



**Abbildung 2.11** Einfluss der Konsistenz, der Drehzahl und der spezifischen Mahlarbeit auf Dehnung (links) und Zugfestigkeit (rechts) von Sackkraftpapier bei unterschiedlichen Intensitäten (e) nach GURNAGUL ET AL. [2005].



**Abbildung 2.12** Einfluss der Konsistenz, der Drehzahl und der spezifischen Mahlarbeit auf die Zugbrucharbeit (rechts). Die linke Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen Zugbrucharbeit und Porosität von Sackkraftpapier bei unterschiedlichen spezifischen Mahlarbeiten nach GURNAGUL ET AL. [2005]. Die unterbrochenen Hilfslinien in der linken Abbildung zeigen eine PPS Permeabilität von 600 und 2000 ml/min an.

ten Gurley Luftwiderstand von 6 Sekunden an. Unter der Annahme einer fehlenden Niederkonsistenz-Mahlung nach der Hochkonsistenz-Mahlung schlagen GURNAGUL ET AL. [2005] eine Intensität von 0,025 bis 0,061 kWh/t pro Mahleinwirkung und eine spezifische Mahlleistung von 350 und 500 kWh/t vor. Unter industriellen Bedingungen liegt die spezifische Mahlleistung der Hochkonsistenz-Mahlung für hochporöse Sorten mit 200 bis 250 kWh/t deutlich unter den 350 kWh/t. Die Luftdurchlässigkeit für 6 Gurley Sekunden wird in der darauffolgenden Niederkonsistenz-Mahlung bei einer spezifischen Mahlleistung zwischen 30 und 60 kWh/t eingestellt. Abgesehen von absoluten Unterschieden wurden diese Erkenntnisse von SJOBERG AND HÖGLUND [2005] bestätigt. Bei einer Mahlung bei 25 % anstatt der üblichen 35 % Konsistenz wurde eine um 20 Nm/g höhere Festigkeit, eine um 70 kg/m<sup>3</sup> höhere Dichte und einen um 1,4 Gurley Sekunden höherer Luftwiderstand beobachtet.

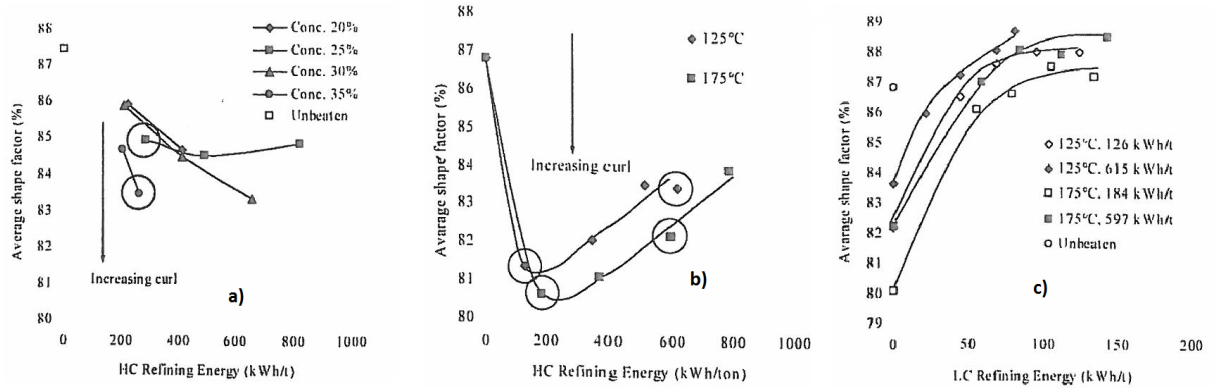
Mit Ausnahme der Stoffdichte sind in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen zum Einfluss weiterer Stoffeigenschaften auf das Mahlergebnis der Hochkonsistenz-Mahlung vorhanden. So spielt beispielsweise der pH-Wert in der Mahlung eine wesentliche Rolle in Bezug auf die Festigkeitsentwicklung (STEPHANSEN [1948], RÜF [1981]). So zeigte letzterer, dass eine Absäuerung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff mit Aluminiumsulfat von einem pH-Wert von 9,5 auf 6,0 und einer Mahlung in der Jokro-Mühle zu einer Reduktion der Reisslänge um 1,4 km beziehungsweise um 15,7% führt. Entgegen diesen Ergebnissen zeigte JÖBSTL [1999], dass bei der Hochkonsistenz-Mahlung mit einer spezifischen Mahlleistung von 180 kWh/t und einer Stoffdichte von rund 35,5 % eine Absenkung des pH-Wertes von 10,8 auf 9,0 zu einem Anstieg der Zugfestigkeit um 3,1 % und zu einem Abfall der Bruchdehnung um 3,3 % führte, wodurch die Zugbrucharbeit unverändert blieb. Lediglich der Mahlgrad stieg bei einem pH-Wert von 10,8 um 2°SR an. Unter der

Annahme, dass eine stärkere Faserquellung für die Hochkonsistenz-Mahlung eine positive Rolle spielt, entsprechen diese Ergebnisse bei einem pH-Wert rund um 9,0, wo das Wasserrückhaltevermögen ein Maximum hat, den Erwartungen. JÖBSTL [1999] beobachtete jedoch auch, dass bei einem pH-Wert von 10,8 der Zellstoff zunehmend *verseift* wirkte. Es wurde nicht geklärt, ob von dieser Seite her eine Auswirkung des Reibungskoeffizienten zwischen der Mahlplatte und dem Zellstoff auf die Verweilzeit des Stoffes im Mahlpalt vorhanden war. Durch die geringen Unterschiede lassen die Ergebnisse von JÖBSTL [1999] jedoch keine Aussagen über die Wichtigkeit des pH-Wertes zu.

Ebenso findet man in der Fachliteratur wenig Hinweise auf den Einfluss der Stofftemperatur im Einlauf des Hochkonsistenz-Refiners auf das Mahlergebnis. In Bezug auf die Niederkonsistenz-Mahlung zeigten ANON [1980] und WIESINGER [2007], dass mit zunehmender Temperatur bis zu 80°C durch eine geringere Faserquellung die Zugfestigkeit leicht abnimmt. In Bezug auf ungebleichten Kraftzellstoff wurde angenommen, dass sich eine höhere Stofftemperatur aus zwei Gründen positiv auf die Zugbrucharbeit auswirkt: (a) durch einen geringeren Energiebedarf, um den Stoff im Mahlpalt auf 100°C zu erwärmen und somit mehr Energie für die Verformung der Faser zu Verfügung steht und (b) durch eine bereits früher eintretende Lignin-Erweichung der Faser im Mahlpalt, wodurch es zu einer höheren Faserkräuslung und Bruchdehnung kommt. Für letztere Hypothese sind in der Fachliteratur in Bezug auf ungebleichten Sulfatzellstoff mit einer Ausbeute von rund 49% nur wenig Anhaltspunkte vorhanden. Die Glasübergangstemperatur der Matrixpolymere im Holz ist grundsätzlich vom Wassergehalt (BACK [1989]) und von den viskoelastischen Eigenschaften abhängig (VIKSTRÖM [1979]). Ohne Wasser erweichen Hemizellulosen und natives Lignin bei 200°C. Ab einem Feuchtegehalt von 2% bleibt die Erweichungstemperatur von nativem Lignin unverändert zwischen 110 und 120°C, jene der Hemizellulosen sinkt mit zunehmenden Wassergehalt auf bis zu 25°C ab (HTUN ET AL. [1988]). Im Falle von ungebleichtem Sulfatzellstoff fassten BACK AND SALMEN [1982] zusammen, dass mit zunehmender Delignifizierung die Struktur von Lignin und somit wahrscheinlich auch der Erweichungspunkt verändert wird.

### Hoch- und Mittelkonsistenz Druckmahlung

SJOBERG AND HÖGLUND [2005] und GURNAGUL ET AL. [2009] stellten erst kürzlich ein an die TMP-Mahlung angelehntes Konzept zur Stoffaufbereitung für hochporöses Sackkraftpapier vor. Abbildung 2.7 in Kapitel 2.4.2 veranschaulicht deren Konzept. In der Studie von SJOBERG AND HÖGLUND [2005] wurde ungebleichter Langfasersulfatzellstoff atmosphärisch bei 100°C und unter Druck bei 125°C und 175°C gemahlen. Bei der Druckmahlung wurde der Zellstoff über eine verdichtende Stopfschnecke in einen Druckbehälter befördert und 30 Sekunden mit Dampf mit einem entsprechenden Dampfdruck auf die jeweilige Temperatur gebracht.

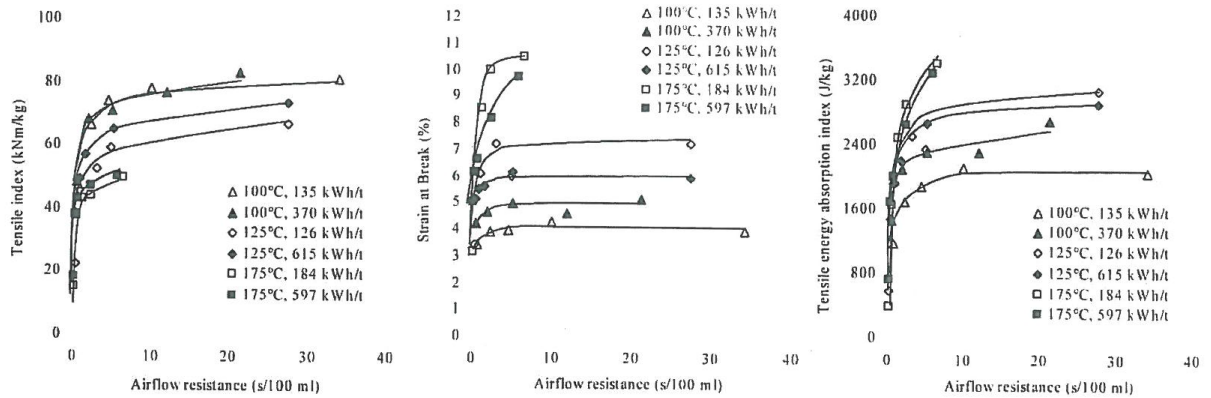


**Abbildung 2.13** Einfluss der Konsistenz (a) und der Temperatur (b) auf die Faserkräuselung (dargestellt als Formfaktor) bei unterschiedlicher spezifischer Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner ohne (a) und mit Überdruck (b und c). Bei der Druckmahlung (b und c) wurde eine Stoffdichte von 35 % gewählt. Abbildung c zeigt die Streckung der Faser in Folge der Niederkonsistenz-Mahlung. Abbildungen entnommen aus SJOBERG AND HÖGLUND [2005].

Abbildung 2.13 unterstreicht nochmals den Einfluß der Konsistenz und der spezifischen Mahlarbeit auf die Faserkräuselung. In Folge der Druckmahlung stieg die Kräuselung (bzw. sank der Formfaktor) bei einer Mahlleistung von 200 kWh/t auf einen maximalen Wert von 18 bis 20 %, ehe dieser bei einer höheren Mahlbelastung wieder abnahm. In Folge der Niederkonsistenz-Mahlung wurden die durch die Hochkonsistenz-Mahlung stark gekräuselten Fasern wieder zumindest auf das Niveau des ungemahlene Zellstoffs gestreckt.

Die geringere Zugfestigkeit bei der Druckmahlung wurde auf die Kombination von hohem Druck mit der hohen Temperatur und der hohen Konsistenz in der Stopfschnecke beziehungsweise im Refiner und deren Einfluß auf die Verhornung der Faser zurückgeführt. Die Mahlung bei erhöhten Temperaturen führt zu einer Reduktion der Porengröße der ungebleichten Langfaser (SJOBERG AND HÖGLUND [2007A]). Davon abgesehen wurde bei 125°C ein optimales Verhältnis von Dehnung und Luftwiderstand festgestellt. Abbildung 2.14 veranschaulicht, dass die Effekte der Druckmahlung auch in der Niederkonsistenz-Mahlung ersichtlich sind. Die Druckmahlung führt bei einem vergleichbaren Luftwiderstand zu einer Verdoppelung der Bruchdehnung und der Zugbrucharbeit. Die Verhornung der Faser und somit die geringere Zugfestigkeit aus der Druckmahlung kann durch die Niederkonsistenz-Mahlung nicht im notwendigen Ausmaß kompensiert werden. Bei vergleichbaren spezifischen Leistungen in der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung von 135 kWh/t bzw. 90 kWh/t führte die Druckmahlung bei 125 °C zu einer um 19 Nm/g geringeren Zugfestigkeit und einem um 0,5 Sekunden geringeren Gurley Luftwiderstand, siehe Tabelle 2.1. Durch die si-





**Abbildung 2.14** Der Einfluss der Niederkonsistenz-Mahlung auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und die Zugbrucharbeit im Verhältnis zum Gurley Luftwiderstand (SJOBERG AND HÖGLUND [2005]).

LC-Mahlung [kwh/t]	Mahlgrad [SR]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Zugfestigkeit [Nm/g]	Zugbrucharbeit [J/g]	Dehnung [%]	Gurley [Sek.]
<b>Atmosphärische Hochkonsistenz-Mahlung bei 100 °C und 135 kWh/t</b>						
0	15	476	47,6	1,17	3,4	0,7
70	21	552	74,2	1,89	3,9	4,5
90	24,5	579	77,9	2,11	4,3	4,5
<b>Druckmahlung bei 125 °C und 126 kWh/t</b>						
0	13,5	512	22,6	0,59	3,4	0,3
69	19,5	592	52,3	2,5	7,2	3,1
96	24	633	59	2,34	6	5

**Tabelle 2.1** Vergleich der atmosphärischen Hochkonsistenz-Mahlung und der Druckmahlung von ungebleichten Sulfat-Zellstoff nach SJOBERG AND HÖGLUND [2005]).

gnifikant höhere Bruchdehnung bei der Druckmahlung übertrifft die Zugbrucharbeit jene der atmosphärischen Hochkonsistenz-Mahlung. GURNAGUL ET AL. [2009] führten diesen Unterschied auch auf den geringeren Faserkollaps und die geringere Faserquellung zurück.

GURNAGUL ET AL. [2009] bestätigten die Erkenntnisse für gebleichten Langfaser-sulfat Zellstoff und folgerten, dass die Druckmahlung eine einzigartige Möglichkeit zur Herstellung von dehnfähigem Kraftpapier mit extrem hoher Arbeitsaufnahme bei hoher Porosität ist. So zeigten GURNAGUL ET AL. [2009], dass mit der Druckmahlung auf 10 Gurley Sekunden im Vergleich zur atmosphärischen Hochkonsistenz-Mahlung eine Zugbrucharbeit von rund 4,2 J/g erreicht werden. Die atmosphärische Mahlung führte zu einer Zugbrucharbeit von rund 2,5 J/g.

### 2.4.3 Mahlsequenz von Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung

Abbildung 2.1 in Kapitel 2.3 beschreibt jene Reihenfolge von Mahlaggregaten wie sie im Großteil der weltweiten Sackkraftpapierfabriken angeordnet sind (SCOTT-KERR [1997]): Hochkonsistenz-Mahlung vor Niederkonsistenz-Mahlung (WEST [1964], PEAKES [1967], FUENTES ET AL. [1981], MOHLIN [2002] und HARJU AND HIETANUMMI [2003]). In einer reinen Hochkonsistenz-Mahlung von ungebleichtem Langfaser-Sulfatzellstoff ist die notwendige spezifische Mahlarbeit für 650 ml Canadian Standard Freeness (CSF) um 271 % höher als jene der Niederkonsistenz-Mahlung (FUENTES ET AL. [1981]). Eine Kombination der Mahlung benötigte zwar immer noch die doppelte spezifische Mahlleistung, führte jedoch auch zu einer um bis zu 19 % höheren Festigkeit und einer um bis zu 25 % höheren Zugbrucharbeit. Vergleicht man die spezifische Mahlarbeit von gebleichtem Langfaser-Sulfatzellstoff für eine Festigkeit von 70 Nm/g, so benötigt man mit 1530 kWh/t in der Hochkonsistenz-Mahlung die 8fache Leistung der Niederkonsistenz-Mahlung (HARJU AND HIETANUMMI [2003]). Bei dieser unüblich hohen Mahlleistung steigt der Luftwiderstand auf 270 Gurley Sekunden an. Durch die Kombination der Hoch- mit der Niederkonsistenz-Mahlung wird eine Verringerung der aus der Hochkonsistenz-Mahlung entstandenen Faserbündel (FUENTES ET AL. [1981]) und eine energetisch optimierte Möglichkeit zur Einstellung der Luftdurchlässigkeit, des Mahlgrades oder der erforderlichen Zugfestigkeit (SCOTT-KERR [1997]) erreicht. Die Niederkonsistenz-Mahlung leistet zudem einen wesentlichen Beitrag zur Erreichung der nötigen Schrumpfkkräfte in der Trockenpartie (FELLERS AND LASON [202]) und führt somit zu einem gleichmäßigeren Querdehnungsprofil. Ohne eine weitere Mahlung nach der Hochkonsistenz-Mahlung schrumpfen die beiden Papierränder überproportional mehr, wodurch die Papiersteifigkeit darunter leidet und in den nachfolgenden Verarbeitungsschritten Probleme macht.

In den Untersuchungen von HARJU AND HIETANUMMI [2003] wurde gezeigt, dass die Niederkonsistenz-Mahlung zwar die Faserkräuselung von 17 % aus der

		Pressaf.	Hochk.-Ref.	Chemif.	Knet-Disp.	Scheiben-Disp.
Energiebedarf	[kWh/t]	30-80	30-350	30-100	30-60	50-80
Kräuselung	[-]	+++	++	+++	k.A.	k.A.
Mahlwirkung	[-]	—	++	+	k.A.	k.A.
Diff. Geschw.	[m/s]	1,5	50-60	k.A.	7-12	50-60
SD Einl.	[%]	15-20	25-35	20-30	25-35	25-35
SD Ausl.	[%]	bis 45	25-35	k.A.	25-35	25-35
Stofftemperatur	[°C]	0-75	bis zu 115	k.A.	95-100	90-130
Verweilzeit	[Sek.]	8-12	< 3	k.A.	30	< 1

**Tabelle 2.2** Bewertung der Geräte zur Kräuselung von Zellstoff im Pressafiner, im Hochkonsistenz-Refiner, im Chemifiner sowie im Knet- und Scheibendisperger. SD bedeutet Stoffdichte im Ein- und Auslauf. Die Daten wurden in Anlehnung an MÜNSTER [2010] zusammengefasst.

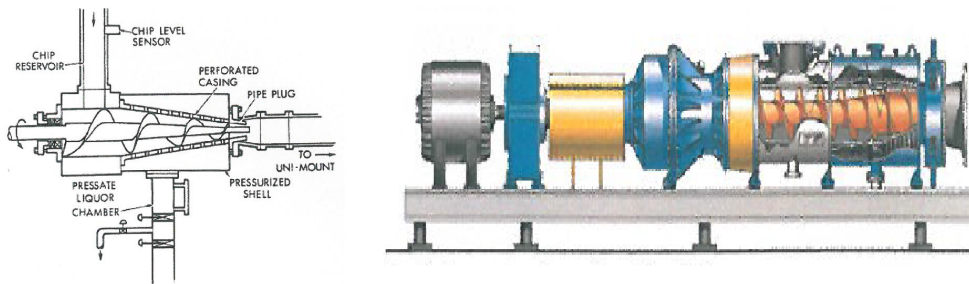
Hochkonsistenz-Mahlung auf 14,8% und somit auf das Niveau der alleinigen Niederkonsistenz-Mahlung reduziert, aber die Dehnung mit 4,7% um 0,5% darüber lag. SETH [2004] führt dies auf die in der Hochkonsistenz-Mahlung entstandenen Faser Mikrokompressionen zurück, die in der Niederkonsistenz-Mahlung in keinem oder einem äußerst geringem Maß reduziert werden.

Es gibt nur wenige Literaturberichte, dass eine Umkehrung der Mahlreihenfolge getestet wurde. Unter Laborbedingungen haben WATSON ET AL. [1966] Versuche in der PFI-Mühle durchgeführt. In Bezug auf eine industrielle Umsetzung berichtete BRAUNS [1972] über eine Ausnahme bei Korsnäs AB, wo ein Niederkonsistenz-Refiner vor und vermutlich mehrere Niederkonsistenz-Refiner nach dem Frotapulper angeordnet sind.

#### 2.4.4 Knetende Mahlung

Vor dem industriellen Durchbruch der Hochkonsistenz-Refiner in der Stoffaufbereitung von Sackkraftpapier wurde an der Entwicklung verschiedenster Ansätze zur Erzeugung der Faserkräuselung beziehungsweise der Dehnfähigkeit von Papier gearbeitet. Tabelle 2.2 veranschaulicht die Unterschiede einzelner Aggregate, die zur Kräuselung von Zellstoff herangezogen werden können. Der Pressafiner zeichnet sich vor allem durch effiziente Kräuselung bei vergleichbar geringem Energieaufwand aus. Mögliche Indikationen dafür könnten die geringe Differenzgeschwindigkeit, die hohe Verweilzeit und eine bestimmte simultan wirkende Entwässerung sein. Die mechanische Beanspruchung von Holz- und Zellstoff in Aggregaten mit - im Vergleich zu Refinern - sich langsam drehenden Knetelementen ist in der Holzstoffherstellung und der Altpapieraufbereitung ein gängiger Prozessschritt.

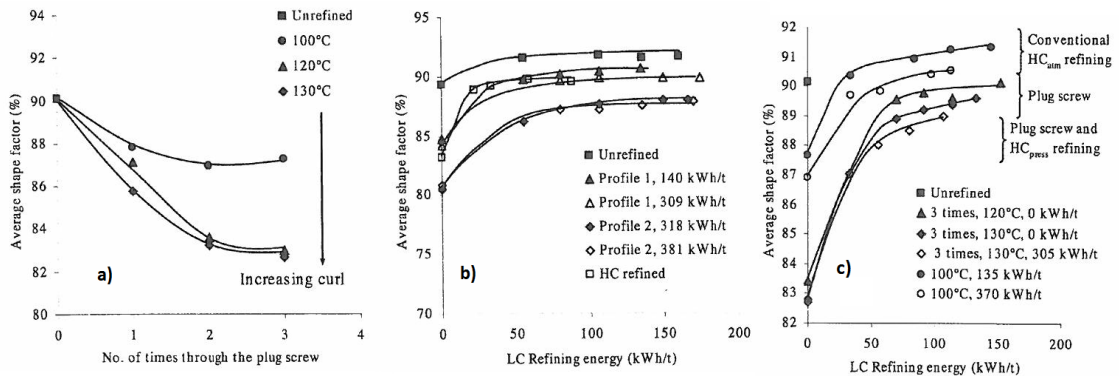
In modernen TMP-Linien einiger graphischer Papiermaschinen werden zur Reduktion der spezifischen Mahlleistung Hackschnitzel in einer Stopfschnecke, im Bivis-Extruder, im PREX-Impregnator oder im Andritz MSD Impressafiner mechanisch



**Abbildung 2.15** Darstellung einer Stopfschnecke (links) und eines Andritz MSD RT Pressafiners (rechts). (GORSKI ET AL. [2010]).

vorbehandelt (GORSKI ET AL. [2010]; siehe Abbildung 2.15), wodurch die Holzfasern in Bereich der Mittellamelle bereits vor der eigentlichen Mahlung vereinzelt werden (KURE ET AL. [1999]). Abbildung 2.15 links zeigt eine Stopfschnecke, wie sie klassischerweise zum Abdichten des Systems der TMP-Mahlung verwendet wird. Die Hackschnitzel können im atmosphärischen Einlauf zur konisch zulaufenden Schnecke, im Gehäuse des Aggregats und auch im nachfolgenden Thermomischer mit Dampf aufgeheizt werden. Das feststehende Statorgehäuse der Stopfschnecke ist perforiert, wodurch bei einer Verdichtungsrate von rund 2,7 : 1 Wasser und Extraktstoffe aus dem Holz gepresst werden können. Im Andritz MSD (Modulate Screw Device) - Impressafiner können im Vergleich zur konventionellen Stopfschnecke Verdichtungsraten bis zu 4 : 1 erreicht werden.

SJÖBERG AND HÖGLUND [2007B] und GURNAGUL ET AL. [2009] untersuchten erst kürzlich die Eignung einer knetenden Behandlung von gebleichtem und ungebleichtem Langfaser-Sulfatzellstoff in Stopfschnecken und Bivis Extrudern. Ähnlich wie bei der knetenden Behandlung im atmosphärischen Frotapulper berichtete SJÖBERG AND HÖGLUND [2007B] von einer im Vergleich zur klassischen atmosphärischen Hochkonsistenz-Mahlung äußerst geringen spezifischen Mahlleistung zwischen 10 und 20 kWh/t um eine vergleichbare Dehnung zu erreichen. Abbildung 2.16 (a) verdeutlicht den Einfluß der Temperatur auf die Faserkräuselung. Sie zeigt, dass bei einer bestimmten Verdichtungsrate der Stopfschnecke die Anzahl der Durchläufe bzw. die Verweilzeit eine untergeordnete Rolle spielen. Eine Aufheizung der Faser im Bereich der Erweichungstemperatur von Lignin von 120°C führt zu einem signifikant geringeren Formfaktor und bzw. zu einer höheren Faserkräuselung. Eine stark verformte Faser weist je nach Definition eine hohe Kräuselung bzw. einen geringen Formfaktor auf (siehe Abschnitt 2.5.2). Die weiteren Abbildungen (b) und (c) zeigen die Reduktion der Faserkräuselung mit zunehmender spezifischer Mahlleistung in der nachfolgenden Niederkonsistenz-Mahlung. Die Kräuselung ohne einer Niederkonsistenz-Mahlung zeigt das Ergebnis der vorhergehenden Hochkonsistenz-Behandlung bei den jeweiligen Prozessbedingungen. Abbildung 2.16 (b) stellt den Einfluss der höheren Verdichtungsrate des Profil 2 im Bivis Extruder

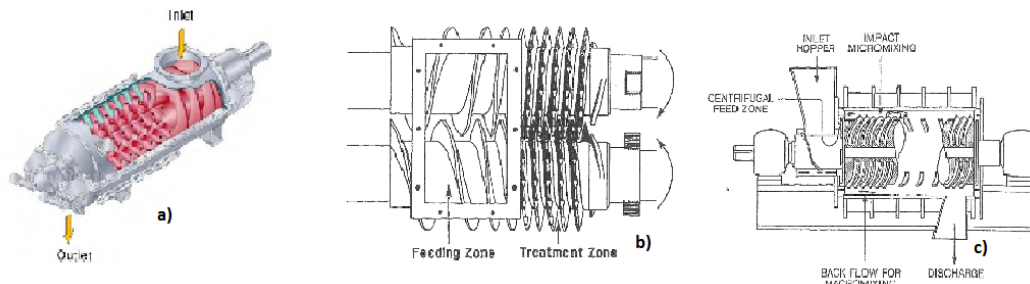


**Abbildung 2.16** Einfluss der knehenden Mahlzeit bei verschiedenen Durchläufen durch ein Stopfschnecke auf die Faserkräuselung, dargestellt als Formfaktor (a). Die weiteren Abbildungen zeigen die Niederkonsistenz-Mahlung von behandeltem Sulfat-Zellstoff im Bivis-Extruder (b) und bei drei Durchläufen in der Stopfschnecke im Vergleich zur Hochkonsistenz-Mahlung (c). Entnommen aus SJÖBERG AND HÖGLUND [2007B].

auf die Faserkräuselung dar. In der rechten Abbildung ist ersichtlich, dass in einer atmosphärischen Hochkonsistenz-Mahlung bei bis zu 370 kWh/t nicht annähernd so gekräuselte ungebleichte Fasern wie in einer unter Druck stehenden Stopfschnecke entstehen. GURNAGUL ET AL. [2009] bestätigte diesen Effekt in Bezug auf gebleichten Langfaser-Sulfatzellstoff. MINTON [1990] berichtete, dass eine permanente und hohe Faserkräuselung auch durch eine knehende Entwässerung in einer Stopfschnecke auf einen Trockengehalt von bis zu 50 % erreicht werden kann. LEONHARDT [2003] stellte fest, dass eine permanente Faserkräuselung durch Kneten im Hochtemperaturbereich erreicht wird, die selbst mit einer Latenzbehandlung nicht verringert werden konnte. Die Temperatur alleine ohne eine mechanische Einwirkung führt zur einem signifikanten Anstieg der Faserkräuselung (LEITNER ET AL. [2013A], LEITNER ET AL. [2013B]). Abbildung 2.16 (c) veranschaulicht, dass eine nachfolgende Druckmahlung im Hochkonsistenz-Refiner zwar zu keiner nennenswert höheren Faserkräuselung führt, jedoch bleibt diese in der Niederkonsistenz-Mahlung erhalten. Die höchste Zugbrucharbeit und Dehnung wurde durch eine Kombination von Kneten im Bivis-Extruder bei maximaler Verdichtung und einer Niederkonsistenz-Mahlung erreicht. Die Zugfestigkeit war wie in den vorhergehenden Studien von SJÖBERG AND HÖGLUND [2005] für Sackkraftpapier jedoch nicht ausreichend.

In der Aufbereitung von Altpapier findet man mit dem Disperger ebenfalls ein Aggregat zur knehenden Faserbehandlung. Disperger dienen zur Entfernung von Stickies, zum Ablösen der Druckfarbe und zur Einmischung von Chemikalien.

In Abbildung 2.17 (a) ist ein einschäftiger Knet-Disperger mit mehreren Störelemente im Bereich des Auslaufes dargestellt. Neben dem Scheiben-Disperger, einem Einscheiben-Refiner mit speziellen Knetplatten anstatt Mahlplatten, werden einschäftige und zweischäftige Knet-Disperger nach PAKARINEN [2000] zur Ablösung



**Abbildung 2.17** Darstellung eines Knet-Dispergers (a) aus PAKARINEN [2000], eines Frotapulpers (b) und eines Micar Mixers (c) aus PELLETIER ET AL. [1987].

von speziellen Druckpartikeln verwendet. Bei letzteren führt die geringe Relativgeschwindigkeit zwischen den Rotor- und Statorelementen von 0,5 bis 13 m/s und die hohe Stoffdichte von 22 % bis 35 % zu einer äußerst schonenden Faserbehandlung ohne Einfluß auf den Mahlgrad. Die spezifische Mahlarbeit wird im Bereich von 30 bis 120 kWh/t von der Art der Störelemente des Stators, vom Widerstand des Stoffstroms am Ende des Knet-Dispergers und von der Drehzahl des Rotors beeinflusst. Versuche an Maschinen mit industrieller Baugröße verdeutlichen, dass im Vergleich zum Scheiben-Disperger der Knet-Disperger bei gleicher spezifischer Dispergierarbeit zu einer höheren Faserkräuselung und Porosität führt (KRIEBEL AND SIGL [1998]). In KRIEBEL AND SIGL [1998] wird auch der Einfluß der Stofftemperatur im Knet-Disperger auf die Faserkräuselung und Faserflexibilisierung und deren Auswirkung auf die Zugfestigkeit, Porosität, Bruchdehnung und das spezifische Volumen von gebleichtem Langfaser-Zellstoff beschrieben. Eine Verdoppelung der Stofftemperatur auf 90°C führt zu einer Steigerung der Porosität um 120 % und zu einer Reduktion der Zugfestigkeit um 20 %. Beim Knet-Disperger hingegen führt eine Verdoppelung der Temperatur zu einem Abfall des Mahlgrades um 3 Einheiten. Durch die Wärmeentwicklung im Scheiben-Disperger spielt die Temperatur eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die Reduktion des Mahlgrades.

Zur Steigerung der Naßdehnung von Sulfitzellstoff in Zeitungsdruckmaschinen testeten PELLETIER ET AL. [1987] einen Micar-Mixer und einen Frotapulper. Letzterer wurde seit seiner Markteinführung im Jahr 1962 auch in einigen Sackkraftpapierfabriken als Ersatz des klassischen Hochkonsistenz-Refiners oder auch zur Zermahlung der Splitter in der Zellstofferzeugung eingesetzt (BRAUNS [1972]). PELLETIER ET AL. [1987] berichteten, dass die knetende Faserbehandlung zu einem signifikanten Anstieg der Faserkräuselung und zu einer Verbesserung der Bruchdehnung und des Weiterreißwiderstandes führte. Die positiven Effekte wurden ebenfalls beim Sackkraftpapierhersteller Korsnäs AB festgestellt (BRAUNS [1972]). Durch eine gezielte schonende Niederkonsistenz-Mahlung und eine nachfolgende Frotation bei einer Stoffdichte von rund 31 % und einer spezifischen Mahlleistung im Frotapulper von rund 35 kWh/t konnte die Papierdehnung von 7,5 % auf 8,5 % erhöht werden. Einen

ähnlichen Effekt beobachteten KRIEBEL AND SIGL [1998] bei der Behandlung von gebleichtem Langfaser-Zellstoff im Knet-Disperger. Durch eine vorhergehende Mahlung auf 23°SR wurde im Vergleich zum unbehandelten Stoff bei gleicher spezifischer Dispergierarbeit ein um 19 % höheres spezifisches Volumen festgestellt.

#### 2.4.5 Fazit

Der Stand der Technik zeigt eindeutig, dass es Alternativen oder alternative Betriebsweisen zum derzeit weit verbreiteten Konzept der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung gibt.

Für hochqualitative Sackkraftpapiersorten mit hohen Anforderungen an die Zugbrucharbeit ist eine schonende Behandlung bei einer Konsistenz von mindestens 30 % unabdingbar. Durch eine vorhergehende Niederkonsistenz-Mahlung kann die Bruchdehnung von Papier um 1 % absolut noch gesteigert werden. Die Hochkonsistenz-Mahlung ist jedoch ein äußerst energie-ineffizienter Prozess, in dem 95 % der Energie in Wärme umgewandelt werden, wodurch für nachgeschaltete Prozesse durch die Aufwärmung verbundener Prozesse auch Nachteile entstehen können.

Eine knetende Faserbehandlung wie beispielsweise im Frotapulper führt zu einer geringeren Wärmeentwicklung und bedarf zwischen 15 und 25 % der spezifischen Leistung eines Hochkonsistenz-Refiners. In Kombination mit der Druckmahlung und einer Temperaturbehandlung rund um den Lignin-Erweichungspunkt bei 125°C wurde ein Anstieg der Bruchdehnung und der Zugbrucharbeit bei im Vergleich zur Hochkonsistenz-Mahlung - geringerem Luftwiderstand erzielt. Durch die zunehmende Faserverhornung bei hohen Temperaturen und die damit einhergehende Reduktion der Zugfestigkeit ist die Druckmahlung für Sackkraftpapier nicht geeignet. Für andere Sorten mit geringeren Anforderungen an die Festigkeit ist die Druckmahlung eine durchaus interessante Option.

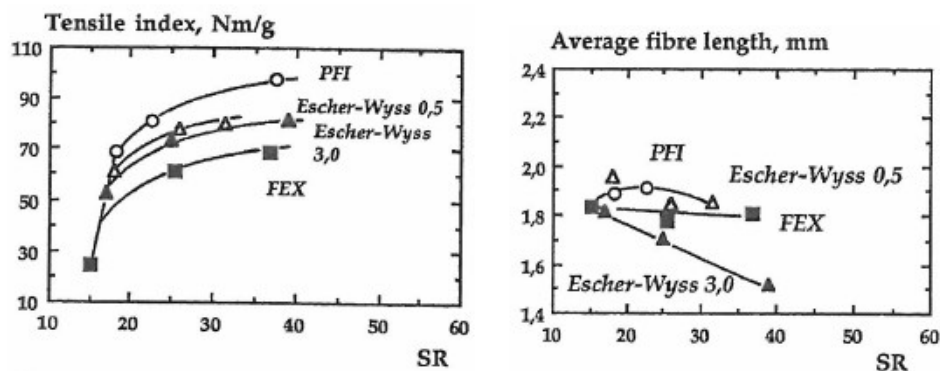
## 2.5 Interpretation des Mahlergebnisses

Im folgenden Kapitel wird auf die möglichen Rückschlüsse von der Labormahlung auf die industrielle Mahlung eingegangen. Um die Unterschiede dieser beiden Mahlungsarten und deren Einfluss auf die Papiereigenschaften besser zu verstehen, wird schwerpunktmäßig auf die Analyse der Fasereigenschaften eingegangen.

### 2.5.1 Labormahlung

Der Vergleich der Labormahlung mit einer industrienahen Mahlung ist für die Aussage von Forschungsaufgaben von außerordentlicher Bedeutung, und wurde bereits von einigen Forschungsgruppen untersucht (MOHLIN AND ALFREDSSON [1990], WALLBÄCKS ET AL. [1991], KEREKES [2005]). Aufgrund der in Kapitel 3.2 beschriebenen Me-

Methoden sind für diese Arbeit die Unterschiede zwischen einer PFI-Mahlung bei unterschiedlichen Stoffkonsistenzen und einer industrienahen Mahlung im Scheiben-Refiner interessant. Im Vergleich zur industriellen Mahlung in Scheiben-Refinern führt die PFI-Mahlung zu einem wesentlich geringeren Feinstoffgehalt und einer geringeren Faserfibrillierung (DEKKER [2003]). Für Sackkraftpapier ist eine stark fibrillierende Mahlung und somit ein hoher Feinstoffgehalt nur in einem bestimmten Ausmaß interessant (KANG AND PAULAPURO [2006]). MOHLIN AND ALFREDSSON [1990] verglichen die Labormahlung in der PFI-Mühle mit einer industrienahen Niederkonsistenz-Mahlung im Beloit-Doppelscheiben-Refiner in der Versuchspapiermaschine FEX sowie mit der Mahlung im Flachkegel Escher-Wyss-Refiner bei unterschiedlichen Kantenbelastungen von 0,5 und 3,0 Ws/m. Auf Basis des gleichen Mahlgrades unterscheidet sich die PFI-Mahlung von der industriellen Mahlung maßgeblich und führt zu einer höheren Reduktion der Faserkräuslung, einer höheren Zugfestigkeit und einer geringeren Faserkürzung. Lediglich das Wasserrückhaltevermögen war mit jenem der industriellen Mahlaggregate vergleichbar. Diese Unterschiede wurden großteils von der Homogenität der Mahlung beeinflusst. Während in industriellen Aggregaten nur ein Bruchteil der Fasern im Mahlpalt gestreckt und gemahlen werden, erfasst die PFI-Mühle alle Fasern gleichermaßen. Abbildung 2.18 illustriert die Unterschiede zwischen einer PFI-Mahlung und einer Mahlung im Flachkegel Escher-Wyss- und im Beloit-Doppelscheiben-Refiner. Beim Anstieg der projizierten Faserlänge in der PFI-Mahlung handelt es sich durch die effektive Streckung der Fasern wahrscheinlich um ein Messartefakt. Beim Escher-Wyss-Refiner führt eine 6fach höhere Kantenbelastung zu einer signifikanten Faserkürzung.



**Abbildung 2.18** Unterschiede der PFI-Mahlung im Labor und einer industrienahen Mahlung im Beloit-Doppelscheiben-Refiner in der Versuchspapiermaschine FEX bei einer Kantenbelastung von 2 Ws/m sowie einer Mahlung im Flachkegel Escher-Wyss Refiner bei unterschiedlichen Kantenbelastungen von 0,5 und 3 Ws/m auf die Zugfestigkeit von Laborblättern und die Faserlänge nach MOHLIN AND ALFREDSSON [1990].



Neben einer indirekten Beurteilung verschiedener Arten der Mahlung, beispielsweise anhand des Mahlgrades, ist ein aussagekräftiger Vergleich zwischen der PFI-Mahlung und einer industriellen Mahlung auch aufgrund der eingebrachten Energie möglich. Die Umrechnung der Umdrehungen in einer PFI-Mühle auf die spezifische Mahlergie ist abhängig von der jeweiligen Art des Zellstoffes (KEREKES [2005]). Bei gebleichtem Sulfat-Zellstoff wird je Umdrehungszahl zwischen 0,16 und 0,19 kWh/t und bei ungebleichtem Sulfat-Zellstoff 0,2 kWh/t Energie übertragen. Aufgrund der Arbeitsweise der PFI-Mühle entsprechen bei ungebleichtem Zellstoff dadurch 3000 und 4000 Umdrehungen einer spezifischen Mahlleistung von rund 590 und 780 kWh/t, wobei unter industriellen Bedingungen für die gleiche Porosität von 6 Sekunden nur zwischen 10 und 13 % der spezifischen Energie einer PFI-Mühle aufgewendet werden. Der Vergleich von PFI-Mühle und einer industriellen Mahlung im Escher-Wyss Flachkegel Refiner nach KEREKES [2005] bestätigt zwar die Ergebnisse von MOHLIN AND ALFREDSSON [1990], dass bei gleichem Mahlgrad die Festigkeit der Labormahlung signifikant jener über der industriellen Mahlung liegt, jedoch bei der Betrachtung der spezifischen Mahlergie ist die Reihenfolge umgekehrt. Welcher Anteil der gesamten Mahlergie in der PFI-Mühle in die Faserumformung bzw. in die Erwärmung des Stoffes eingebracht wurde, wurde in der Arbeit von KEREKES [2005] nicht beurteilt. Diese Unterschiede zwischen der technologischen und der energetischen Betrachtung sind maßgeblich vom höheren Grad der Faserfibrillierung und dem Feinstoffgehalt der industriellen Mahlung beeinflusst. In diesem Zusammenhang spielt auch die spezifische Kantenbelastung eine wesentliche Rolle.

$$\text{Spezifische Kantenbelastung [Ws/m]} = \frac{P_{\text{gesamt}} - P_{\text{leer}} = P_{\text{net}}}{L * n} \quad (2.4)$$

Formel 2.4 beschreibt die Netto-Mahlergie  $P_{\text{net}}$  je Meter Kantenlänge, wobei L für die Summe der Kantenlänge je Umdrehung und n für die Anzahl der Umdrehungen je Sekunde stehen. Eine Reduktion der spezifischen Kantenbelastung im Escher-Wyss-Refiner auf das Niveau der PFI-Mühle führte zu einer signifikanten Steigerung der Zugfestigkeit weit über dem der PFI-Mahlung (MOHLIN AND ALFREDSSON [1990]). Wie im fortführenden Abschnitt beschrieben wird, spielt in diesem Zusammenhang auch die Stoffdichte eine wesentliche Rolle bei den technologischen Unterschieden der beiden Mahlarten. Mit steigender Stoffdichte sinkt die Zugfestigkeit.

Verschiedene Autoren (STEPHANSEN [1948], ARLOV AND HAUAN [1965], WATSON ET AL. [1966], KIBBLEWHITE [1974], MILLER [1989]) untersuchten bereits den Einfluss der Stoffkonsistenz in der PFI-Mühle auf die Faser- und Papiereigenschaften. Bei einer normgerechten Mahlung nach ISO-5264-2 [2011] bei einer Konsistenz von 10 % stellt sich ein Mahlspace zwischen 500 bis 700  $\mu\text{m}$  ein. Bei einer Konsistenz um 20 % stellt sich ein Space von 400 bis 1000  $\mu\text{m}$  ein. Durch die Kompression des Zellstoffes sinkt der Space auf mehr als 20 % mit fortlaufender Mahldauer ab. Durch eine Erhöhung der Konsistenz auf 30 % steigt der Mahlspace auf 1300 bis 1700  $\mu\text{m}$  an (ARLOV AND HAU-

AN [1965], WATSON ET AL. [1966]). Bei einem weiteren Anstieg der Konsistenz bis zu 40 % ändert sich die Art der Mahlung dahingehend, daß der Mahlspalt mit fortschreitender Mahldauer bis zu 10000 Umdrehungen wieder ansteigt. ARLOV AND HAUAN [1965] erklärten diesen Effekt damit, dass mit steigender Konsistenz die Fasern im Mahlspalt nicht mehr durch den Mahlkörper ausgerichtet werden, sondern es zu einer Bildung von klumpenförmigen Faseragglomeraten kommt. Lichtmikroskopische Aufnahmen haben gezeigt, dass dadurch die Fasern ein höheres Maß an Faserdeformationen aufwiesen (ARLOV AND HAUAN [1965], WATSON ET AL. [1966], KIBBLEWHITE [1974]). Ähnliche Effekte sind auch bei der industriellen Hochkonsistenz-Mahlung zu beobachten. Ein höherer Mahlspalt führt zu einer ineffizienteren Übertragung der Mahlenergie auf die Faser (STEPHANSEN [1948]), und somit zu einem höheren spezifischen Energieverbrauch für eine bestimmte Anzahl an Umdrehungen. So haben WATSON ET AL. [1966] gezeigt, dass bei 5000 Umdrehungen die spezifische Mahlenergie bei 30 % Konsistenz im Vergleich zu 10 % um 25 % ansteigt.

Dadurch steigt die Anzahl der Umdrehungen für einen bestimmten Mahlgrad mit steigender Konsistenz bis 40 % stetig an (ARLOV AND HAUAN [1965], KIBBLEWHITE [1974], WATSON ET AL. [1966]). Neben einer ineffizienteren Übertragung der Mahlenergie sinkt die Zugfestigkeit von Langfaser-Sulfatzellstoff (KIBBLEWHITE [1974], MILLER [1989], ARLOV AND HAUAN [1965]) ebenfalls durch eine zunehmende Faserkräuselung und Erwärmung des Stoffes bei höherer Stoffdichte (WIESINGER [2007]) und der damit einhergehenden geringeren Faserquellung ab. WATSON ET AL. [1966] berichteten, dass bei 5000 Umdrehungen und einer Stoffdichte von 35 % die Reisslänge von 8,9 km bei 10 % auf 6,6 km abnahm. Der Luftwiderstand nach Gurley sank von 34 Sekunden auf 10,5 Sekunden am stärksten ab. Die Bruchdehnung hingegen stieg von 7,9 % auf 9,8 % an.

ARLOV AND HAUAN [1965] und WATSON ET AL. [1966] untersuchten eine kombinierte Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung in der PFI-Mühle. Im Vergleich zu einer einstufigen Mahlung bei 20 % Konsistenz und 4000 Umdrehungen führte eine kombinierte Mahlung bei Stoffdichten von 30 % und 5 % zu keiner Veränderung der Reisslänge. Im Vergleich zur Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung werden der Mahlgrad und die Bruchdehnung bei gleicher Anzahl der Umdrehungen in der Mittelkonsistenz-Mahlung bei 20 % Konsistenz um 64 % beziehungsweise um 16 % reduziert.

Im Gegensatz zur reinen Niederkonsistenz-Mahlung wurde im Hinblick auf die Hoch- und Mittelkonsistenz-Mahlung bisher noch kein direkter Vergleich einer PFI-Mahlung mit der industriellen Mahlung veröffentlicht.

### 2.5.2 Beurteilung des Mahlergebnis

Die Wirkung der Zellstoffmahlung kann mittels direkter und indirekter Methoden beschrieben werden. Klassische direkte Methoden sind beispielsweise der Mahlgrad nach ISO-5267-1 [1999] oder die Faserlänge. Indirekte Methoden basierend auf der

Beurteilung der Papiereigenschaften von Laborblättern. Im folgenden Abschnitt werden einige Ansätze erläutert.

Weitere Möglichkeiten zur direkten Beurteilung des Mahlergebnisses sind:

- die längengewichtete Faserlänge
- die Faserkräuselung und Faserknicke
- die Fibrillierung der äußeren Zellwandschichten
- die Coarseness
- die Gesamt- und Oberflächenladung
- die Faserfestigkeit bestimmt als Nullreißlänge
- die Intensität und Länge axialer Faserstauchungen
- die Faserflexibilität
- die Faserquellung

Wichtige indirekte Möglichkeiten zur Beurteilung des Mahlergebnisses für Sackkraftpapier sind:

- der Luftwiderstand versus Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Zugbrucharbeit
- die Anzahl der Umdrehungen in der PFI Mühle (Mahleresistenz) für einen bestimmten Luftwiderstand

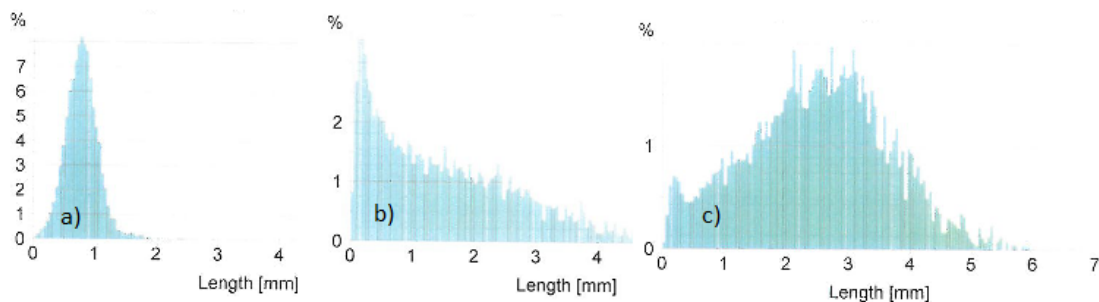
### Direkte Beurteilung des Mahlergebnisses

Die Fasermorphologie hat einen wesentlichen Einfluß auf die Papiereigenschaften (siehe Abschnitt 2.6). Die kommerziell erhältlichen Faseranalysatoren unterscheiden sich nur unwesentlich im Hinblick auf die Genauigkeit zur Bestimmung der Faserdeformationen und die Faserlänge. Große Unterschiede wurden bei der Faserbreite und dem Feinstoffgehalt gefunden (GUAY ET AL. [2005]).

Die längengewichtete durchschnittliche Faserlänge wird maßgeblich von der Wahl des Rohstoffes und der Art der Faserstoffaufbereitung beeinflusst. Diese wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$L_l \text{ (mm)} = \frac{\sum(n_i \cdot l_i)}{\sum n_i} \quad (2.5)$$

wobei  $n_i$  die Anzahl der Fasern einer Klasse und  $l_i$  die mittlere Faserlänge der jeweiligen Klasse sind. Abbildung 2.19 zeigt Beispiele von Zellstoffen mit signifikant



**Abbildung 2.19** Beispiele der längengewichteten durchschnittlichen Faserlängen eines ungemahlten Kurzfasers Zellstoffes (a) mit 0,79 mm, eines Langfasers Zellstoffes nach einer stark kürzenden Mahlung (b) mit 1,53 mm und einem Langfaser-Zellstoffes nach einer fibrillierenden Mahlung (c) mit 2,5 mm mittlerer Faserlänge.

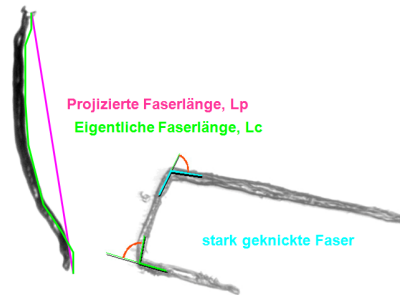
unterschiedlichen längengewichteten Faserlängen. Kurzfaserszellstoffe auf Basis von Eukalyptus (*Eucalyptus spp.*), Birke (*Betula pendula*) oder Pappel (*Populus spp.*) haben gewöhnlich eine enge Faserlängenverteilung und eine Faserlänge von unter 1 mm. Eine fibrillierende Mahlung eines Langfaserszellstoffes bei geringer spezifischer Kantenbelastung erhält die ursprüngliche Breite der Faserlängenverteilung. Eine kürzende Mahlung jedoch führt zu einer signifikanten Änderung der Faserlängenverteilung und zu einer Faserlänge von unter 2 mm.

Die Coarseness gibt die spezifische Masse von Fasern je Faserlänge an. Diese wird wie folgt berechnet:

$$\text{Coarseness (mg/m)} = \frac{\sum(1000 \cdot M)}{L(n) \cdot N} \quad (2.6)$$

wobei M die trockene Masse der Probe [g], L(n) die arithmetische Faserlänge und N die Anzahl der Fasern der Probe ist. Durch die Unterschiede zwischen den Faseranalysatoren bei der Unterscheidung zwischen Fein- und Faserstoff können bei vergleichbaren Zellstoffen markant unterschiedliche Werte beobachtet werden. Die Coarseness variiert zwischen den Holzarten und den Wuchsbedingungen. Druckholzfaser beispielsweise sind dickwandiger und stärker lignifiziert als normale Fasern. Dünnwandige Frühholzfaser haben im Vergleich zu dickwandigen Spätholzfaser ein geringeres spezifisches Gewicht (NISKANEN [1998]).

Die Bedeutung der Faserknicke und der Faserkräuselung werden im Kapitel 2.6 näher erläutert. Faserknicke und Faserkräuselung sind Abweichungen von einer ideal gestreckten Faser.



**Abbildung 2.20** Darstellung einer gebogenen und einer stark geknickten Faser. Die Faserkräuselung ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen der projizierten- und der eigentlichen Faserlänge. Das Bild wurde von Metso Automation zur Verfügung gestellt.

Abbildung 2.20 veranschaulicht die Unterschiede zwischen einer leicht gekräuselten und einer stark geknickten Faser. Die Faserkräuselung (siehe Formel 2.7) ist das Verhältnis aus der projizierten  $L_p$  und der kontinuierlichen Faserlänge  $L_c$  und wird wie folgt berechnet:

$$\text{Faserkräuselung [\%]} = \left( \frac{L_c}{L_p} - 1 \right) \cdot 100 \quad (2.7)$$

Der Formfaktor (KARLSSON ET AL. [1999]) hingegen beschreibt die Übereinstimmung der Faserform mit einer Geraden und ist näherungsweise 100 minus der Faserkräuselung.

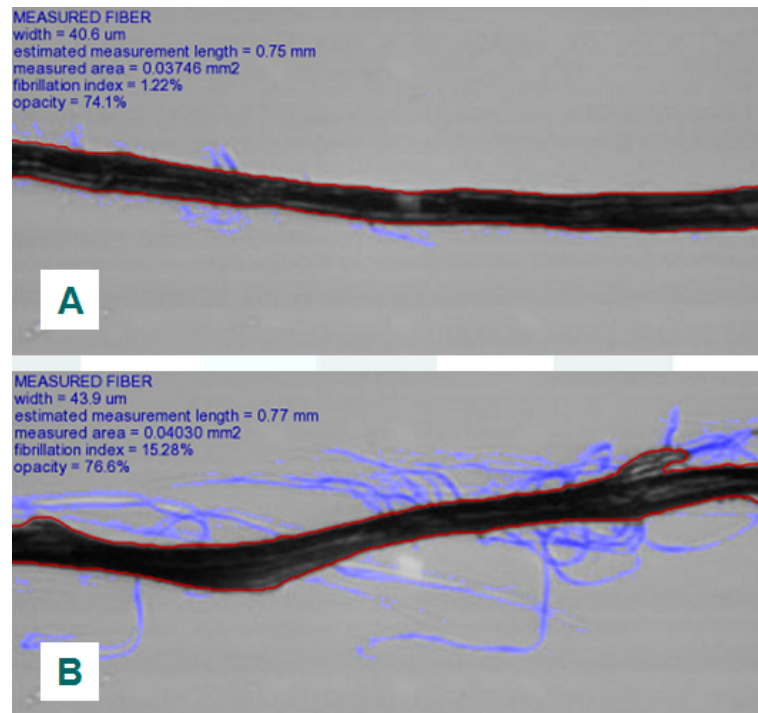
Die Intensität der Faserknicke wird als ungewichtete Anzahl aller Knicke je mm Faserlänge beziehungsweise je Fasern oder als gewichteter Kink-Index nach KIBBLEWHITE AND BROOKES [1975] angegeben.

$$\text{Kink-Index [-]} = \frac{1N_{10-20^\circ} + 2N_{21-45^\circ} + 3N_{46-90^\circ} + 4N_{91-180^\circ}}{L_c} \quad (2.8)$$

In Kibblewhite's Kink-Index werden die einzelnen Knicke einer Faser nach deren Winkel gewichtet gezählt. Wie in Formel 2.8 dargestellt wird beispielsweise ein Knick mit einem Winkel von 35 Grad doppelt gezählt.

SJOBERG AND HÖGLUND [2005] beschreiben die Effekte der Hoch- und anschließenden Niederkonsistenz-Mahlung auf die Faserkräuselung. Die Intensität der Faserdeformationen nimmt mit zunehmender spezifischer Mahlbelastung der Niederkonsistenz-Mahlung stetig ab.

Die Fibrillierung der äußeren Zellwandschichten kann durch unterschiedliche Methoden wie die Färbung der Faser (FERNANDO AND DANIEL [2010], JOUTSIMO AND ROBERTSÉN [2005]), durch Phasen-Kontrast-Mikroskopie (KANG [2007]), Abschwä-

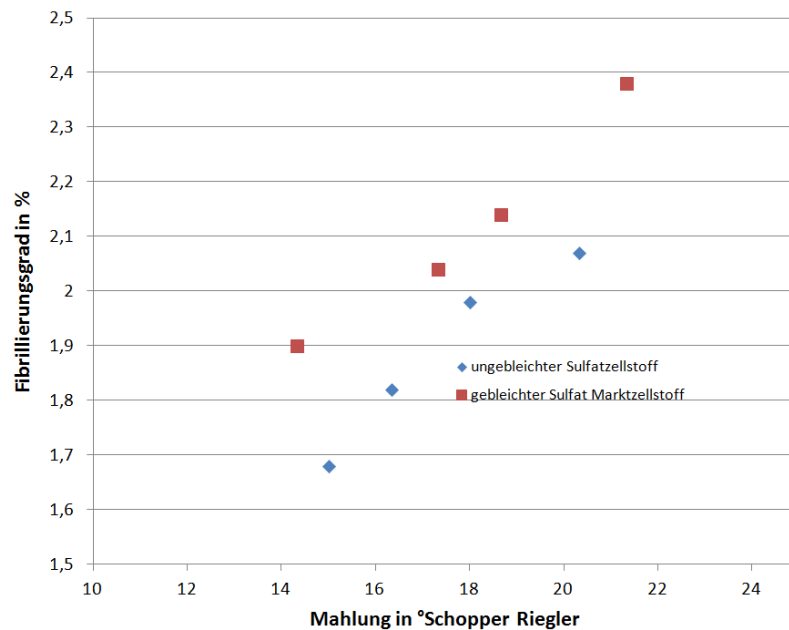


**Abbildung 2.21** Darstellung einer wenig fibrillierten Faser eines Nadelholz Sulfatzellstoffes (A) und einer stark fibrillierten mechanisch aufgeschlossenen Nadelholz Faser (B). Die blau hinterlegten hervorstehenden Fibrillen werden optisch von der eigentlichen rot umrandeten Faserzellwand abgehoben. Das Bild wurde von Metso Automation zur Verfügung gestellt.

chung von UV-Licht im Optocrill-Messgerät (PETTERSSON [2010]) oder mittels eines industriell erhältlichen automatisierten Faseranalysators (e.g. Metso FS5, Techpap MorFi) gemessen werden. Abbildung 2.21 stellt ein Beispiel für zwei unterschiedlich fibrillierte Fasern dar. Im Faseranalysator Metso FS5 wird die Fibrillierung wie in Formel 2.9 ausgewertet. Die Variable A steht für die Fläche der Fibrillen bzw. der Faser. Die Grenze der rechnerischen Auflösung der Messung liegt bei  $0,1 \mu\text{m}$ .

$$\text{Fibrillierungs Index [\%]} = \frac{A_{\text{Fibrillen}}}{A_{\text{Faser}}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Abbildung 2.22 zeigt den Anstieg der Fibrillierung mit fortschreitender Niederkonsistenz-Mahlung.



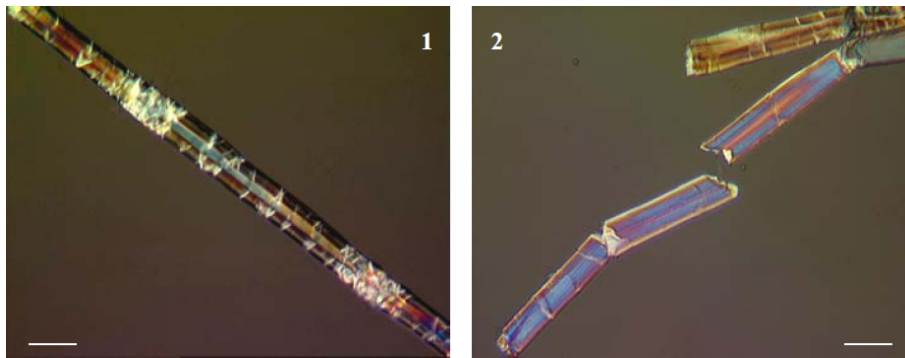
**Abbildung 2.22** Zusammenhang von Fibrillierung und Mahlgrad von ungebleichtem Nadelholz Sulfatzellstoff aus einer integrierten Fabrik und einem gebleichten Nadelholz Sulfat Marktzellstoff.

Die Fibrillierung hängt unter anderem von der Verhornung des Zellstoffes (SETH [2001A]) und der Zellstoffviskosität (MOLIN AND DANIEL [2004]) ab.

Die Bedeutung der Intensität und Länge axialer Faserstauchungen in Bezug auf Sackkraftpapier wurde in einer kürzlich erschienen Publikation diskutiert (LEITNER ET AL. [2014]). Die Veröffentlichung beschreibt die wesentlichen Verfahren zur Untersuchung der Faserstauchungen, auch Mikrokompressionen genannt: (a) Simons-Staining nach SIMONS [1950], (b) klassische Lichtmikroskopie nach WARDROP AND DADSWELL [1947], (c) Mikroskopie mit polarisiertem Licht nach HAKANEN AND HARTLER [1995], (d) Faserkürzung im Bereich der Mikrokompressionen durch Enzyme oder Salzsäure nach ANDER ET AL. [2008] und (e) starke lokale Quellung der Mikrokompressionen nach ANDER AND DANIEL [2007]. Abbildung 2.23 zeigt intensive axiale Faserstauchungen und deren saure Spaltung mit konzentrierter Salzsäure.

Die Mahlung hat einen wesentlichen Einfluß auf die Flexibilität von Zellstofffasern und somit auf die Papiereigenschaften. Die Messung der Faserflexibilität ist jedoch nicht trivial (ECKHART [2009]). Aus diesem Grund befindet sich mit dem L&W Fibermaster nur ein kommerziell erhältliches Gerät am Markt.

HATTULA AND NIEMI [1988] beschrieben den Einfluß der Kochausbeute und der Mahlung von Früh- und Spätholztracheiden auf die Faserflexibilität und ihren Zusammenhang auf die Zugfestigkeit und Dichte von ungebleichten Papieren. Dickwandige Späthholzfasern waren abhängig vom Mahlgrad und der Ausbeute rund

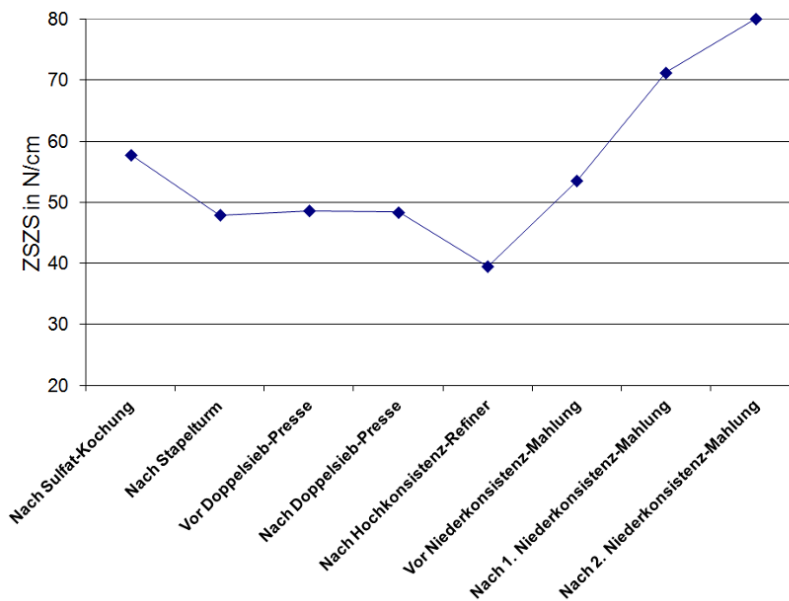


**Abbildung 2.23** Mikrokompressionen mit polarisiertem Licht vor (1) und nach (2) einer Behandlung mit Salzsäure nach ANDER ET AL. [2008].

doppelt so steif wie dünnwandige Fasern des Frühholzes. Bei einer Ausbeute von 43 % beispielsweise führt ein Anstieg des Mahlgrades von 20 auf 55 zu doppelt so flexiblen Frühholzfasern. Bei Späthholzfasern wurde ein fünffacher Anstieg der Flexibilität beobachtet. Bei einer Ausbeute von 83 % konnten diese Effekte nicht mehr festgestellt werden. Weiters zeigten HATTULA AND NIEMI [1988] und ECKHART [2009], dass in Abhängigkeit von der Ausbeute, flexible Frühholzfasern zu einem wesentlichen Anstieg der Blattichte führen. Bei einer Ausbeute von mehr als 51 % stieg zudem die Zugfestigkeit mit steigender Flexibilität an. Bei einer Ausbeute von rund 43 % sank die Festigkeit mit zunehmender Flexibilität wieder ab. Dieser Effekt wurde auf eine geringere Faserfestigkeit oder eine geringere Oberflächenladung zurückgeführt.

Die Einzelfaserfestigkeit hat einen wesentlichen Einfluß auf die Papierfestigkeit. Diese kann mittels direkter und indirekter Methoden bestimmt werden. Bei der *direkten Messung der Faserfestigkeit* werden einzelne ausgewählte Fasern in einem dafür konzipierten Zugprüfer geprüft. Dadurch kann der Einfluss der Fasermorphologie wie beispielsweise von Mikrokompressionen, Tüpfel und dergleichen direkt gemessen werden (PAGE ET AL. [1972], HARTLER AND NYREN [1968], SCHNIEWIND [1966], MOTT ET AL. [2001]). Die Methoden zur *indirekten Messung der Faserfestigkeit* wie die Nullreißlänge nach ISO-15361 [2000] hingegen erlauben zwar keine eindeutige Aussage zu einzelnen lokalen Faserdefekten, sie können jedoch als Parameter zur Unterscheidung von Rohstoffen und Einfluß der Faserstoffaufbereitung herangezogen werden. Die Methode der Nullreißlänge (*wet Zero Span Tensile Strength, ZSTS*) und deren Probleme wurden in LEITNER ET AL. [2014] beschrieben. Eine wesentliche Voraussetzung zur Interpretation der Nullreißlänge in Bezug auf die Einzelfaserfestigkeit ist eine Interpolation der Zugfestigkeiten verschiedener Einspannlängen auf eine theoretische Einspannlänge von Null. Fehlt dies, so besteht die Gefahr, dass man den Einfluss lokaler Faserdefekte mitmisst. Abbildung 2.24 veranschaulicht den Verlauf der Faser-





**Abbildung 2.24** Verlauf der Nullreißlänge (ZSTS) in der Faserlinie und der Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine.

festigkeit in den einzelnen Prozeßschritten der Faserlinie und der Stoffaufbereitung einer Sackpapiermaschine. Während die Lagerung der Fasern im Stapelturm sowie die Hochkonsistenz-Mahlung die Nullreißlänge verringern, wird diese durch die Latenz der Faser im Vorratsbehälter vor der Niederkonsistenz-Mahlung und durch weitere Mahlung an sich signifikant erhöht. Diese Effekte werden maßgeblich von der Faserkräuselung und anderen ähnlichen Faserdefekten beeinflusst (SETH [2006], LEITNER ET AL. [2014]). Die Faserlänge und Faser-Faser-Bindungen spielen eine eher untergeordnete Rolle (SETH [2001B]). Um den störenden Einfluss der Faserdeformationen auf die eigentliche Faserfestigkeit zu minimieren, schlugen MOHLIN ET AL. [1996] vor, die reversiblen Schädigungen der Fasern durch eine vorgehende sanfte PFI-Mahlung zu eliminieren. Erst dann kann das Maß der irreversiblen Faserschädigung in Folge des Koch- und Bleichprozesses aussagekräftig beurteilt werden.

Die Gesamt- und Oberflächenladung von Fasern sind im Hinblick auf die Faserquellung (LINDSTRÖM [1980]) und den Ladungshaushalt im Wet-End einer Papiermaschine (BHARDWAJ ET AL. [2004]) außerordentlich wichtig. BANAVATH ET AL. [2011] beschrieben und verglichen unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Faserladung.

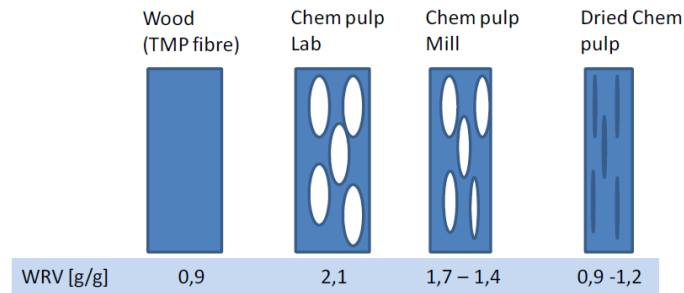
Die negative Ladung der Fasern kommt vorwiegend von schwach sauren Gruppen, welche unter neutralen oder alkalischen Bedingungen dissoziieren. Die Gesamtladung der Naturfasern ist vorwiegend auf den Kochprozess zurückzuführen, und wird maßgeblich vom Gehalt an oxidiertem Lignin (EKLUND AND T. LINDSTRÖM

[1991]), dem Gehalt an phenolischen und katecholischen Gruppen (SjöSTRÖM [1989]) und dem Gehalt an Hemizellulosen (BUCHERT ET AL. [1995]) bestimmt. So zeigten BHARDWAJ ET AL. [2006], daß bei Radiata Pine (*pinus radiata*) mit steigender Kappa-Zahl die Gesamtladung ansteigt und die Oberflächenladung unverändert bleibt. Die Oberflächenladung der Fasern hängt unter anderem von der Mahlung (BANAVATH ET AL. [2011], LYYTIKÄINEN ET AL. [2010]), der chemischen Zusammensetzung des Feinstoffes (LIIMATAINEN ET AL. [2009], KANGAS AND KLEEN [2004], SUNDBERG ET AL. [2003]) und der Porosität der Faseroberfläche (HUBBE ET AL. [2007]) ab. BANAVATH ET AL. [2011] stellten einen signifikant positiven Zusammenhang zwischen der Fibrillierung, ausgedrückt als die spezifische Oberfläche je Gramm, und der Oberflächenladung fest.

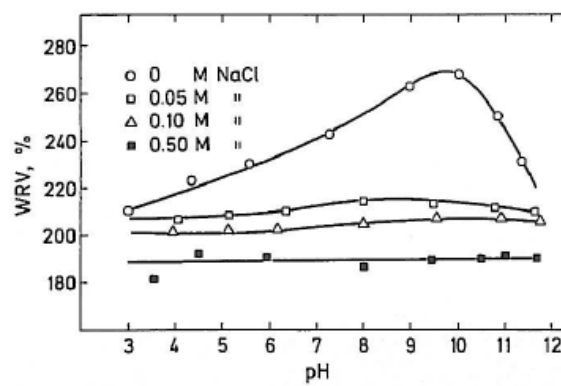
Die Faserquellung ist ein Maß für Dimensionsänderung der Faser unter verschiedenen Prozess- und Umgebungsbedingungen. Die Menge an gebundenen Wassers wird in der Trocknung schrittweise reduziert und führt durch den starken Schrumpfung der Fasern Querrichtung zur Querdehnung von Papier. GANSER ET AL. [2014] entdeckten, dass die mittels Nanointendation ermittelte Elastizität der Faseroberfläche im ungetrockneten Zustand um ein Vielfaches geringer ist als im getrockneten Zustand. Diese steigt mit abnehmender Ausgleichsfeuchte bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten ebenfalls stark an. Zur Beurteilung des gebundenen Wassers eines Zellstofferprobe vor der Trocknung werden in der Literatur großteils drei Methoden dafür herangezogen: (a) eine kalorimetrische Methode (Differential Scanning Calorimetry, DSC) nach LAINE ET AL. [2002], (b) der Fasersättigungspunkt (FSP) nach STONE AND SCALLAN [1967] und (c) das Wasserrückhaltevermögen (WRV) nach SCAN-622002 [2000]. Letztere Methode wird im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Diese beschreibt die Masse Wasser pro Masse Faser, die eine Probe nach einer standardisierten Entwässerung in einer Zentrifuge zurückhalten kann. Nach SALMÉN AND BERTHOLD [1997] werden drei unterschiedliche Mechanismen beschrieben, welche das Wasserrückhaltevermögen beeinflussen:

- Physikalisch gebundenes Wasser in den Poren der Faserwand, die bereits in den Holzfaseren präsent waren oder nachträglich durch die Delignifizierung entstanden sind.
- Mit den anionischen Gruppen assoziiertes, gebundenes Wasser. Das Gegen-Ion beeinflusst die Menge an assoziiertem Wasser je geladener Gruppe.
- Wasser an Oberflächen. Die Mahlung erhöht die interne und externe Oberfläche von Zellstofffasern.

Abbildung 2.25 veranschaulicht den Einfluß der Faserbehandlung auf die Porenstruktur und das Wasserrückhaltevermögen. Eine nicht delignifizierte, mechanisch aufgeschlossene Faser aus einem TMP-Prozess quillt signifikant weniger als eine unter La-



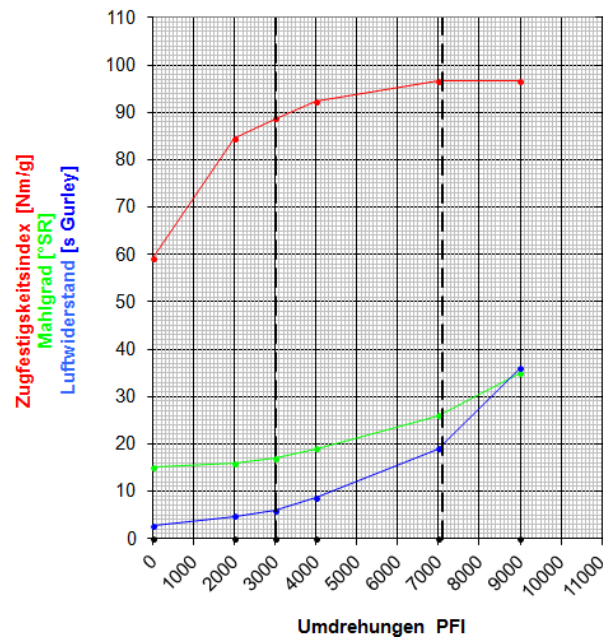
**Abbildung 2.25** Einfluß der Faserbehandlung auf das Wasserrückhaltevermögen (MOHLIN [2011A]).



**Abbildung 2.26** Einfluß des pH Wertes und verschiedener Konzentrationen eines Elektrolyten auf das Wasserrückhaltevermögen von ungebleichtem Kraftzellstoff (LINDSTRÖM [1980]).

borbedingungen chemisch aufgeschlossene unbehandelte Faser. Ein Teil der Poren einer Faser kollabieren durch die industrielle Faserbehandlung im Koch- und Bleichprozess, wodurch das Wasserrückhaltevermögen wieder reduziert wird. Eine Trocknung der Faser führt zu einem teilweise reversiblen Kollaps der Poren, und somit zu einer signifikanten Reduktion des Wasserrückhaltevermögens. Durch eine fibrillierende Mahlung steigt die Zugänglichkeit der Faserwand für Wasser und somit auch die Quellung.

Neben dem physikalisch gebundenen Wasser spielt das chemisch assoziierte Wasser in der Zellwand eine wesentliche Rolle. Geringe Mengen an gelösten Kationen von Natrium, Kalzium, Magnesium oder Aluminium diffundieren aus der Lösung in die Faserwand und gleichen die schwach negative Faserladung aus. Dieser Prozess führt zu einer überhöhten Konzentration an Kationen in der Faserwand, wodurch Wasser in die Faserwand nachdiffundiert, und somit die Konzentration der Kationen wiederum verdünnt wird (SCALLAN [1983]). Abbildung 2.26 jedoch zeigt, dass mit steigender Salzfracht in der Lösung auch eine beträchtliche Entquellung stattfinden kann. Mehrwertige Kationen verstärken diesen Effekt. Die sauren Gruppen sind

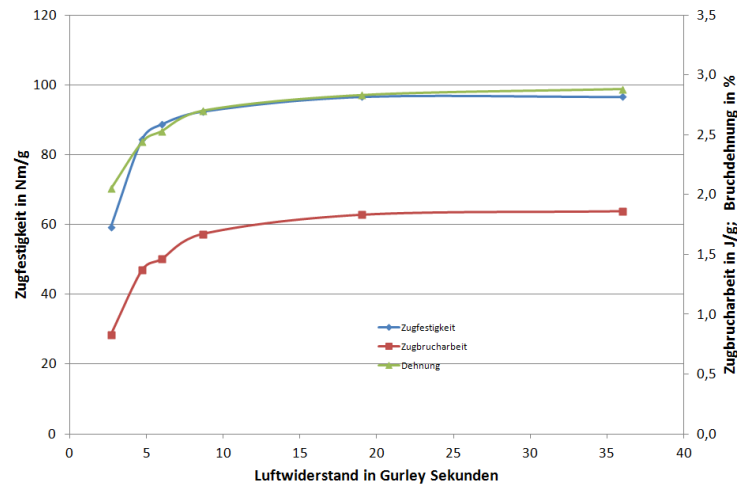


**Abbildung 2.27** Indirekte Beurteilung des Mahlergebnisses einer PFI-Mahlung anhand der Zugfestigkeit (rot), des Mahlgrades (grün) und des Luftwiderstandes. Die beiden vertikal unterbrochenen Linien deuten die Anzahl der Umdrehungen (Mahleresistenz) bei 6 und 20 Gurley Sekunden an.

bei geringem pH-Wert vollständig protoniert und der elektrostatische Anteil an der Quellung ist daher minimal. Die Faser quillt bei geringem pH Wert aufgrund der hydrophilen Komponenten, die ebenfalls mit Wasser reagieren. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer Abspaltung von  $H^+$  Ionen von phenolischen und sauren Gruppen und somit steigt auch die anionische Faserladung, die bei pH 9 ihr Maximum erreicht (siehe Abbildung 2.26). Die Faserquellung wird ebenfalls durch die Fasermatrix bestehend aus Lignin und Hemizellulosen beeinflusst (CARLSSON ET AL. [1983]). Bei geringer Delignifizierung hat der Gehalt von Lignin und Hemizellulosen einen signifikanteren Einfluß als jener des pH-Wertes und der Konzentration der Kationen. Die Matrixpolymere behindern die physikalische Dickenquellung. Bei fortschreitender Delignifizierung werden die Matrixpolymere entfernt, und somit wird die Quellung wieder weniger behindert.

### Indirekte Beurteilung des Mahlergebnisses

Die indirekte Beurteilung des Mahlergebnisses ist in der Regel firmenspezifisch unterschiedlich. Bei der Mondi Frantschach GmbH hat sich eine Beurteilung auf Basis des Luftwiderstandes als sinnvoll ergeben. Abbildung 2.27 illustriert ein Beispiel einer Zellstoffmahlung in einer PFI-Mühle. Mit ansteigenden Umdrehungen steigt die Festigkeit, der Luftwiderstand und der Mahlgrad an. Die beiden vertikal unterbroche-

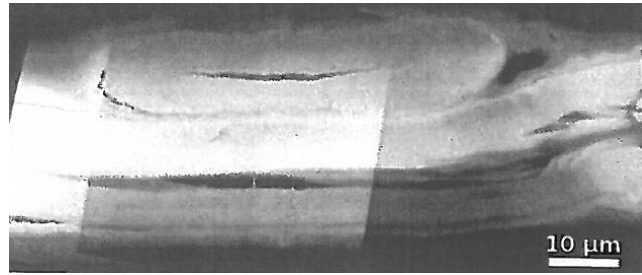


**Abbildung 2.28** Indirekte Beurteilung des Mahlergebnis einer PFI-Mahlung anhand der Zugfestigkeit (blau), der Bruchdehnung (grün) und der Zugbrucharbeit (rot) aufgetragen gegen den Luftwiderstand.

nen Linien deuten die Schnittpunkte bei 6 und 20 Gurley Sekunden an. Diese beiden Punkte dienen als Hilfestellung zur Beurteilung der Auswirkung unterschiedlicher Prozessparameter auf hochqualitative hochporöse Sackkraftpapiere (6 Sekunden), sowie auf Sackkraft- und Kraftpapiere mit geringerer Qualität (20 Sekunden). Für die Beurteilung industriell gemahlener Zellstoffe eignet sich die Darstellung der technologischen Werte wie der Zugfestigkeit, Zugbrucharbeit oder der Bruchdehnung gegen die spezifische Mahlarbeit in kWh/t oder auch gegen den Luftwiderstand (siehe Abbildung 2.28).

## 2.6 Grundlegende papierphysikalische Eigenschaften

JAYME [1958] fasste die grundlegenden Einflüsse der Fasermorphologie (z.B. die Faserlänge, die Faserwanddicke, Faserdeformationen und der Feinstoffgehalt), der chemischen Fasereigenschaften (z.B. der mittlere Polymerisationsgrad der Zellwandbestandteile, der Gehalt an Zellulose, Hemizellulosen und Lignin), der topochemischen Eigenschaften (z.B. der Gehalt an Hemizellulosen in der äußersten Faserwand) und die physikalisch-chemischen Fasereigenschaften (z.B. die Faserquellung) auf die physikalischen Papiereigenschaften zusammen. Im folgenden Abschnitt wird auf die Bedeutung einzelner, grundlegender Einflussgrößen auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit sowie auf die Formation, Porosität und die Dichte von Papier eingegangen. Viele dieser Größen können nicht unabhängig voneinander verändert werden.



**Abbildung 2.29** Zusammengesetztes AFM Topographie Bild einer Faser-Faser-Bindung im Querschnitt nach SCHMIED ET AL. [2013].

### 2.6.1 Zugfestigkeit

Die Zugfestigkeit von Papier hängt neben der Festigkeit der Einzelfaser vor allem von der Anzahl, der Fläche und der Festigkeit der Faser-Faser-Bindungen ab. In weiterer Folge spielen lokale Effekte wie beispielsweise die lokale Massenverteilung (d.h. Formation, SETH [2006]) oder eine lokale Kreppung in einer Clupak-Anlage (IHRMAN AND OHRN [1966]) eine wesentliche Rolle.

Die Summe der Faser-Faser-Bindungsflächen von Papier einer bestimmten Grammatatur hängt von der Coarseness, der Flexibilität und der effektiven Länge der Fasern ab. Ein Papier mit  $80 \text{ g/m}^2$  bestehend aus reinen Frühholzfäsern mit einer Coarseness von  $0,16 \text{ mg/m}$  ist rechnerisch aus rund 18 Faser-Schichten aufgebaut, an deren Grenzflächen Faser-Faser-Bindungen die Papierfestigkeit ausbilden. Bestünde dasselbe Papier aus reinen Spätholzfäsern mit einer Coarseness von  $0,31 \text{ mg/m}$ , so würde die Anzahl der Schichten auf rund 8 Faser-Schichten sinken. Abhängig von der Kocherausbeute und dem Mahlgrad sind dünnwandige Frühholzfäsern auch bis zu doppelt so flexibel als dickwandige Spätholzfäsern, woraus sich ihr enormer Einfluß auf die Papierfestigkeit erklären lässt (HATTULA AND NIEMI [1988]). In der Hochkonsistenz-Mahlung steigt zwar die Faserflexibilität (CHALANDOWSKY AND LAPTEW [1972]) an, jedoch auch der Grad der Faserdeformationen (PAGE ET AL. [1984]), welche zu einer signifikanten Reduktion der Zugfestigkeit führen (MOHLIN ET AL. [1996]). Wie später in diesem Abschnitt noch beschrieben wird, führen geknickte Fasern ähnlich wie eine schlechte Formation zu lokalen Spannungsspitzen im Papier, wodurch Faser-Faser-Bindungen nacheinander gelöst werden und somit eine geringere Zugfestigkeit erreicht wird. Nach SETH [2006] weisen zudem gestreckte Fasern im Vergleich zu geknickten, gekräuselten oder axial gestauchten Fasern eine höhere effektive Faserlänge auf, die in weiterer Folge zu einer geringeren Anzahl an Faser-Faser-Bindungen (projizierte Bindungsfläche, dargestellt als Lichtstreuungskoeffizient) führt. Vergleicht man die beiden Zellstoffe bei einem Lichtstreuungskoeffizienten von  $210 \text{ cm}^2/\text{g}$ , so führen gestreckte Fasern zu einer um 50 % höheren Zugfestigkeit.

Neben der Anzahl der Faser-Faser-Bindungen spielt die Bindungsfläche eine wesentliche Rolle für die Zugfestigkeit. Abbildung 2.29 zeigt den mittels Rasterkraft

Mikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) aufgenommenen Querschnitt einer in Harz eingebetteten Faser-Faser-Bindung. Das Lumen der Faser im Querschnitt ist beinahe gänzlich kollabiert. Der Grad des Faserkollaps hängt vom Rohstoff und von der Faserstoffaufbereitung ab. KRITZINGER ET AL. [2010] stellten ebenfalls fest, daß 80 % der Fasern eines unter industriellen Bedingungen hergestellten ungebleichten Kraftpapiers kein Lumen mehr aufweisen. Neben dem Einfluss des Faserkollaps auf die Bindungsfläche haben externe Fibrillen, die beispielsweise durch die Niederkonsistenz-Mahlung entstehen (siehe Abbildung 2.21 in Abschnitt 2.5.2), einen wesentlichen Beitrag zur Faser-Faser-Bindung (SCHMIED ET AL. [2013]). In diesem Zusammenhang beschrieb SETH [2003] den Einfluß von Feinstoff auf die Blattstruktur und die Zugfestigkeit von Papier. Primärer Feinstoff, der großteils aus Faserbruchstücken, Parenchym- oder Gefäßzellen besteht, unterscheidet sich in der Wirkungsweise von sekundärem Feinstoff, der ausschließlich delaminierten Teilen der Faserwand besteht. Eine Dosierung von 8,5 % an sekundärem chemischen Feinstoff zu gebleichtem ungemahlenen Langfaser-Sulfatzellstoff führt zu einer um 5 % höheren Dichte und einer um 48 % höheren Zugfestigkeit.

Die Bestimmung der Bindungsfläche (KAPPEL ET AL. [2008], GILLI ET AL. [2009], KAPPEL ET AL. [2009]) und vor allem der Fläche in molekularem Kontakt (HIRN ET AL. [2013]) ist für die Quantifizierung der einzelnen Bindungsmechanismen äußerst wertvoll. HIRN AND SCHENNACH [2014] untersuchten die Bindungsenergie von Fasern aus dem Sulfatprozess und verglichen diese mit den Berechnungen der einzelnen Bindungsmechanismen. Bei einer Energiedissipation von  $1 \times 10^{-13}$  bis  $1 \times 10^{-12}$  kJ/Bindung (SCHMIED ET AL. [2013]) und einer mittleren Bindungsfläche in molekularem Kontakt von  $1130 \mu\text{m}^2$  errechnet sich eine gemessene Bindungsenergie von  $8,9 \times 10^{-17}$  bis  $8,9 \times 10^{-16}$  kJ/ $\mu\text{m}^2$ . Mit Ausnahme der Kapillarkräfte sind Schwankungsbreiten aller anderen Bindungskräfte wie beispielsweise die Coulomb-Wechselwirkungen, die van der Waals Bindungen, die Wasserstoffbrückenbindungen und die mechanische Verhakung im Bereich der gemessenen Bindungsenergie. Die Coulomb- und van der Waals Kräfte besitzen mit Abstand die größte Bindungskraft. Die Wirkungsweisen der molekularen Bindungen werden durch die Interdiffusion - sprich die Migration von gequollenen Polymeren zweier Oberflächen in die jeweilig andere Oberfläche - noch verstärkt. HIRN AND SCHENNACH [2014] merkten weiters an, daß die van der Waals Kräfte zwar im Vergleich zu Coulomb-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen weit aus schwächer sind, jedoch durch die höhere Anzahl an Bindungen einen großen Einfluß in der Faser-Faser-Bindung haben.

Die Festigkeit von Papier hängt auch von lokalen Effekten wie beispielsweise der Masseverteilung der Fasern (d.h. Formation siehe Kapitel 2.6.4) oder einer Mikrokreppung der Blattstruktur wie sie durch den Clupak-Prozess entsteht (Abbildung 2.34 in Kapitel 2.6.3) ab. In einem Fasernetzwerk mit gestreckten Fasern ohne jegliche Deformationen oder mit perfekter Formation werden im Zugversuch die Kräfte auf

alle Faser-Faser-Bindungen gleichermaßen verteilt. Ist dies jedoch nicht der Fall, werden lokal schwache Bereiche der Blattstruktur stärker belastet als festere Bereiche, die ungleich weniger beansprucht werden. Die dadurch entstehenden lokalen Spannungskonzentrationen führen zu einem vorzeitigen Bruch des Papiers (SETH [2006]). Diese Spannungskonzentrationen können beispielsweise durch die Verschlechterung der Formation in Folge der Dosierung von kationischen Trockenfestmitteln entstehen. So können diese zwar die Faser-Faser-Bindung verstärken, jedoch haben sie keinen positiven Beitrag zur lokalen Spannungsverteilung im Papier.

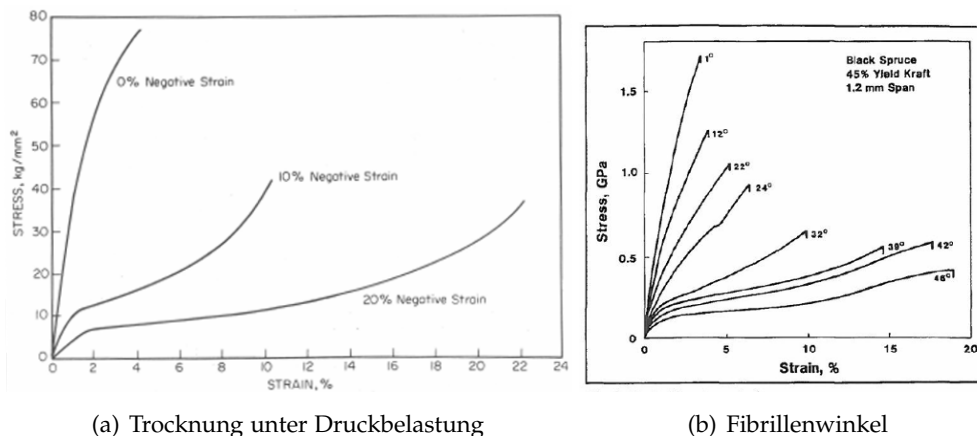
### 2.6.2 Bruchdehnung

Neben der Zugfestigkeit und der Luftdurchlässigkeit ist die Bruchdehnung eine für Sackkraftpapier wesentliche Materialeigenschaft. Die Bruchdehnung beeinflusst im Wesentlichen die Zugbrucharbeit (siehe Kapitel 2.6.3), die Bruchzähigkeit (SETH AND PAGE [1975], SETH [1996]), die Berstfestigkeit (BOHMER [1962]) und den Weiterreißwiderstand (SILVY [1971]). Die Dehnfähigkeit von Papier hängt hauptsächlich vom Dehnungspotential der Fasern und vom Grad der Faserbindung ab (SETH [2004]).

Die Dehnung von Papier ist sehr eng mit der Faser-Faser-Bindung verknüpft. Mit steigender Bindungsstärke, unabhängig ob diese durch Mahlung, chemische Hilfsmittel oder Verdichtung in der Pressenpartie erreicht wird, wird das Dehnungspotential der Fasern besser genutzt. Nach SETH [2004] ist dieser Effekt ebenfalls unabhängig vom eingesetzten Rohstoff, sprich chemischen, mechanischen oder rezyklierten Stoff. Das Dehnungspotential der Fasern unterschiedlicher Stoffproben kann anhand von Laborblättern bei gleicher Zugfestigkeit ermittelt werden.

Das Dehnungspotential der Fasern hängt vom Mikrofibrillenwinkel und den Faserdeformationen ab. Eingebettet in eine Matrix aus Lignin und Hemizellulosen sind Zellulose-Mikrofibrillen je nach Zellwandschicht unterschiedlich zur Faserachse ausgerichtet. Der Fibrillenwinkel in der für die Holzfasern dominanten S<sub>2</sub>-Schicht beeinflusst das Kraft-Dehnungs-Verhalten derselbigen (Abbildung 2.30). Ein hoher Fibrillenwinkel führt zu einer geringeren Steifigkeit und Festigkeit der Fasern und zu einem höheren Dehnungspotential der Fasern. SETH [2004] erklärt diesen Effekt mit dem steigenden Einfluß der Scherkräfte bei einem hohen Winkel und stellte fest, daß bei ungebleichtem ungemahlenen Nadelholz-Sulfatzellstoff ein Zusammenhang zwischen dem Fibrillenwinkel und der Bruchdehnung besteht. GURNAGUL ET AL. [1990] berichteten ebenfalls für ungebleichten PFI-gemahlenen Laubholz-Sulfatzellstoff, daß mit zunehmendem Fibrillenwinkel die Bruchdehnung zunimmt. Aus diesem Grund wird aufgrund des höheren Fibrillenwinkels von Kiefer im Vergleich zur Fichte (LICHTENEGGER ET AL. [1999]) unter industriellen Bedingungen auch ein bestimmter Anteil an Kiefer eingesetzt.





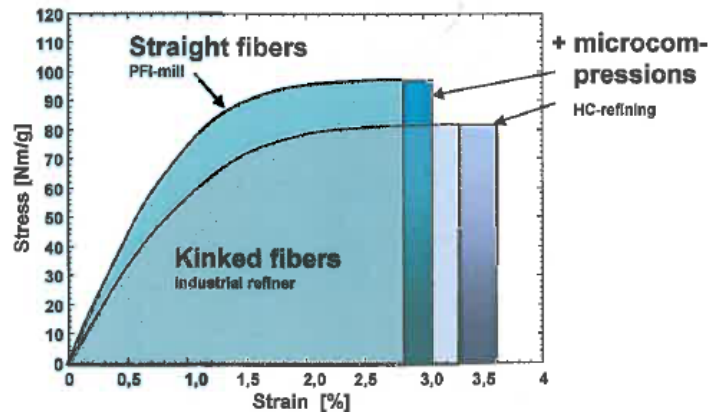
(a) Trocknung unter Druckbelastung

(b) Fibrillenwinkel

**Abbildung 2.30** Kraft-Dehnungs-Kurven von Einzelfasern mit Faserdeformationen in Folge der Trocknung unter Druckbelastung (links, DUMBLETON [1972]) und unterschiedlichen Fibrillenwinkeln (rechts, PAGE AND EL-HOSSEINY [1983]).

Abbildung 2.30 zeigt den Einfluß axialer Faserstauchungen, hervorgerufen durch die Trocknung von Einzelfasern unter Druckbelastung, auf die Fasereigenschaften. Die axiale Kompression verkürzt die Länge der Fasern (DUMBLETON [1972], PAGE ET AL. [1985], PAGE [1966]). Die scheinbare Verkürzung der Faserlänge führt zu einer höheren Bruchdehnung, sprich die Stauchungszonen der Faser werden ausgezogen. Bei axialen Faserstauchungen, auch Mikrokompressionen genannt, wird in der Stauchungszone der Mikrofibrillenwinkel verändert und dadurch die Faser geschwächt. Eine derartige Schwächung der Faser findet man auch bei geknickten Fasern. Faserdeformationen wie die Faserkräuselung und Knicke führen ebenfalls zu einer scheinbaren Verkürzung der Faserlänge und zu einer höheren Bruchdehnung. MOHLIN ET AL. [1996] stellten fest, dass bei ungebleichtem sowie gebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff ein einheitlicher Zusammenhang zwischen dem Grad der Faserdeformationen und der Bruchdehnung besteht. Abbildung 2.31 stellt schematisch den Einfluß der Faserknicke und der axialen Faserstauchungen auf die Papiereigenschaften dar. Die Steifigkeit und die Zugfestigkeit von Papier ist direkt abhängig von den Faserdeformation (PAGE ET AL. [1985]).

DUMBLETON [1972] stellte fest, dass die Dehnfähigkeit von Einzelfasern eng mit den axialen Faserstauchungen korreliert, die wiederum in Folge der Trocknung, durch eine mechanische Kreppung der Blattstruktur oder durch die Zellstoffmahlung entstehen können. Bei der Trocknung von Papier findet man an jenen Bereichen der Faser Stauchungszonen, wo diese mit einer anderen Faser eine Bindung eingegangen ist. Diese Tatsache lässt sich wie folgt erklären: zu Beginn der Trocknung wird freies und an der Faseroberfläche gebundenes Wasser entfernt und die Faser-Faser-Bindung beginnt sich auszubilden. Mit fortschreitender Trocknung verdunstet auch Wasser aus der Faserwand, und die Faser beginnt anisotrop zu schrumpfen. Durch die An-

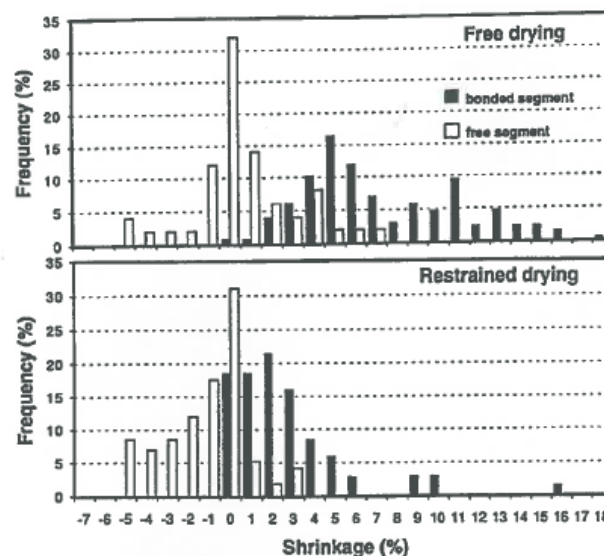


**Abbildung 2.31** Kraft-Dehnungs-Kurven gemahlener Zellstofffasern. Einfluss der axialen Stauchung und Kräuselung der Fasern auf die Festigkeit, Steifigkeit und Bruchdehnung von Papier (MOHLIN [2002]).

ordnung der Fibrillen der Zellwand schrumpft die Faser in Querrichtung mehr als in Längsrichtung. Bei lignifizierten Holzfasern liegt das Verhältnis des Schrumpfes zwischen Längs- und Querrichtung bei 1:20-30, wodurch die Faserorientierung im Papier einen wesentlichen Einfluss auf den Schrumpf in Querrichtung hat (FELLERS AND LASON [202]). In den Kreuzungspunkten der Faser entstehen dadurch axiale Faserstauchungen, die die Länge der Faser verkürzen und den Schrumpf der Papierbahn während der Trocknung erklären (NANKO AND WU [1995]). Der Grad der axialen Faserstauchungen hängt somit stark davon ab, wie sehr man den Schrumpf behindert. Ein hoher Schrumpf bedeutet daher einen großen Grad an Faserstauchungen und eine hohe Bruchdehnung, aber auch eine geringere Zugsteifigkeit (SETH [2004]). Der unbehinderte Schrumpf einer Papierbahn ist abhängig vom Trockengehalt und dem Zügen zwischen den Trockengruppen (SCOTT-KERR [1997]) entlang der Papiermaschine. Während die Papierbahn bis zu einem Trockengehalt von 55 % nur wenig schrumpft, beginnt der Schrumpf im Bereich bei 55 - 80 % zu steigen (HTUN AND DE-RUVO [1983]) und nimmt bis zum Endtrockengehalt von Sackkraftpapier bei 93 % stetig zu (?). Die Schrumpfkraften nehmen mit steigendem Mahlgrad, Feinstoffgehalt und Linienlast in der Pressenpartie zu.

NANKO AND WU [1995] untersuchten die dem Papierschrumpf zugrunde liegenden Mechanismen mittels einer speziellen *Confocal Laser Scanning Microscope Technology*, die ihnen erlaubte, Dimensions- und Längenänderungen der Fasern während der Trocknung eines Fasernetzwerkes zu beobachten. Entgegen der Theorie von PAGE AND TYDEMAN [1962], die besagt, dass der Papierschrumpf nur so groß wie der Schrumpf der Faser sein kann, haben NANKO AND WU [1995] herausgefunden, dass Fasern um 30 - 80 % mehr schrumpfen als das gesamte Fasernetzwerk. Abbildung 2.32 beschreibt die Verteilung des Schrumpfes einer Papierbahn. Im Fall einer freien Schrumpfung schrumpften die Fasern größtenteils im Bereich der Faser-Faser-Bindung und nur we-

nig in den Segmenten zwischen den Faserkreuzungspunkten. Eine gekräuselte oder geknickte Faser behält dadurch größtenteils ihre Form und trägt dadurch auch zur Dehnfähigkeit von Papier bei. Behindert man den Schrumpfungsvorgang beispielsweise durch die Trocknung am Yankee-Zylinder so entstehen kleinere Schrumpfungszonen und die Segmente zwischen den Bindungen werden zudem gestreckt.



**Abbildung 2.32** Verteilung des Schrumpfes von gebundenen und freien Fasersegmenten während der freien und behinderten Trocknung. (NANKO AND WU [1995]).

Der lokale Schrumpfung des Fasernetzwerkes hängt neben der axialen Kompressibilität, dem Mahlungs- und Quellungsstatus der Fasern (SETH [2004]) auch von der Faserwandstärke ab. Die axiale Kompressibilität ist eng mit der Flexibilität, dem Quellungsstatus und dem Ligningehalt der Faser verbunden. Durch die homogene Faserbehandlung in der Hochkonsistenz-Mahlung (CHALANDOWSKY AND LAPTEW [1972]) steigt die Faserflexibilität, und somit sinkt der Widerstand der Faser gegen die axialen Faserstauchungen im Bereich der Faser-Faser-Bindung. Der Grad der Faserdelignifizierung spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle für die Kompressibilität der Fasern (SETH [2004]). Die Kappa-Zahl von Sackkraftpapier liegt in der Regel im Bereich von 35 bis 55. Die Flexibilität der Faser sinkt mit steigendem Ligningehalt (HATTULA AND NIEMI [1988]), wodurch auch der spezifische Energiebedarf zur Flexibilisierung der Fasern und somit zur Erreichung einer bestimmten Bruchdehnung von Papier signifikant ansteigt (RÜF [1984]).

Durch die größere Bindungsfläche in Folge der Mahlung führen gequollene Fasern und vor allem gequollener Feinstoff zu einem höheren Schrumpfung als entquollene Fasern (HTUN AND DE-RUVO [1978]). Eine große Faser-Faser-Bindungsfläche alleine führt jedoch nicht zwangsweise zu einem hohen Papierschumpfung. Dünnwandige Frühholz-Fasern sind im Vergleich zu dickwandigen Spätholz-Fasern deutlich

flexibler (HATTULA AND NIEMI [1988]), und durch ihr geringeres spezifisches Gewicht erzielt man deutlich mehr Bindungsflächen im Papier.

Unter industriellen Bedingungen wird ein möglichst hoher Schrumpfung und somit eine möglichst hohe Querdehnung durch einen geringen Zug in Maschinenrichtung zwischen den einzelnen Gruppen der Trockenzylinder erreicht. Durch den geringeren Widerstand in Querrichtung schrumpft die Bahn in diese Richtung am meisten. SETTERHOLM AND KUENZI [1970] und HTUN AND FELLERS [1982] stellten fest, dass mit steigender Faserorientierung in Maschinenrichtung die Festigkeit und Steifigkeit in Maschinenrichtung ansteigen und in Querrichtung absinken. Die Bruchdehnung in Querrichtung steigt jedoch mit steigender Faserorientierung linear an. Durch die unterschiedlichen Schrumpfungshinderungen zwischen dem Rand und der Mitte einer Papierbahn führt eine starke Faserorientierung bei breiten Papiermaschinen zu einem stark ausgeprägten Querdehnungs- und somit auch Steifigkeitsprofil. Der größte Festigkeitsverlust bzw. die höchste Bruchdehnung in Querrichtung wurde bei der größten Orientierung beobachtet.

### 2.6.3 Zugbrucharbeit und Völligkeitsfaktor

Die Zugbrucharbeit (ZBA) entspricht der Fläche unter der Kraft-Dehnungs-Kurve, siehe Formel 2.10.

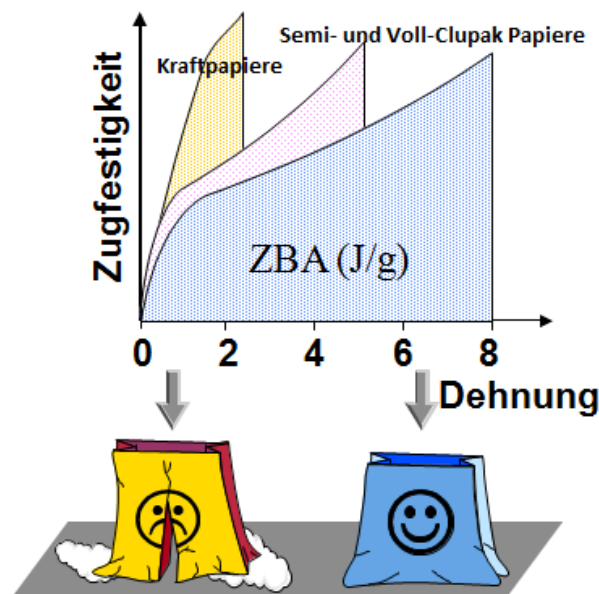
$$\text{Zugbrucharbeit [J/g]} = \int_0^l ZF d\varepsilon \quad (2.10)$$

Neben der Zugfestigkeit (ZF) und der Bruchdehnung ( $\varepsilon$ ) ist die Kurvenform im elastischen Bereich, sprich die Zugsteifigkeit, und im plastischen Bereich von großer Bedeutung. Der Völligkeitsfaktor (VF) wird maßgeblich von der Zugsteifigkeit beeinflusst und dient als eine grobe Beschreibung der Festigkeits-Dehnungs-Kurve.

$$\text{Völligkeitsfaktor [\%]} = \frac{ZBA \cdot 10000}{ZFI \cdot FbM \cdot \varepsilon} \quad (2.11)$$

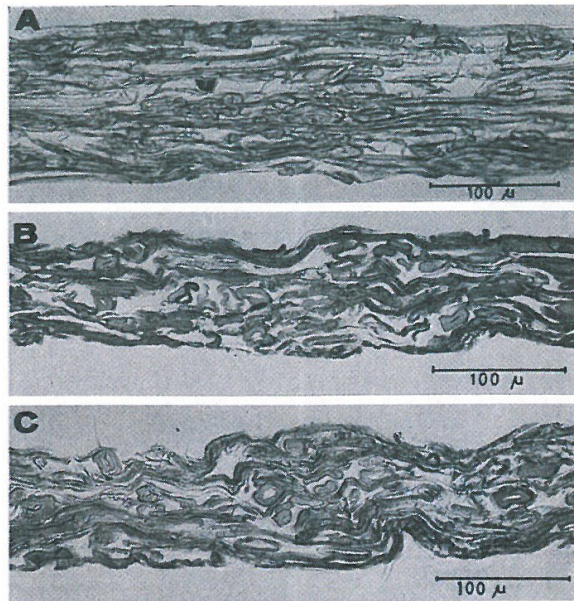
In Formel 2.11 entspricht die Variable ZFI dem Zugfestigkeitsindex in Nm/g und die FbM der flächenbezogenen Masse in  $g/m^2$ .

Ein Völligkeitsfaktor von beispielsweise 50 % bedeutet, daß die Zugbrucharbeit, als Fläche unter der Festigkeits-Dehnungs-Kurve, 50 % der maximal möglichen Fläche aus dem Produkt von Festigkeit und Dehnung aufweist. Abbildung 2.33 verdeutlicht den unterschiedlichen Verlauf der Kraft-Dehnungs-Kurven von Kraft- und Sackkraftpapier. Herkömmliche Kraftpapiere ohne eine Kreppung in Maschinenrichtung weisen bei einer geringen Dehnung in Maschinenrichtung von rund 3 % eine hohe Steifigkeit und einen hohen Völligkeitsfaktor auf. Durch die Kreppung in Längsrichtung (siehe Abbildung 2.34) entstehen lokale Zonen, in denen die Papierstruktur gestört ist. Die Intensität der Kreppung in einer Clupak-Anlage wird durch die Kompaktierung des Gummituches oder durch den Trockengehalt beeinflusst und ist entscheidend



**Abbildung 2.33** Vergleich der Zugbrucharbeit von unterschiedlichen Papierqualitäten. Kraftpapiere ohne Clupak mit geringer Dehnfähigkeit eignen sich nicht und Semiclupak- und Vollclupak-Papiere eignen sich gut für Industriesäcke. Die Abbildung wurde von Mondi Frantschach zu Verfügung gestellt.

für die Zugsteifigkeit des Papiers (LAHTI ET AL. [2014]). SHALLHORN AND GURNAGUL [2010] entwickelten auf Basis von ausschließlich Hochkonsistenz-gemahlene unbleichtem Langfaser-Sulfatzellstoffen ein semi-empirisches Modell zur Vorhersage der Zugbrucharbeit. Die Zugbrucharbeit ist eine Funktion der Faserquellung (Wasser-rückhaltevermögen), der Faserdeformationen (Faserkräuselung) und der Faserlänge. Eine höhere Faserquellung und Faserlänge resultiert in einem besser gebundenen Fasernetzwerk und dadurch in einer höheren Festigkeit. Durch den positiven Einfluß der Faserkräuselung auf die Dehnung und den negativen Einfluß auf die Festigkeit gibt es in Bezug auf die Zugbrucharbeit ein optimales Maß an Faserdeformationen. Im Hinblick auf die Zugsteifigkeit sind die Länge und Steifigkeit der Fasern, die Art der Faserdeformationen und die Intensität der Faserbindungen im Netzwerk ausschlaggebend (PAGE ET AL. [1979], PAGE AND SETH [1980B], PAGE AND SETH [1980A]). Die Zugsteifigkeit eines Netzwerkes bestehend aus gestreckten, gut gebundenen Fasern beträgt ein Drittel der mittleren Zugsteifigkeit der Einzelfasern. Weil die Anzahl der Faser-Faser-Bindungen von der effektiv zu Verfügung stehenden Faserlänge - sprich der projizierten Länge einer gekräuselten Faser - abhängt, sinkt die Zugsteifigkeit bei geringerer Faserlänge durch den schwächer ausgebildeten Spannungstransfer zwischen den Fasern ab. Der Spannungstransfer wird ebenfalls durch die Häufigkeit und Form der Faserdeformationen und deren Einfluß auf die Fasersteifigkeit bestimmt.



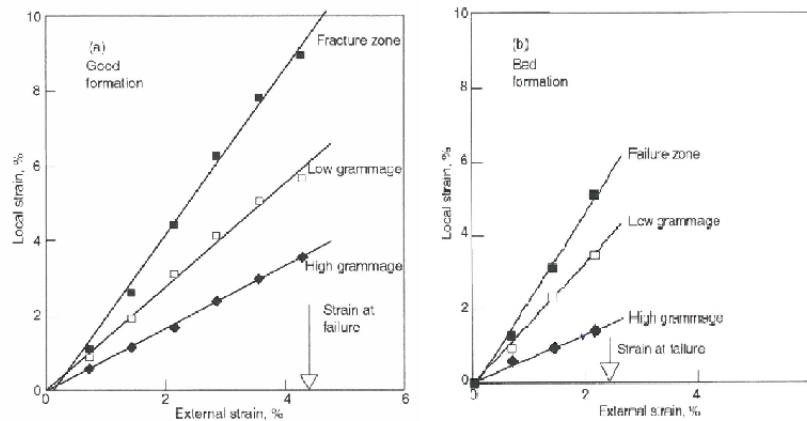
**Abbildung 2.34** Kraftpapier ohne - (A), mit leichter - (B) und mit intensiver Längskreppung (C) (IHRMAN AND OHRN [1966]).

Abbildung 2.31 in Kapitel 2.6.2 veranschaulicht den Einfluß der Faserknicke auf die Zugsteifigkeit. Analog zur Störung der Struktur durch den Clupak-Prozess (siehe Abbildung 2.34) wirken vor allem geknickte Fasern im elastischen Bereich wie virtuelle Faserenden, die keine Spannung an umliegende Fasern weitergeben können. Faserdeformationen, bei denen die Faserachse nicht oder nur marginal abweicht, also leichte Kräuselung, Dislokationen oder Mikrokompressionen, verzögern nur den Spannungstransfer. Dies trifft besonders auf durch die Mahlung und Nasspressung gut gebundene und frei geschrumpfte Papiere zu. Bei einer vergleichbaren spezifischen Lichtstreuung von  $200 \text{ cm}^2/\text{g}$  führt eine freie Trocknung von ungebleichtem ungetrockneten Fichten-Sulfatzellstoff zu einer um rund 40 % geringeren Zugsteifigkeit als bei einer Trocknung ohne Schrumpf (PAGE AND SETH [1980A]). Die Intensität der Faser-Faser-Bindungen im Blatt beeinflußt ebenfalls den Spannungstransfer zwischen den Fasern und somit die Zugsteifigkeit (PAGE ET AL. [1979]). In diesem Zusammenhang untersuchten RETULAINEN AND NIEMINEN [1996] die Mechanismen zur Dosierung von kationischer Kartoffelstärke und sekundärem Feinstoff auf die Zugsteifigkeit. Die Retention von Stärke im Wet-End einer Papiermaschine verstärkt die spezifische Bindefestigkeit und wirkt größtenteils im Bereich der plastischen Verformung von Papier. Sekundärer Feinstoff hingegen vergrößert die Bindefläche und wirkt sowohl im elastischen als auch im plastischen Bereich. Durch diese beiden unterschiedlichen Wirkungsweisen sind unter der Voraussetzung, dass die Stärke vor dem Feinstoff dosiert wird, die Effekte additiv.

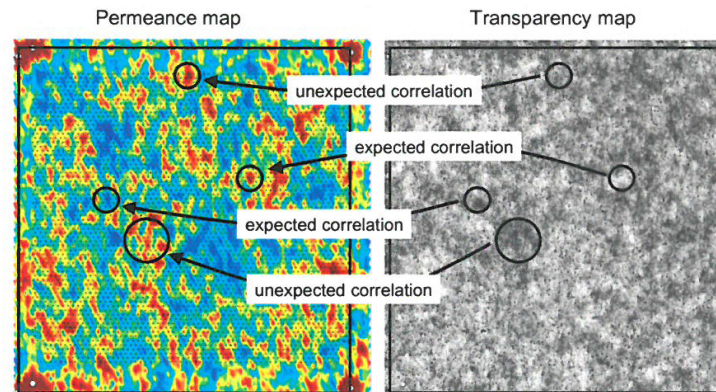
#### 2.6.4 Formation, Luftwiderstand und Dichte

Unter Formation versteht man lokale Unterschiede des Flächengewichtes eines Blattes (NISKANEN [1998]). Neben den chemischen Prozessbedingungen wie die adsorbierte Stärkemenge, und dem Formierkonzept hängt die Unregelmäßigkeit der Blattstruktur auch maßgeblich vom Rohstoff und dessen Neigung zur Flockenbildung ab. Entsprechend den Berechnungen der Crowding-Zahl nach KEREKES AND SCHELL [1992] hat die Faserlänge bei einer bestimmten Konsistenz in der Blattbildung einen quadratischen Einfluß auf die Flockung und somit auf die Formation. So führt eine Beimischung von Kurzfasern zu einem Langfaser-Zellstoff zu einer erheblichen Verbesserung der Formation. Der Luftwiderstand steigt jedoch mit zunehmender Dosiermenge überproportional über den Grenzwert von 6 Sekunden für hochporöse Sackkraftpapiere an (SCHWAIGER [2009]). Durch die Kräuselung der Langfaser in der Hochkonsistenz-Mahlung sinkt ebenfalls die projizierte Faserlänge, wodurch sich ein ähnlicher aber eher vernachlässigbarer Effekt wie durch die Beimischung von Kurzfasern erwarten lässt. Bisher unveröffentlichten Ergebnissen der Mondi Frantschach GmbH zufolge hat die Fibrillierung der Faseroberfläche in der Niederkonsistenz-Mahlung einen negativen Einfluß auf die Formation. Durch die von der Faser abstehenden Fibrillen werden dichtere Flocken gebildet, die durch die Scherkräfte im Stoffauflauf und am Sieb in nicht ausreichendem Maße zerstört werden können. Das spezifische Gewicht der Faser hat für die Flockung und die Formation zwar eine geringere Bedeutung als die Faserlänge (RAMEZANI AND NAZHAD [2004]), spielt aber in Bezug auf die Dichte und den Luftwiderstand durch die Anzahl der Fasern je Fläche eine wichtige Rolle. Bei gleichem Flächengewicht und gleicher Faserlänge führt beispielsweise eine Verdoppelung der Coarseness zu einer Reduktion der Anzahl der Fasern um die Hälfte und die Anzahl der Faserkreuzungspunkte sinkt auf ein Viertel. Dadurch entsteht ein offeneres luftdurchlässigeres Fasergefüge wie ein grobes Sieb (SETH [1990]).

Durch die hohen Ansprüche hinsichtlich der Festigkeit ist der Zusammenhang mit der Formation besonders für Sackkraftpapier von großer Bedeutung. Der schwächste Punkt in einem Teststreifen bestimmt die Zugfestigkeit des gesamten Teststreifens. Aus diesem Grund sinkt die Festigkeit mit steigender Unregelmäßigkeit der Blattstruktur (NISKANEN [1998]). Der entscheidende Faktor dabei ist nicht die bloße lokale Verteilung der Fasern im Netzwerk, sondern das lokale Verhältnis zwischen der Spannung oder Dehnung und der Festigkeit. Eine schlechte Formation führt zu mehreren Zonen mit hohen lokalen Spannungen (THORPE [1981], KORTEOJA ET AL. [1996], WONG ET AL. [1996]). Abbildung 2.35 zeigt die Unterschiede lokaler Dehnungen in Bereichen mit hohen und niedrigen Flächengewichten. Eine regelmäßige Blattstruktur führt unter einer externen Belastung zwischen den Bereichen mit einem hohen und geringen lokalen Flächengewicht zu geringeren Unterschieden in der lokalen Dehnung. Eine gleichmäßige Blattstruktur toleriert mehr Unterschiede im lokalen



**Abbildung 2.35** Lokale Dehnung versus externe Dehnung in Kopierpapier mit guter (a) und schlechter Formation (b). (KORTEOJA ET AL. [1998]).



**Abbildung 2.36** Zusammenhang zwischen der Luftdurchlässigkeit (links) und der Formation (rechts) von Sackkraftpapier. Beispiele einer erwarteten und unerwarteten Korrelation zwischen Formation und Luftdurchlässigkeit (VOMHOFF AND BOUVENG [2008]).

Dehnungsverhalten als eine ungleichmäßige Blattstruktur (NISKANEN [1998]).

VOMHOFF AND BOUVENG [2008] untersuchten anhand von kommerziell erhältlichen Sackkraftpapieren den Zusammenhang zwischen der Formation und dem Luftwiderstand. Dabei wurde ein spezielles automatisiertes Verfahren zur Bestimmung der lokalen Porosität verwendet, welches mit einer individuellen Messfläche von rund  $3 \text{ mm}^2$  auf einer Gesamtfläche von  $40 \text{ cm}^2$  mit rund 6000 Einzelmessungen eine Korrelation mit der Formation ermöglicht. Abbildung 2.36 zeigt den Zusammenhang zwischen der Porosität und der optischen Formation von Sackkraftpapier. Rot hinterlegte Bereiche sind Zonen hoher und blau hinterlegte Bereiche sind Zonen geringer Luftdurchlässigkeit. In den Bereichen hoher optischer Transparenz - sprich



geringer lokaler Masse hell im Bild - würde man eine hohe Porosität erwarten. Die Erkenntnisse aus Abbildung 2.36 legen nahe, daß neben der Formation noch weitere Mechanismen für die Porosität existieren.

In einer Literaturstudie von DINWOODIE [1965] wurden folgende weitere Einflußgrößen auf die Porosität genannt: (a) die Faserlänge und Anteil an Feinstoff, (b) die Faserflexibilität und (c) die Dichte. Ein hoher Anteil an Feinstoff und kurzen Fasern in einem gemahlten Faserstoff führen zu einem erheblichen Anstieg des Luftwiderstandes und nur zu einer geringfügig höheren Festigkeit. In diesem Zusammenhang zeigten OLSON ET AL. [2001], daß für Sackkraftpapier eine Auftrennung von Langfaser-Sulfatzellstoff in eine Kurz- und Langfaserfraktion und anschließender Mahlung der Langfaserfraktion zur Einstellung des Verhältnisses von Zugbrucharbeit und Luftwiderstand sinnvoll ist. Durch die getrennte Mahlung der Langfaserfraktion ist im Vergleich zum unfraktionierten Ausgangsmaterial die Zugbrucharbeit mit 2,1 J/g bei einem vergleichbaren Luftwiderstand von 11 Gurley-Sekunden um 50 % gestiegen. MURRAY AND THOMAS [1961] stellten fest, daß dünnwandige flexible Fasern eine dichtere Blattstruktur mit mehr Faser-Faser-Bindungen bilden, die wiederum zu einem signifikant höheren Luftwiderstand führen. Bei einer mittleren Faserlänge von 4 mm führen die im Vergleich zu den groben Fasern von Southern Pine (*Pinus elliotti*) dünnwandigen Fasern von Western Red Cedar (*Thuja plicata*) im ungemahlten Zustand zu einem um das fünffach höheren Luftwiderstand. Die Kompaktheit der Blattstruktur hat somit einen wesentlichen Einfluß auf die Luftdurchlässigkeit (MURRAY AND THOMAS [1961]). SHALLHORN AND GURNAGUL [2009] zeigten anhand eines Modells, dass die Luftdurchlässigkeit einer Blattstruktur eine Funktion der Faserhöhe in z-Richtung, der Faserbreite sowie der Volumsfraktion der dickwandigen unkollabierten Fasern ist. Die erste Größe geht zur vierten Potenz in die Porosität ein und hat somit den größten Einfluss. Die Faserhöhe in z-Richtung hängt eng mit der Wahl des Rohstoffes, der Intensität der Mahlung und der Linienlast in der Pressenpartie zusammen. Frühholzfäsern mit einer dünnen Zellwand, also mit einem hohem Verhältnis aus Faserbreite und Zellwanddicke, tendieren eher zu kollabieren als Spätholzfäsern (KRITZINGER ET AL. [2010]). Ein ungemahlener Zellstoff mit dicken Zellwänden führt durch den geringeren Faserkollaps (KRITZINGER [2010]) zu einer großen Faserhöhe und somit zu einer offenen und luftdurchlässigen Blattstruktur (TIKKAJA [1999]). So führt die Beimischung von 10 % dickwandiger ungemahlener Sulfatfasern aus Douglasie (*Pseudotsuga menziesii*) zu gemahltem Fichten-Sulfatzellstoff zu einer Erhöhung der Luftdurchlässigkeit um 70 % (SHALLHORN AND GURNAGUL [2009]). Mit steigender Intensität der Labormahlung und der damit verbundenen Reduktion der Faserwandstärke steigt der Anteil der Fasern mit kollabiertem Lumen auf rund 98 % und somit steigen die Dichte und der Luftwiderstand ebenfalls deutlich an (KRITZINGER [2010]). Die Verdichtung des Fasernetzwerkes in der Pressenpartie führt ebenfalls zu einem, im Vergleich zur Mahlung, geringfügigeren Anstieg der kollabierten Fasern (GÖRRES ET AL. [1993]). In Abhängigkeit von der Fasercoarseness nehmen

mit steigender Pressenlast die Dichte linear und der Luftwiderstand exponentiell zu (SETH [1990]).

## Material und Methoden

Ein wesentlicher Beitrag dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der aufgestellten Hypothesen im Labor- und Pilotmaßstab und der Verifikation derselben unter industriellen Bedingungen. Um qualifizierte Rückschlüsse aus den Laborversuchen ziehen zu können, mussten einige Methoden basierend auf Vorkenntnissen aus der Literatur adaptiert oder neu entwickelt werden. In Abschnitt 3.2.1 wird eine Methode beschrieben, um den Einfluss der Konsistenz im Hochkonsistenz-Refiner unter Laborbedingungen in der PFI-Mühle nachzustellen. Durch die eingespannte Trocknung von Laborblättern nach der Rapid-Köthen Methode (ISO-5269 [2004]) werden durch die Hinderung des Schrumpfes die Fasern gestreckt, wodurch sich die Bruchdehnung zwischen 1,5 und 3,5% bewegt. Um den Schrumpf und die Bruchdehnung der Papierbahn an einer Sackkraftpapiermaschine nachstellen zu können, wird in Abschnitt 3.2.5 eine spezielle Methode der Blatttrocknung beschrieben. Im Vorfeld der Versuche zur knetenden Mahlung an der Pilotanlage der Firma Andritz Ltd. wurden erste Versuche in einem Knet- und Scheiben-Disperger an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. In Abschnitt 3.2.3 werden die Schritte zur Optimierung der Prozessbedingungen in Bezug auf die Fasereigenschaften und die Zugbrucharbeit beschrieben.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden weitere Methoden zum Einfluß der Temperatur im Mahlspace eines Hochkonsistenz-Refiners (LEITNER ET AL. [2013B], LEITNER ET AL. [2013A]) und zur Klassifizierung von Faserdeformationen (LEITNER ET AL. [2014]) veröffentlicht. Die Ergebnisse dieser Studien werden in Kapitel 4 zusammengefasst und sind ebenfalls im Anhang enthalten.

### 3.1 Material

Aufgrund der einfachen Verfügbarkeit und der Vergleichbarkeit mit den Maschinenversuchen wurde für die Labor- und Pilotversuche großteils industriell gekochter, ungebleichter, ungetrockneter Nadelholz-Sulfatzellstoff von Mondi Frantschach verwendet. Dadurch schwanken die Holzzusammensetzungen und die Kappa-Zahlen zwischen den Probenahmen der Laboruntersuchungen und der Maschinenversuche. Somit kann nur für jede Versuchsserie in sich eine aussagekräftige Schlussfolgerung gezogen werden.

Die Zusammensetzung der Hackschnitzel liegt im Jahresvergleich zwischen 70 und 85 % Fichte und zwischen 15 und 30 % europäischer Kiefer. Der Anteil an Fremdhackgut aus österreichischen Sägewerken, welches zu 90 % aus Fichte besteht, schwankt am Gesamteinsatz von Hackschnitzel zwischen 40 und 55 %. Die restliche Menge stammt aus der eigenen Verarbeitung von Industrierundholz. Eine genauere Aussage der Holzzusammensetzung zum Zeitpunkt der Probenahme kann aufgrund einer zu ungenauen Datenaufzeichnung nicht gemacht werden.

Die Kappa-Zahl einer Probe lässt sich mittels der Methode nach ISO-302 [2004] direkt bestimmen. Die Kappa-Zahl schwankt im Jahresvergleich zwischen 38 und 48.

#### 3.1.1 Knet- und Scheibendisperger

Die Vorversuche zur knetenden Mahlung wurden an der Technischen Universität in Darmstadt (Deutschland) durchgeführt. Abbildung 3.1 zeigt den modular aufgebauten Knet-Disperger der Firma Linden und den Scheiben-Disperger vom Typ Cavimix der Firma Cavitron. Ersterer besteht aus einem verschließbaren Gehäuse und zwei gegenläufigen Knetelementen. Für einen Zwangsumlauf des Zellstoffes können zusätzliche Einsätze aus Kunststoff eingehängt werden. Das Gehäuse kann mit Hilfe eines ölbeheizten Wasserbades zwischen 20 und 150°C aufgeheizt werden. Die Drehzahl der Knetelemente ist stufenlos zwischen 1 und 60 Umdrehungen pro Minute einstellbar. Der Scheiben-Disperger Cavimix besteht aus einem abnehmbaren unbeheizten Gehäuse und einer wassergekühlten Dispergier-Einheit. Wie in Abbildung 3.1 ersichtlich ist, besteht diese aus einem Stator mit in drei Reihen angeordneten zum Außendurchmesser hin feiner werdenden Zahnkränzen. Durch den stabförmigen Rotor und die leicht konische Ausführung der Dispergier-Einheit sowie des abnehmbaren Gehäuses wird ein natürlicher Zwangsumlauf des Zellstoffes erreicht. Die Anzahl der Faserbehandlungen wird durch die Verweilzeit und die Drehzahl im Scheiben-Disperger bestimmt. Letztere kann zwischen 1 und 1500 Umdrehungen pro Minute stufenlos verstellt werden.



**Abbildung 3.1** Knet- (links) und Scheibendisperger (rechts) an der Technischen Universität Darmstadt. Die eingeblendeten Bilder zeigen die Mahlzone. Jene im Knetdisperger ist mit und ohne Kunststoffeinsätze dargestellt.

### 3.1.2 MSD RT Pressafiner

Die industrienahen Versuche zur knetenden Mahlung im Pilotmaßstab wurden bei der Firma Andritz in Springfield (Ohio, USA) durchgeführt. Dabei wurde eine ausschließlich knetende Mahlung bzw. eine Kombination mit einer anschließenden Hochkonsistenz-Mahlung anhand von unterschiedlichen Anlagentypen getestet.

Es wurden zwei verschiedene Knetter verwendet. Der Großteil der Versuche wurde mit dem MSD RT Pressafiner durchgeführt (siehe Abbildung 2.15 in Kapitel 2.4.4). Dabei wird der Zellstoff ähnlich wie in einer Schneckenpresse verdichtet. Die Verdichtungsrate und somit die Intensität der Knetung wird durch variabel ausfahrbare Störelemente am Ende des Pressafiners zwischen 1:1 und 4:1 eingestellt. Durch die zur Verdichtung zeitgleich stattfindende Entwässerung des Zellstoffpfropens hängt die Intensität der Knetung ebenfalls vom erzielten Trockengehalt ab. Da die Versuche offline gefahren wurden, war der Zellstoff mit 23°C verhältnismäßig kalt. Um annähernd reale Bedingungen wie im industriellen Prozess zu schaffen wurde der Zellstoff mit Dampf auf Temperaturen zwischen 60 und 100°C aufgeheizt.

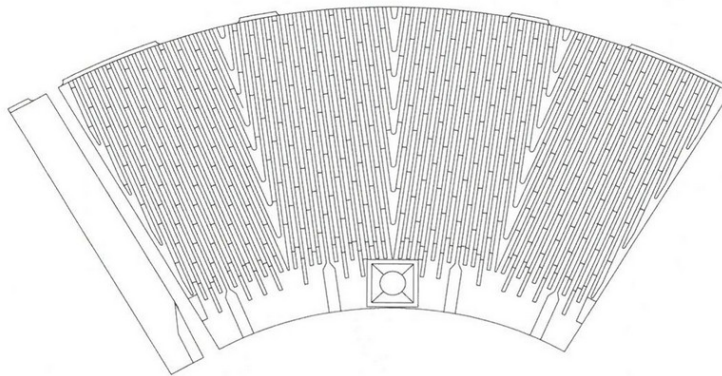
Für die Versuche zur kombinierten Fahrweise wurde ein mit dem Plattenmuster Durametall 36104 ausgestatteter Andritz R401 atmosphärischer Doppelscheiben-Refiner verwendet (siehe Abbildung 3.2). Die Drehzahl des Refiners wurde auf 1200 Umdrehungen pro Minute eingestellt.

### 3.1.3 Laborrefiner zur In-Line-Mahlung

Die Versuche zur mechanischen Vorbehandlung von Zellstoff aus der Sulfat-Kocherei wurden mittels eines Laborrefiners der Type 105-A der Firma Sprout-Waldron durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt den 12 Zoll Refiner mit den feinen Mahlplatten A5-05 am Rotor und den Mahlplatten D2-A501 am Stator.

10/1/1998  
M

REFINER MANUFACTURER	Bauer	
REFINER DISC DIAMETER	36	INCH
DURAMETAL CIRCLE DIAMETER	36	INCH
DURAMETAL PATTERN NUMBER	36104	



(With Bar Angle Correction)

KM/S:	1455	1455	RPM:	3000	KM/Rev	29.1	Model	245, 400, 401, 407,
							No:	418, 494
ICPM:	2.75	2.75	X 10 <sup>9</sup>	RPM:	2400	SEGMENTS / CIRCLE:	6	

		BAR WIDTH	GROOVE WIDTH	BAR HEIGHT	AVG BAR ANGLE	DAM TYPE
<b>Zone 1</b>	Major	0.094 (2.39 MM)	0.125 (3.18 MM)	0.188 (4.78 MM)	0	SUB

**Abbildung 3.2** Rotor und Stator des Hochkonsistenz-Refiners Andritz R401 in der Versuchsanlage in Springfield, Ohio.



**Abbildung 3.3** Probenvorbereitung zur Simulation der In-line-Mahlung in dem Laborrefiner. Temperierung von Zellstoff im Laborkocher (links) und Mahlung im atmosphärischen Laborrefiner (rechts).

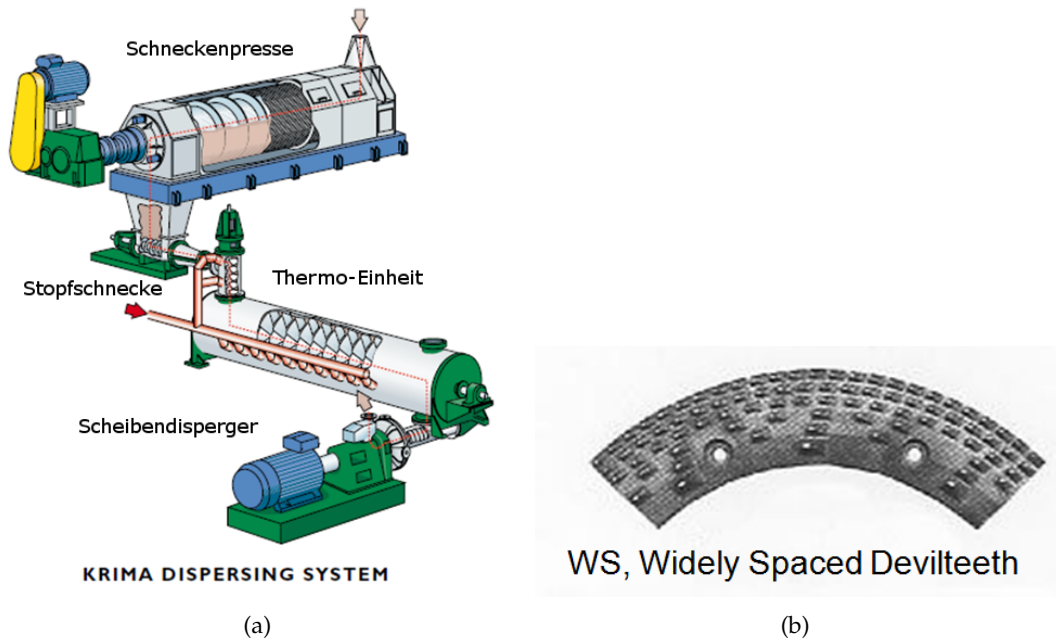
Die Drehzahl des Rotors beträgt rund 2600 Umdrehungen pro Minute. Das Spaltmaß zwischen Rotor und Stator wird manuell eingestellt. Der Nullpunkt, sprich jener Punkt ohne Mahlpalt, wird vor jeder Mahlung durch das Fahren der Mahlplatten auf Kontakt ermittelt. Zur Aufheizung des Zellstoffes wurde ein rotierender Labor-Batchkocher verwendet (siehe Abbildung 3.3).

#### 3.1.4 Krüma-Scheiben-Disperger bei Cellwood AB

Der Einfluss des pH-Wertes und der Stofftemperatur im Einlauf eines Hochkonsistenz-Refiners wurde u.a. an der Pilotanlage des Krüma-Disperger KR-450 beim Maschinenhersteller Cellwood AB, Schweden, untersucht. Eine schematische Abbildung der Anlage ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Anlage in Abbildung 3.4 besteht aus einer Schneckenpresse zur Eindickung des Stoffes von 4,5 auf 28 bis 35 % Konsistenz, aus einer Stopfschnecke, aus einer dampfbeheizten Thermo-Einheit und einem Scheiben-Disperger. Im Gegensatz zum konventionellen Hochkonsistenz-Refiner mit ebenen Mahlplatten konnten an der Pilotanlage nur knetende Dispergier-Platten mit *Teufelszähnen* verwendet werden. Diese Platten werden nach GULLICHSEN AND PAULAPURO [1998A] u.a. aufgrund ihrer Eignung zur Entfernung von Druckpartikel aus Zeitungs- und Magazinpapieren beim Deinken eingesetzt.

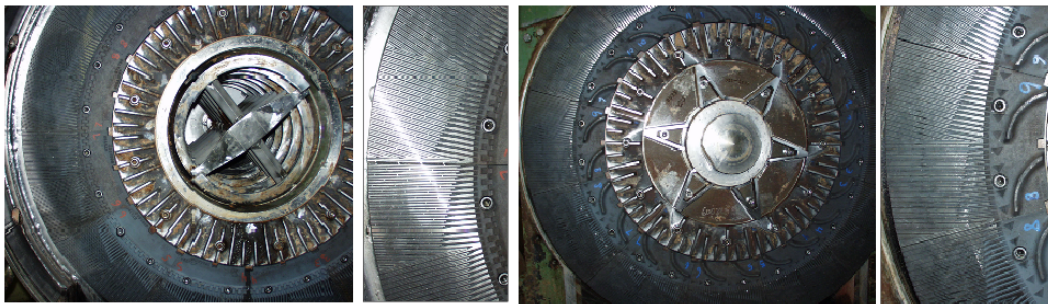
#### 3.1.5 Hochkonsistenz-Refiner

Zur Verifizierung der Laborergebnisse wurden die industriellen Versuche größtenteils an der PM8 der Firma Mondi Frantschach GmbH durchgeführt. Eine schematische Abbildung der Stoffaufbereitung ist in Abbildung 2.1 im Kapitel 2.3 dargestellt. Der erste Teil der Stoffaufbereitung besteht aus einer Doppelsiebpresse der Firma Andritz. Je nach Anpressung der sechs Presswalzen am Ende der Entwässerungszone mit bis zu sechs bar kann der Trockengehalt der Zellstoffbahn zwischen rund 28 und 37 %



**Abbildung 3.4** Prozess-Layout des Krima-Scheiben-Dispergers der Fa. Cellwood AB (a) und der verwendeten Mahlplatten vom Typ Widely Spaced Devilteeth (b).

variiert werden. Nachfolgend wird die Stoffbahn durch einen Zerreißer zerkleinert, und mittels Schnecken zum Hochkonsistenz Refiner gefördert. Der Refiner vom Typ 50-1B der Firma Sprout-Waldron ist am Rotor und Stator mit identen Mahlplatten vom Typ 60SA022 der Firma Andritz Durametal ausgestattet (siehe Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5** Mahlplatten des Hochkonsistenz-Refiner der PM8. Der Stator mit den zugehörigen Mahlplatten (in Vergrößerung) samt der zentralen Förderschnecke (links) und der Rotor mit den zugehörigen Mahlplatten (in Vergrößerung) samt dem zentralen Verteilerstern (rechts).

Bei einer vollständigen Entlastung der Presswalzen der Doppelsiebpresse stellt sich ein Trockengehalt von rund 28 % ein. Für eine Reduktion des Trockengehalts auf bis zu 15 % wurde, wie in Abbildung 3.6 ersichtlich ist, eine spezielle Sprühvor-





**Abbildung 3.6** Sprühhvorrichtung zur Reduktion des Trockengehaltes im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 (links) und Zellstoff-Flocken nach der Zerkleinerung der Bahn im Zerreiser (rechts).

richtung installiert. Die benötigte Menge an Verdünnungswasser wurde durch die Frischwasserpumpe im Bereich der Befüllung des Filtratbehälters bereitgestellt.

### 3.2 Methoden

Aufgrund der Abhängigkeit vieler Papiereigenschaften von den Umgebungsbedingungen ist ein Vergleich bei Normklima nach ISO-554 [1990] mit  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  und  $50 \pm 2\%$  relativer Luftfeuchtigkeit vorgeschrieben. Folgende Papiereigenschaften wurden mittels normgerechter Methoden gemessen:

- Flächengewicht nach ISO-536 [1995]
- Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Zugsteifigkeit nach ISO-1924-3 [2005]
- Weiterreißwiderstand nach Elmendorf entsprechend ISO-1974 [1990]
- Luftdurchlässigkeit nach Gurley entsprechend ISO-5636 [2003]

Sofern nicht anders vermerkt wurde die Mahlung von Zellstoff in einer PFI-Mühle entsprechend ISO-5264-2 [2011] und die Herstellung der Laborblätter nach ISO-5269 [2004] sowie nach der in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Methode durchgeführt. Der Mahlgrad wurde nach der Schopper-Riegler Methode entsprechend ISO-5267-1 [1999] bestimmt. Die morphologischen Fasereigenschaften wurde mittels des kajaaniFiber-Lab<sup>TM</sup> nach der Methode in LEITNER ET AL. [2014] bestimmt. Die Bestimmung der Kappa-Zahl wurde gemäß ISO-302 [2004] durchgeführt. Die Gesamtladung bzw. die Faserquellung sowie die Oberflächenladung von Zellstoff wurden nach den in LEITNER ET AL. [2013B] bzw. in LEITNER ET AL. [2013A] beschriebenen Methoden analysiert.

### 3.2.1 Adaptierungen der Labormahlung

Ein besonderer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt bei der Untersuchung der Mittelkonsistenz-Mahlung sowie der Mahlreihenfolge bestehend aus der Hoch- und der Niederkonsistenz-Mahlung. Als Vorbereitung für die Versuche an der Papiermaschine wurde eine spezielle Probenvorbereitung und Mahlung in der PFI-Mühle entwickelt. Um die dabei erzielten Effekte aussagekräftiger beurteilen zu können, musste der in einer Sackkraftpapiermaschine erreichte Schrumpfung der Papierbahn durch eine weitere adaptierte Labormethode nachgestellt werden.

Im Labormaßstab wurde der Einfluß der Konsistenz und der Mahlreihenfolge bestehend aus Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung auf die Zugbrucharbeit von normgerecht getrockneten sowie von frei geschrumpften Laborblättern untersucht.

Die Labormahlungen wurden bei Konsistenzen zwischen 10 und 30 % (in 5 % Schritten) und zwischen 2000 und 9000 Umdrehungen (2-3-4-7-9x1000 Umdrehungen) in der PFI-Mühle durchgeführt. Die unter industriellen Bedingungen übliche Konsistenz von 35 % konnte in der PFI-Mühle aufgrund von befürchteter Beschädigung der Mahlbüchsen nicht verarbeitet werden. Eine ungemahlene Probe (Null-Probe) wurde ebenfalls je Versuchsserie als Referenzpunkt mituntersucht. Für aussagekräftige Resultate wurden alle Untersuchungen zweimal wiederholt. Abbildung 3.7 zeigt die wichtigsten Schritte der Probenvorbereitung. Ungebleichter Sulfatzellstoff wurde zuerst in einer handelsüblichen Wäscheschleuder auf einen Trockengehalt von über 35 % entwässert. Um den Verlust an Feinstoff zu minimieren wurden die ersten 500 Milliliter des Filtrates wieder dem Zellstoff in der Schleuder zurückgeführt. Um eine gleichmäßige Verteilung desselbigen in der PFI-Mühle zu gewährleisten, wurden rund 220 g des entwässerten Materials mit einem handelsüblichen Handmixer für 5 Minuten zerkleinert. Die Daten zur Mahlwirkung sind in Abbildung B.1 im Anhang enthalten. Der Zellstoff wurde danach in einen speziellen Behälter gegeben und mit einer 50 ml Natriumborat-Pufferlösung versetzt. Je nach Konsistenz wurden die 30 g des Zellstoffs mit einer entsprechenden Menge an destilliertem Wasser gleichmäßig benetzt. Um eine möglichst homogen verteilte Konsistenz zu erhalten, wurde der Zellstoff im Behälter manuell festgedrückt und für 3 Stunden stehen gelassen. Vor der Mahlung wurde der Zellstoff gleichmäßig an der Büchsenwandung der PFI-Mühle verteilt. Wie in Abbildung 3.7 dargestellt ist, besteht die PFI-Mühle aus einem rotierendem Gehäuse in dem der Zellstoff platziert wird und einem in dieser Abbildung angehobenen und abgeschwenkten, rotierenden Mahlkörper, der bei der Mahlung mit einer Kraft von 3,4 kg/cm gegen die Zellstoffmatte und das Gehäuse drückt. Um einen Kontakt des Mahlkörpers mit dem Gehäuse zu verhindern, musste der Zellstoff im Gehäuse besonders bei Konsistenzen über 20 % äußerst gleichmäßig an der Büchsenwandung der PFI-Mühle verteilt sein.

Im Hinblick auf die Mahlreihenfolge wurde die industriell übliche Konsistenz von 30 % auch für die Laborversuche gewählt. Für die Nachstellung der Niederkonsistenz-



**Abbildung 3.7** Probenvorbereitung zur Simulation alternativer Mahlstrategien in der PFI-Mühle. Zerkleinerung des Zellstoffes mit einem Mixer gefolgt von der Anpassung der Stoffdichte in einem speziellen Behälter und der gleichmäßigen Verteilung des Stoffes in der Mahlbüchse.

Mahlung wurde die normgerechte Konsistenz nach ISO-5264-2 [2011] von 10 % gewählt. Eine Konsistenz von weniger als 10 % wie sie in der betrieblichen Niederkonsistenz-Mahlung vorherrscht, wurde bei Vorversuchen verworfen. Die Gefahr des direkten Kontaktes zwischen dem rotierendem Mahlkörper und der Mahlbüchse war zu groß.

Unter Laborbedingungen wurden folgende Optionen der Mahlreihenfolge getestet:

- Hoch- gefolgt von Niederkonsistenz-Mahlung (industrieller Standard)
- Nieder- gefolgt von Hochkonsistenz-Mahlung
- Nieder-, Hoch- und wieder Niederkonsistenz-Mahlung

Die Probenvorbereitung zur Mahlreihenfolge ist der bereits erwähnten Vorgehensweise zur Einstellung der Stoffkonsistenz ähnlich. Am Beispiel der Nieder- vor der Hochkonsistenz-Mahlung wird bei beispielsweise 3000 Umdrehungen in der PFI-Mühle wie folgt vorgegangen: Nach der Dosierung der Puffer-Lösung wird der Stoff mit destilliertem Wasser auf eine Stoffdichte von 10 % verdünnt und für 1500 Umdrehungen gemahlen. Der Niederkonsistenz-gemahlene Stoff wird nicht für die Blattbildung verwendet, sondern wieder entwässert und mit destilliertem Wasser ohne eine weitere Dosierung der Puffer-Lösung auf 30 % Konsistenz gebracht. Anschließend wird dieser nochmals mit 1500 Umdrehungen gemahlen. Erst dann wird der Zellstoff für die Blattbildung herangezogen. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit jenen zum Einfluss der Konsistenz zu erhalten, wurde jede Serie in Summe mit 2000 bis 9000 Umdrehungen gemahlen. Die Anzahl der Umdrehungen je Mahlpunkte wurde gleichwertig auf die einzelnen Prozessschritte aufgeteilt. Das heißt für Untersuchungen zur Nieder-, Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung wurde der Zellstoff bei beispielsweise 2000 Umdrehungen mit je 666 Umdrehungen pro Mahlstufe gemahlen. Diese Kombination von Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung, in

der die Fasern vor der Hochkonsistenz-Mahlung bereits vorbehandelt sind, ist die Verbindung zur In-line-Mahlung in der Kocherei.

### 3.2.2 In-Line-Mahlung im Laborrefiner

Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben wurde, ist die In-line-Mahlung von Zellstoff in der Blasleitung eines Kochers für manche Branchen der Papierindustrie eine gängige Technologie.

Für die Nachstellung der industriellen Bedingungen im Labor wurde ungemahlener, ungebleichter Zellstoff aus der Blasleitung vor der Äste- und Splittersortierung entnommen und mit einer Wäscheschleuder auf rund 35 % entwässert. Das Filtrat wurde für die weitere Probenvorbereitung gesammelt. Um eine konstante Konsistenz von 10 % zu gewährleisten, wurde je Versuchspunkt 400 g atro Zellstoff mit der entsprechenden Menge an Filtrat verdünnt, im vorgeheizten Laborkocher innerhalb weniger Minuten auf 95 °C aufgeheizt und die Temperatur für 3 Minuten gehalten. Neben einer Nullprobe ohne In-Line-Mahlung wurde der aufgeheizte Zellstoff bei Mahlspalten von 0,5 mm beziehungsweise 1 mm im Laborrefiner gemahlen. Abbildung 3.3 illustriert die dafür notwendigen Anlagen.

Der Gehalt an Splintern wurde nach SCAN-T-275 [2007] analysiert. Der In-Line-gemahlene Zellstoff wurde nach der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Methode bei einer Konsistenz von 30 % mit 2000, 3000 und 4000 Umdrehungen in der PFI-Mühle gemahlen, und die Laborblätter nach ISO-5269 [2004] sowie jener in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Methode getrocknet.

### 3.2.3 Mahlung im Knet- und Scheiben-Disperger

Die in Abbildung 3.1 dargestellten Knet- und Scheiben-Disperger an der Technischen Universität Darmstadt werden regelmäßig für Forschungszwecke zur Abtrennung von mineralöhlhaltigen Druckpartikeln verwendet. Im Hinblick auf die Eignung der Anlagen zur Verbesserung der Zugbrucharbeit war bisher noch kein Vorwissen bekannt. Die Vergleichsbasis bildeten die spezifische Mahlarbeit und die erzielbaren Faser- und Papiereigenschaften.

Ein besonderer Schwerpunkt war die Variation der Konsistenz zwischen 25 und 35 %. Weitere Einstellungen ergaben sich aus den unterschiedlichen Möglichkeiten der beiden Geräte.

Bei den Vorversuchen zum Knet-Disperger wurden folgende Einstellungen variiert:

- die Drehzahl mit 30 und 60 U/min
- die Knetung mit und ohne Kunststoffeinsätzen
- der Füllgrad mit 30 und 60 g atro Zellstoff
- die Verweilzeit im Kneiter zwischen 15 und 60 Minuten

- das Aufheizen des Zellstoffes im Wasserbad oder im beheizten, langsamlaufenden Knetter.

Basierend auf dem geringstmöglich erreichbaren Mahlgrad, dem Anstieg des Trockengehaltes, der Reduktion der Faserquellung und den maximal erreichbaren Faserdeformationen (längengewichtete Faserlänge, Kräuselung, Knicke und Grad der Fibrillierung) in den Vorversuchen wurden die Einstellungen folgendermaßen so gewählt, dass 30 g atro Zellstoff mit einem Trockengehalt von 35 % im Knetter auf eine Temperatur um 45 beziehungsweise 100°C aufgeheizt und mit einer Verweilzeit von 15 und 30 Minuten bei 60 U/min geknetet wurden.

Bei den Vorversuchen zum Scheiben-Disperger konnten aufgrund der Bauart deutlich weniger Einstellungen getestet werden:

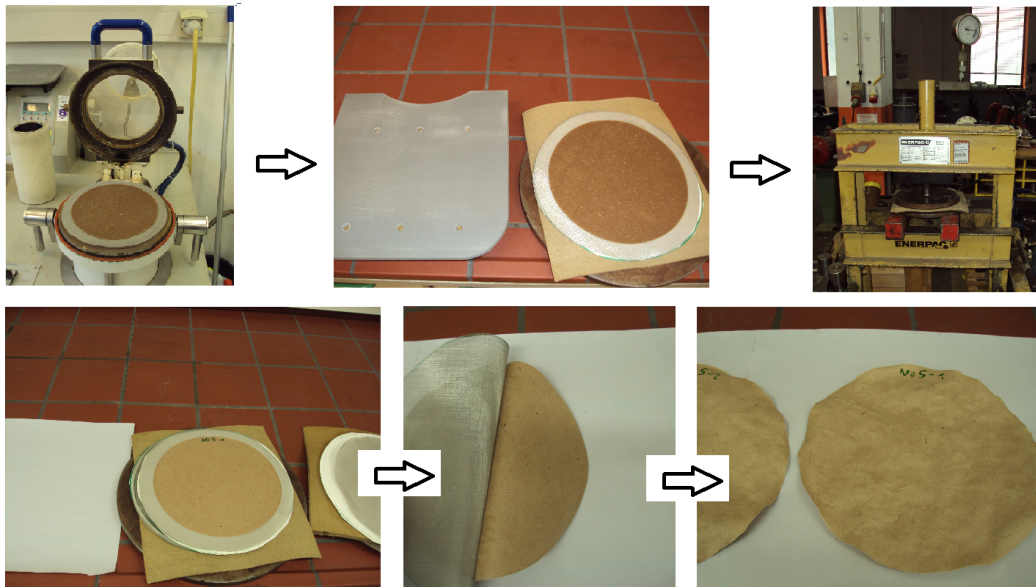
- die Drehzahl mit 800, 1000 und 1200 Umdrehungen pro Minute
- der Füllgrad von 30, 60 und 120 g atro Zellstoff
- die Verweilzeit von 1 und 2 Minuten

Eine Drehzahl von 1500 U/min wie sie beim Hochkonsistenz-Refiner der Mondi Frantschach GmbH üblich ist, konnte aufgrund von starken Vibrationen und eine durch die Reibung entstandene Wärmeentwicklung der Dispergier-Einheit nicht erreicht werden. Für einen Vergleich der Labormahlung mit der industriellen Mahlung wurden 60 g atro Zellstoff mit einem Trockengehalt von 35 % bei 1200 Umdrehungen für 1 und 2 Minuten mechanisch behandelt.

Eine Abschätzung der spezifischen Mahlenergie war aufgrund der schwankenden und von den vorher genannten Einstellungen größtenteils unabhängigen Leistungsaufnahmen bei keinem der Laborgeräte möglich. Aus diesem Grund war ein direkter Vergleich der knetenden Mahlung mit der Mahlung in einem Einscheibenrefiner nur indirekt, sprich nur auf Basis von Faser- und Papiereigenschaften, möglich. Die Zellstoffe aus den oben genannten optimalen Versuchseinstellungen wurden gemeinsam mit Proben aus der industriellen Hochkonsistenz-Mahlung nach ISO-5264-2 [2011] in der PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 10 % gemahlen und die Laborblätter wurden nach ISO-5269 [2004] sowie nach der in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Methode getrocknet.

### 3.2.4 Hochkonsistenz-Mahlung im Krima-Disperger

Der Einfluss des pH-Wertes und der Stofftemperatur im Einlauf eines Hochkonsistenz-Refiners wurden mit einem Krima-Disperger (siehe Abbildung 3.4) der Firma Cellwood AB bei Stoffdichten von mehr als 30 % untersucht. Für die Untersuchungen wurde ungebleichter Nadelholz-Sulfatzellstoff aus dem Betrieb der Mondi Frantschach GmbH verwendet. Dieser wurde von der Walzenpresse der Flockentrocknungsanlage entnommen, nach dem dieser auf einen Trockengehalt von 48 %



**Abbildung 3.8** Adaptierte Methode zur Herstellung von frei geschrumpften Laborblättern. Nach der Entwässerung der Stoff suspension im Blattbildner folgt die Ablage der Blätter im Stapel. Die 8 bis 12 Laborblätter im Stapel werden in einer hydraulischen Presse entwässert, ehe diese vorsichtig vom Sieb getrennt und auf einer Teflonbahn im Trockenschrank getrocknet werden.

eingedickt wurde.

Bei der Firma Cellwood AB wurde der Zellstoff in einem Niederkonsistenz-Pulper bei rund 4 % Stoffdichte wieder in eine Suspension übergeführt. Der pH-Wert wurde mit verdünnter Natronlauge auf einen Wert von 9 bzw. verdünnter Schwefelsäure auf einen Wert von 6 eingestellt. Es wurden drei verschiedene Stofftemperaturen überprüft: 25, 70 und 80°C. Im Krüma-Refiner wurde eine Spaltweite von 0,7 und 0,5 mm eingestellt.

### 3.2.5 Adaptierung der Blattbildung und Labortrocknung

In Anlehnung an die zurückgezogene Norm Tappi UM 238 wurde eine auf die Bedingungen in der Sackkraftpapiermaschine abgestimmte Methode zur Blattbildung und Trocknung entwickelt, deren Laborblätter eine Bruchdehnung ähnlich der von kommerziell hergestellten Sackpapier aufweisen. Sofern nicht anders vermerkt wurden für einen direkten Vergleich bei allen Laborversuchen auch vier Normblätter nach ISO-5269 [2004] hergestellt. In Abbildung 3.8 sind die wichtigsten Schritte zur Herstellung von frei geschrumpften Laborblättern dargestellt. Anstatt eines gerahmten Siebes wurde ein loses, rundes Sieb auf den Stützkörper im Rapid-Köthen Blattbildner gelegt. Dabei war darauf zu achten, daß beim Schließen des Blattbildners keine Falten entstehen. Die Blattbildung an sich erfolgte laut ISO-5269 [2004]. Anstatt das

Blatt abzugautschen wurde das eingelegte Sieb samt dem gebildeten Blatt mittels einer Stützvorrichtung auf einen Stapel abgelegt. Dieser besteht aus einer runden metallischen Grundplatte, einem trockenen Filz als Unterlage und zwei weiteren Lagen Löschkarton mit einem Flächengewicht zwischen 800 und 1000  $\text{g}/\text{m}^2$ . Ein weiteres loses Sieb wurde auf das gebildete und abgelegte Laborblatt mit zusätzlichen zwei Lagen Löschkarton gegeben. Die restlichen drei Blätter eines Versuchspunktes wurden in der Reihenfolge auf den sich aufbauenden Stapel abgelegt, so daß immer zwei Lagen Löschkarton das Presswasser aufnehmen konnten. Ein fertiger Stapel bestand somit aus 8 bis 12 abgelegten Laborblättern, dh. es befanden sich zwischen zwei und drei Versuchspunkte in einem Stapel. Ein weiterer trockener Filz und die obere Grundplatte schlossen den Stapel ab. Die Laborblätter wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei einer Flächenpressung von 235  $\text{N}/\text{cm}^2$  für 15 Minuten auf einen Trockengehalt von 45 bis 50% entwässert. Danach wurden die einzelnen Blätter sorgfältig von den beiden losen Sieben getrennt und auf eine Teflonbahn abgelegt. Die Trocknung erfolgte bei  $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank für 30 Minuten im Trockenschrank. Abbildung 3.8 zeigt die Schrumpfschwielen eines getrockneten Blattes.

## Beurteilung des Mahlun­gszustandes

Der folgende Teil dieser Arbeit beinhaltet einen kurzen Auszug aus den drei Veröffentlichungen zur Beurteilung der Vorgänge im Mahls­palt eines Hochkonsistenz-Refiners (siehe Abschnitt E im Anhang). In Abschnitt 4.1 werden die Effekte der Temperatur und der mechanischen Faserbehandlung, die im Mahls­palt immer gleichzeitig auftreten, getrennt voneinander beurteilt. Neben der Faserkräuselung bzw. den Faserknicken haben axiale Stauchungszonen ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die Faser- und Papiereigenschaften. In Abschnitt 4.2 werden die Ergebnisse einer Studie zur objektiven Bestimmung von Mikrokompressionen dargelegt.

Ein wesentlicher Teil dieses Abschnitts befasst sich mit dem Vergleich zweier Methoden zur Trocknung von Laborblättern: eingespannte- und freie Trocknung. In Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methoden mit den aus der Literatur bekannten Daten verglichen.

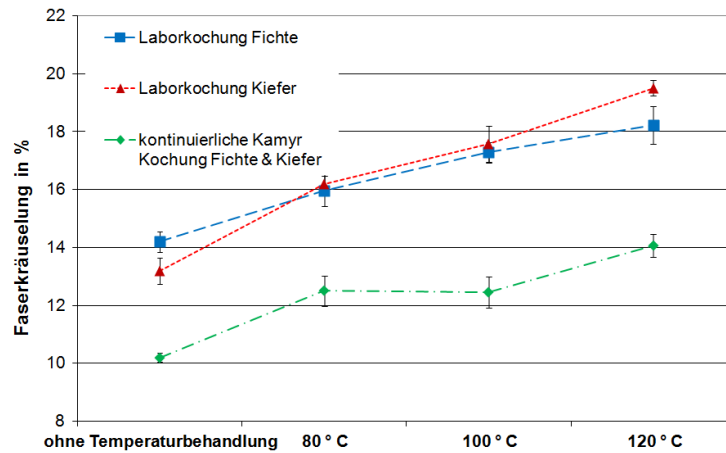
### 4.1 Einfluss der Temperatur im Mahls­palt

Im Mahls­palt eines Hochkonsistenz-Refiners wird nach KARLSTRÖM ET AL. [2008] 95 % der Mahlleistung in Wärme bzw. Dampf umgewandelt. Lediglich 5 % der Energie steht für die plastische Faserumformung zur Verfügung. Die Stofftemperatur kann somit nicht ohne weiteres von der für eine bestimmte Querdehnung notwendigen spezifischen Mahlleistung entkoppelt werden. In diesen Zusammenhang stellt eine knetende Faserbehandlung eine interessante Alternative dar. Nach SJÖBERG AND HÖGLUND [2007B] führt beispielsweise die geringere notwendige spezifische Mahlleistung des Frotapulpers zu einer mit 70 bis 90 °C deutlich geringeren Stofftemperatur.

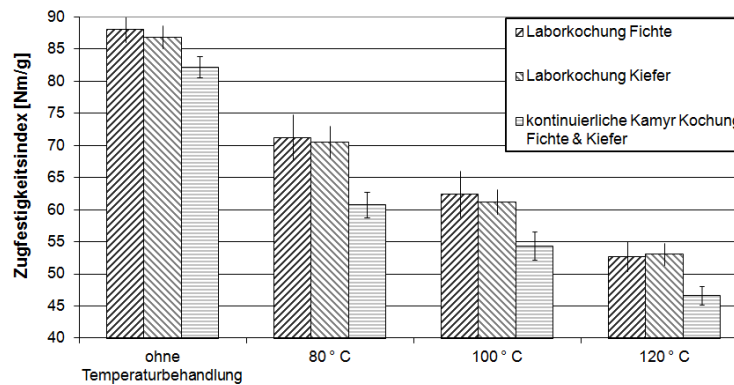
Aus diesem Grund wurde in den ersten beiden Publikationen (LEITNER ET AL. [2013B] und LEITNER ET AL. [2013A]) versucht, den Einfluss der Temperatur vom Mahlun­gszustand der Fasern zu entkoppeln. Aufgrund der kurzen Verweilzeit im Mahls­palt



#### 4. Beurteilung des Mahlunugszustandes Einfluss der Temperatur im Mahlpalt 4.1



(a)



(b)

**Abbildung 4.1** Einfluss der Temperatur auf die Faserkräuselung (a) und die Zugfestigkeit (b) von PFI-gemahlenem Kraftzellstoff (LEITNER ET AL. [2013A]).

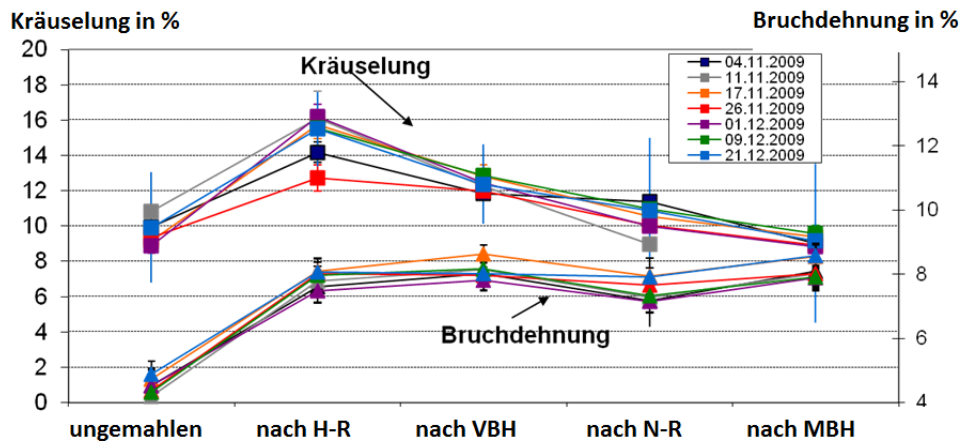
eines Hochkonsistenz-Refiners von wenigen Millisekunden konnten die industriellen Bedingungen mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht simuliert werden. Aus diesem Grund wurde auf eine Temperaturbehandlung in einem Laborreaktor ausgewichen. Es wurde ungebleichter Sulfatzellstoff mit einer Konsistenz von 5% bei 80, 100 und 120 °C für eine Stunde in einem rotierenden Laborreaktor (Abbildung 3.3) behandelt. Damit der Mahlunugszustand ebenfalls beurteilt werden konnte, wurde ungemahlener und einer in der PFI-Mühle gemahlenem Zellstoff behandelt. Diese Temperaturbehandlung lässt nicht nur Rückschlüsse auf die Bedingungen im Mahlpalt zu, sondern gibt auch eine Einsicht auf die Faserlatenz im Vorratsbehälter nach der Hochkonsistenz-Mahlung. Abbildung 4.1 zeigt den Anstieg der Faserkräuselung von gemahlenem (2000 Umdrehungen in der PFI-Mühle), ungebleichten Faserstoff mit steigender Temperatur und deren negativen Einfluss auf den Zugfestigkeitsindex. Die Faserkräuselung steigt unabhängig von der Art des Fasermaterials. Weiters ist

deutlich zu erkennen, dass die industriell gekochten Fasern durch die Beanspruchung in der Faserlinie zwar deutlich weniger Deformationen aufwiesen, diese jedoch mit zunehmender Temperatur einen vergleichbaren Anstieg zeigten. Die Zugfestigkeit sank in Folge der Wärmebehandlung auf 120 °C um rund 50 % ab. In diesem Zusammenhang wurden besonders bei hohen Temperaturen Hemizellulosen aus der Faserwand gelaugt, wodurch ein niedrigeres Wasserrückhaltevermögen den Festigkeitsabfall noch verstärkte (LEITNER ET AL. [2013B]).

Während bei Holzstoff und stark lignifizierten Zellstofffasern nach der Hochkonsistenz-Mahlung eine weitere Wärmebehandlung, auch Latenzbehandlung genannt, zu einer gewollten Streckung der Fasern führt (PAGE ET AL. [1985]), wurde in dieser Studie ohne Einwirkung mechanischer Kräfte eine Faserkräuselung erreicht, für die im Hochkonsistenz-Refiner mehr als 180 kWh/t aufgewendet werden müssten. Wie in LEITNER ET AL. [2013A] dargestellt wurde, stieg die Bruchdehnung von Kiefern-Sulfatzellstoff durch eine Temperaturbehandlung bei 100 °C von 6,3 % auf 7,4 % an. Bei Fichte und dem industriell gekochten Zellstoff fiel der Anstieg der Dehnung mit 1,3 % bei 100 °C etwas höher aus. Die Temperaturbehandlung von ungemahlenem Zellstoff (LEITNER ET AL. [2013B]) führte zu einem geringeren Anstieg der Faserkräuselung. Die Bruchdehnung blieb unverändert zwischen 4 und 5,5 %. Diese Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf folgende zwei Prozessschritte zu. Zum einen, dass im Hinblick auf die Versuche zur Mahltreihenfolge der Mahlunugszustand der Fasern eine gewisse Rolle spielt. Zum anderen werden vermutlich durch die Ligninerweichung mit steigender Temperatur Spannungen in der Faser frei, die vermutlich aus dem Holz, der mechanischen Beanspruchung in der Hackschnitzelerzeugung oder dem Kochprozess herrühren. Dieser Effekt beeinflusst die Streckung der Fasern im Stapelturm nach der Kochung oder in späterer Folge im Vorratsbehälter nach der Hochkonsistenz-Mahlung.

## 4.2 Färbung von Faserdefekten

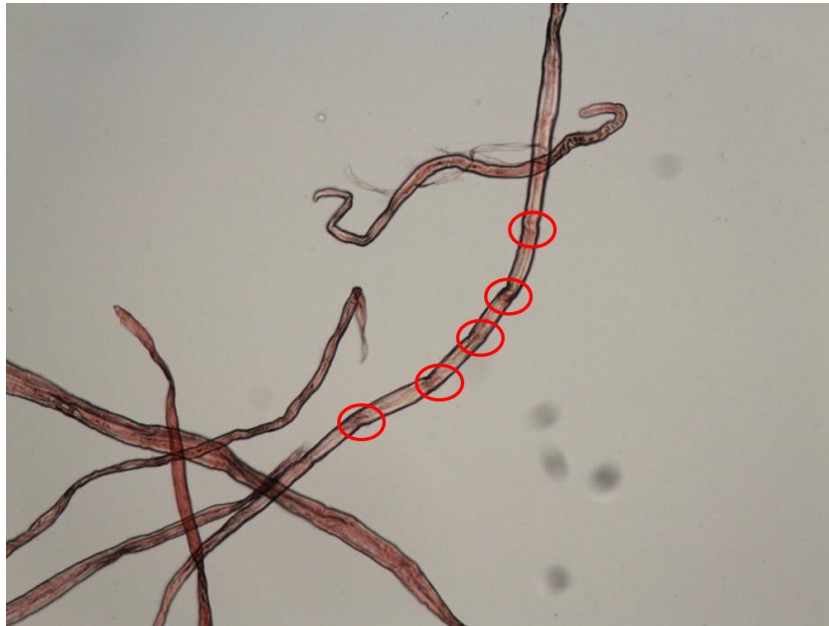
Wie bereits in Kapitel 2.6.2 beschrieben wurde, hängt die Bruchdehnung vom Dehnungspotential der Fasern und vom Grad der Faser-Faser-Bindung ab. Nach MOHLIN ET AL. [1996] ist die Bruchdehnung ebenfalls eng mit der Faserkräuselung verbunden. Abbildung 4.2 zeigt den Verlauf der Faserkräuselung vom ungemahlenen Stoff vor der Hochkonsistenz-Mahlung, über die rund 20-minütige Pufferung des auf 5 % Konsistenz verdünnten Stoffes im Vorratsbehälter bis nach der Absäuerung mit Alaun und Dosierung der Dünn- und Dickstoffstärke im Konstantteil. Dem gegenüber wurde die Bruchdehnung frei geschrumpfter Blätter aufgetragen. Die Kräuselung nimmt in Abhängigkeit von der spezifischen Mahlleistung des Hochkonsistenz-Refiners an den verschiedenen Tagen der Probenahme um rund 2 bis 6 % zu. Die Stapelung der Fasern im Vorratsbehälter und die Niederkonsistenz-Mahlung reduzieren diese auf ein,



**Abbildung 4.2** Veränderung der Faserkräuselung und der Bruchdehnung frei geschrumpfter Laborblätter über die Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. H-R und L-R stehen für die Hoch- bzw. Niederkonsistenz-Mahlung, VBH und MBH stehen für den Vorrats- bzw. Maschinenbehälter. In letzterem wurde der Zellstoff bereits mit Alaun abgesäuert und mit Stärke versetzt.

leicht unter dem Ausgangswert gelegenes Niveau. Dabei wurde keine Reduktion der Bruchdehnung beobachtet. Durch die Streckung der Faser in der Niederkonsistenz-Mahlung sinkt in weiterer Folge die Bruchdehnung zwar kurzzeitig ab, dieser Effekt wird wahrscheinlich durch den Schrumpfung der härteren Faser-Faser-Bindung nach der Stärkedosierung kompensiert, siehe Abbildung A.2 im Anhang.

Diese Erkenntnisse aus Abbildung 4.2 lassen den Schluss zu, dass axiale Faserstauungen aus dem Rohstoff, der Hochkonsistenz-Mahlung oder der Streckung von Faserknicken kommend einen beträchtlichen Beitrag zur Bruchdehnung haben. Die zur Beurteilung dieser Deformationen vorhandenen Methoden (siehe Kapitel 2.5.2) sind oftmals unzureichend genau bzw. subjektiv. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode zur Färbung und Analyse von lokalen Faserdefekten entwickelt (LEITNER ET AL. [2014]). Ähnliche Ansätze wurden beispielsweise von SIMONS [1950], JAYME AND HARDERS-STEINHAUSER [1955] oder FERNANDO AND DANIEL [2010] gewählt. Der Ansatz dieser Methode beruht auf der Annahme einer physikalischen Anlagerung von hochmolekularem Kongo-Rot (*C.I. 22120 von Merck*) im Bereich der äußeren Zellwandschicht mit natürlichen oder künstlichen Defekten. Neu hingegen ist, dass durch die automatisierte Messung mehrerer Tausend Fasern in einem mit einer Farbkamera ausgestatteten Faseranalysator die lokale Intensität der Färbung als Overall fiber damage index, kurz OFDI, objektiv beurteilt werden konnte. Aus Abbildung 4.3 wird ersichtlich, dass vereinzelt Fasern mehrere, normal zur Faserachse ausgerichtete Stauchungszonen aufweisen, in denen die äußere Zellwand eindeutig mechanisch beansprucht wurde. Wiederum andere Fasern zeigten überhaupt keine ersichtlichen Deformationen. Der OFDI stellt somit einen Mittelwert der



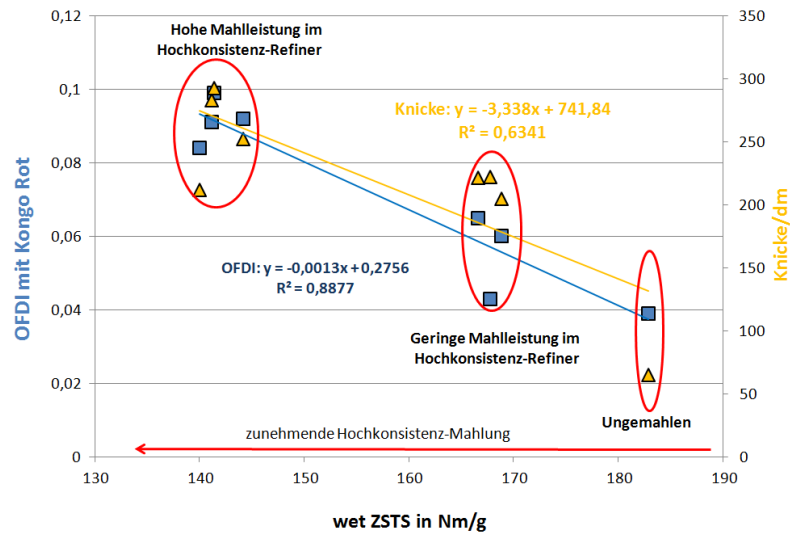
**Abbildung 4.3** Färbung lokaler Faserdefekte von ungebleichten Hochkonsistenzgemahlten Nadelholz-Sulfatfasern mit Kongo-Rot nach HOLZBAUER [2015]. Die Kreise zeigen Zonen mit Faserdefekten mit einer lokal intensiveren Färbung. Die Färbung wurde nach der in LEITNER ET AL. [2014] entwickelten Methode durchgeführt.

Faserdefekte einer Probe dar und lässt durch den gewählten Algorithmus keine Aussage über die Länge und die Verteilung der Defekte auf der Faser zu. Abbildung 4.4 (a) zeigt den Anstieg der Faserknicke und den Abfall der Nullreißlänge (wet ZSTS) mit zunehmender spezifischer Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner. Die geringere Festigkeit wird durch einen Anstieg der Faserknicke und des OFDI erklärt. Durch die Niederkonsistenz-Mahlung einer Probe, die zuvor bei einer hohen spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner gemahlen wurde, werden die Knicke mit zunehmendem Mahlgrad stetig reduziert, wodurch die Nullreißlänge ebenfalls ansteigt (siehe Abbildung 4.4 (b)). Da die Knicke und der OFDI jedoch sprunghaft abfallen bzw. ansteigen, lässt dies den Schluss zu, dass ein Teil der Faserknicke in zusätzliche axiale Faserstauchungen ungewandelt wurde, die dadurch die Dehnfähigkeit von Papier positiv beeinflussen können (siehe Abbildung 4.2).

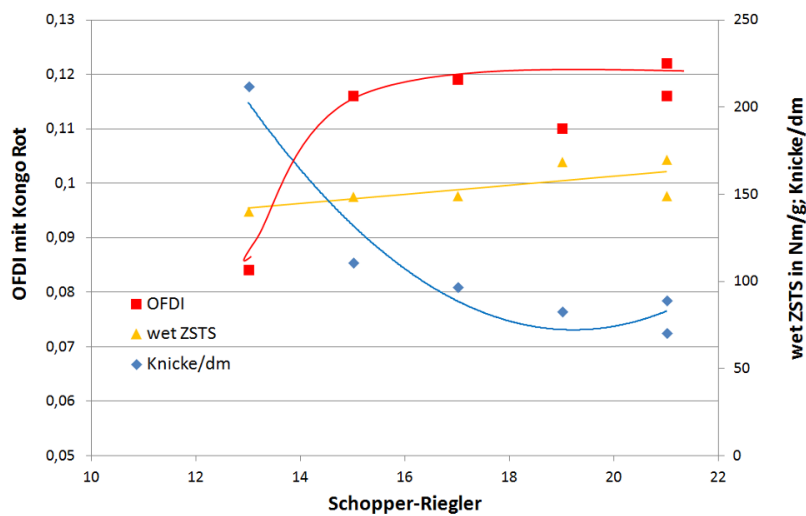
### 4.3 Papiereigenschaften bei freier Trocknung

Die Bruchdehnung hängt unter anderem von den Schrumpfkraften eines Fasernetzwerkes und der Behinderung des Schrumpfes ab. Nach SETH [2004] werden erstere vom Mahlunugs- und Quellunugszustand der Fasern bestimmt. In Abbildung 4.5 ist der Zusammenhang zwischen dem Schrumpf und der Bruchdehnung darge-

#### 4. Beurteilung des Mahlunzustandes Papiereigenschaften bei freier Trocknung 4.3



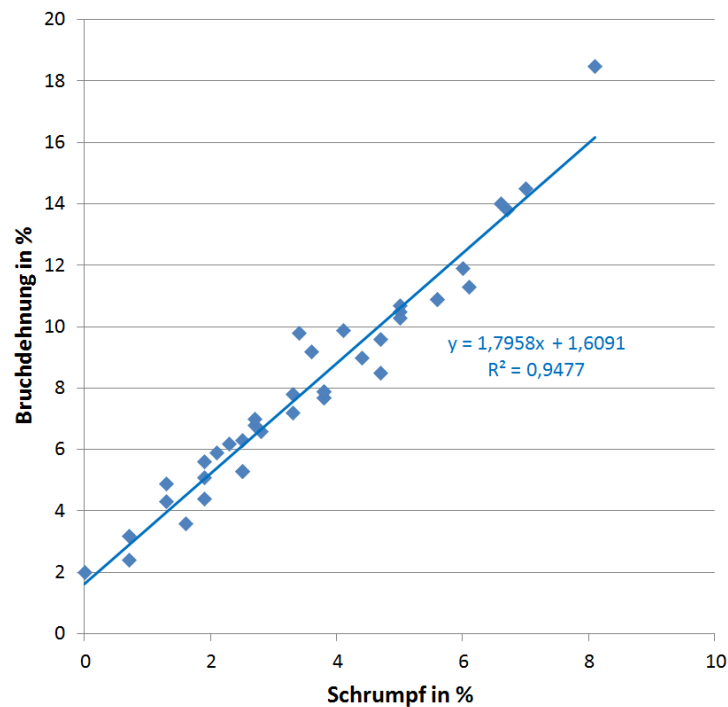
(a) Hochkonsistenz-Mahlung



(b) Niederkonsistenz-Mahlung

**Abbildung 4.4** Zusammenhang zwischen dem OFDI, der Faserknicke und der Nullreißlänge (wet ZSTS) von hoch- (oben) und niederkonsistenz-gemahlene(n) (unten) Kraftzellstoffen (LEITNER ET AL. [2013A]).

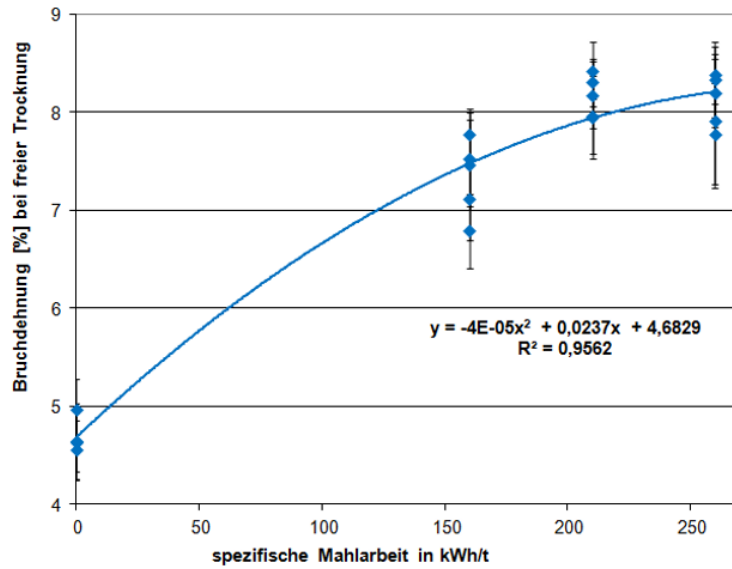
#### 4. Beurteilung des Mahlunzustandes Papiereigenschaften bei freier Trocknung 4.3



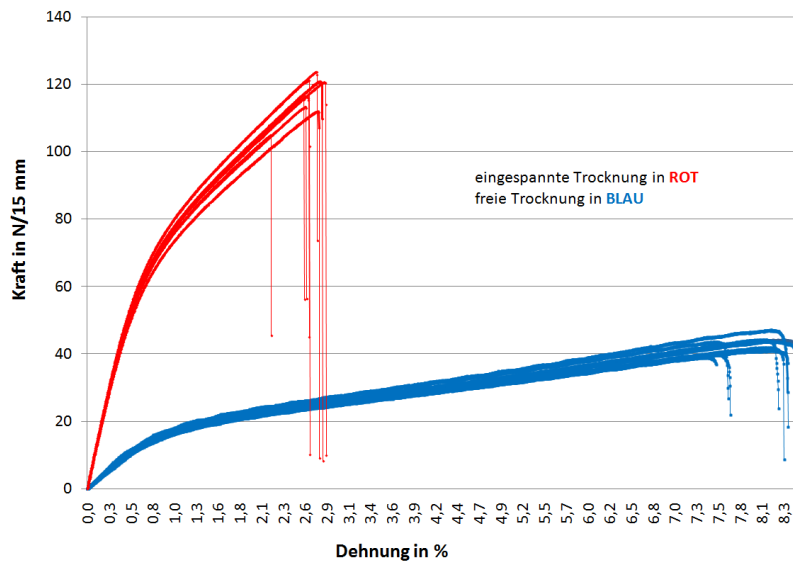
**Abbildung 4.5** Zusammenhang zwischen dem Schrumpf und der Bruchdehnung frei getrockneter Laborblätter. Daten entnommen aus WATSON ET AL. [1966].

stellt (WATSON ET AL. [1966]). Der Mahlunzustand von Nadel- und Laubholz-Sulfatzellstoff wurde durch eine PFI-Mahlung bei Konsistenzen zwischen 5 und 50 % variiert. Die Schrumpfung der Papierbahn in einer Sackkraftpapiermaschine ist erfahrungsgemäß im Bereich zwischen der eingespannten und der freien Trocknung. Dadurch wird auch das Dehnungsprofil zwischen der Rand- und der Mitteposition erklärt. Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Labordaten entsprechen somit nur ansatzweise den technologischen Papiereigenschaften nach der Trocknung in einer Sackkraftpapiermaschine. Mit der in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Methode zur freien Trocknung von Laborblättern wurde jedoch eine Möglichkeit geschaffen, um die Versuche im Labor-, Pilot- und Industriemaßstab direkt miteinander vergleichen zu können. Abbildung 4.6 veranschaulicht den Anstieg der Bruchdehnung mit zunehmender spezifischer Mahlarbeit im Hochkonsistenz-Refiner. Die Bruchdehnungen der Laborblätter entsprachen der Größenordnung der Querdehnungen in der Mitteposition der jeweiligen Tamboure zum Zeitpunkt der Probenahme. Die Form der Kraft-Dehnungs-Kurve einzelner Teststreifen von eingespannt- und frei getrockneten Laborblätter ist in Abbildung 4.7 anhand von verschiedenen Beispielen illustriert. Die geringere Steifigkeit und Festigkeit der frei getrockneten Laborblätter entsteht durch die Schrumpfung im Bereich der Faser-Faser-Bindung und durch die geringere Streckung gekräuselter und geknickter Fasern (siehe Kapitel 2.6.3). In Abbildung 4.8 sind in Bezug auf den Zugfestigkeitsindex, die Bruchdehnung, den Zug-

#### 4. Beurteilung des Mahlunzustandes Papiereigenschaften bei freier Trocknung 4.3



**Abbildung 4.6** Zusammenhang zwischen der Bruchdehnung frei geschrumpfter Laborblätter und der spezifischen Mahlarbeit im Hochkonsistenz-Refiner.



**Abbildung 4.7** Kraft-Dehnungs-Messungen zufällig ausgewählter Prüfstreifen von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern verschiedener Messserien.

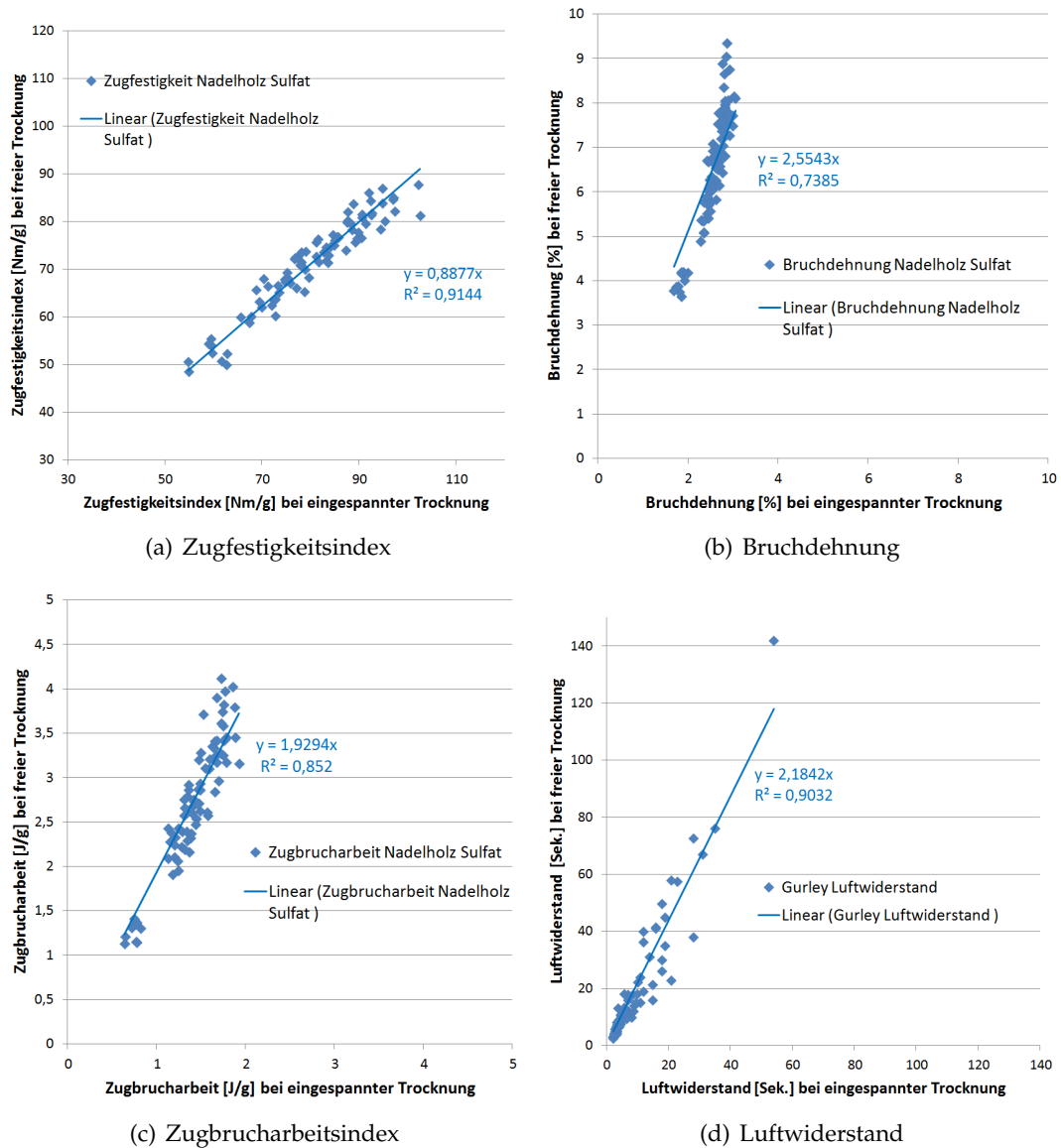
#### 4. Beurteilung des Mahlunzustandes Papiereigenschaften bei freier Trocknung 4.3

brucharbeitsindex und den Gurley Luftwiderstand die Korrelationen zwischen der freien und eingespannten Trocknung dargestellt. Der Mahlunzustand des ungebleichten Nadelholz-Sulfatzellstoffes wurde, ähnlich wie in den Untersuchungen von WATSON ET AL. [1966], durch eine PFI-Mahlung bei Konsistenzen zwischen 10 und 30 % erreicht. Mit Ausnahme der Bruchdehnung wurde bei der Zugfestigkeit, der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand jeweils ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von mehr als 0,85 erreicht. In den Untersuchungen von WATSON ET AL. [1966] wurden vergleichbare Werte erzielt (siehe Abbildung A.1 im Anhang). Das geringere Bestimmtheitsmaß der Bruchdehnung kann durch die Art der eingespannten Trocknung und deren Einfluss auf die Form der Einzelpunkte erklärt werden. Durch die Trocknung nach der Appita Standard Methode P203m erreichten WATSON ET AL. [1966] bei eingespannt getrockneten Laborblättern Bruchdehnungen von rund 2 bis 7 %. Die Bruchdehnungen von frei getrockneten Blättern bewegte sich zwischen 2 und 14 %. Dadurch wurden die Abweichungen von der Ausgleichsgeraden reduziert. Im Falle dieser Studie bewegten sich die Bruchdehnungen bei der eingespannten Trocknung nur zwischen 2 und 4 %.

Durch die freie Trocknung und die durch die geringere Streckung der Faserdeformationen entstandenen lokalen Spannungskonzentrationen kommt es zu einem schnelleren Versagen des Papiers (siehe Abbildung 4.8). Der Index der Zugfestigkeit ist dadurch um rund 12 % geringer als im Vergleich zu einer Trocknung ohne Schrumpf. Eben durch diesen Effekt steigt die Bruchdehnung um mehr als das 2,5fache an. Die Zugbrucharbeit von frei geschrumpften Blätter ist immerhin noch doppelt so groß als bei einer behinderten Trocknung. Durch den Schrumpf sinkt die Fläche und steigt das spezifische Volumen des Laborblattes an (WATSON ET AL. [1966]), wodurch der Luftwiderstand um mehr als das Doppelte ansteigt. Ein weiterer wesentlicher Grund für den hohen Luftwiderstand frei getrockneter Laborblätter kann durch die Methode bedingt sein, die sich wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben wurde, stark unterscheiden. Für die freie Trocknung wurde das gebildete Blatt in der Laborpresse stark entwässert. So stellte SETH [1990] fest, dass in Abhängigkeit von der Fasercoarseness mit steigender Pressenlast die Dichte linear und der Luftwiderstand exponentionell zunehmen.



#### 4. Beurteilung des Mahlunugszustandes Papiereigenschaften bei freier Trocknung 4.3



**Abbildung 4.8** Korrelation der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung, der Zugbrucharbeit und des Luftwiderstandes von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern. Der Mahlunugszustand wurde durch eine PFI-Mahlung bei Stoffdichten zwischen 10 und 30 % verändert.

## Verbesserung der Zugbrucharbeit

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Überprüfung der drei aufgestellten Hypothesen diskutiert.

In Bezug auf die erste Hypothese wird zunächst auf den Einfluss der Stoffdichte in der Hochkonsistenz-Mahlung eingegangen. In Laborversuchen wurde eine erste Abschätzung für die Betriebsversuche an der PM8 erhalten. Aufgrund der betrieblichen Limitation an der PM8 mußte beim Betriebsversuch die Stoffdichte im Einlauf des Hochkonsistenz-Refiners mit Frischwasser eingestellt werden. Dadurch wichen der pH-Wert und die Stofftemperatur signifikant von den üblichen Prozessbedingungen ab. Der Einfluss der Stofftemperatur und des pH-Wertes wurden innerhalb separater Versuche an der Pilotanlage der Firma Cellwood und am Hochkonsistenz-Refiner der PM8 untersucht.

In Bezug auf die zweite Hypothese wurde der Einfluss der Reihenfolge der Mahlung im Hoch- und in den einzelnen Niederkonsistenz-Refinern untersucht. Die Laborergebnisse aus den Mahlungen in der PFI-Mühle wurden in einem Betriebsversuch überprüft. Das Konzept einer Vormahlung vor der Hochkonsistenz-Mahlung wurde um eine Faserbehandlung im In-Line-Refiner erweitert. Innerhalb dieser Versuchsreihe konnten keine Betriebsversuche durchgeführt werden, weil eine In-Line-Mahlung nur bei Kraftliner-Fabriken Stand der Technik ist. Die Hochkonsistenz-Mahlung wurde durch eine Mahlung in der PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 30 % nachgestellt. Die dritte Hypothese zur knetenden Mahlung umfasste Versuche im Labor- sowie im Technikumsmaßstab. Bei ersteren Versuchen wurde grundsätzlich der Unterschied der Mahlbedingungen im Knet- und Scheiben-Disperger untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Technikumsversuche umgelegt. Dabei wurden zwei unterschiedlich stark entwässerte Zellstoffe bei verschiedenen Temperaturen im Andritz MSD RT Pressafiner mechanisch behandelt.

## 5.1 1. Hypothese Optimierung der Mahlung

Die erste Hypothese besteht darin, dass die Mittelkonsistenz-Mahlung die Hoch- und die Niederkonsistenz-Mahlung ersetzen kann, da die in der Niederkonsistenz-Mahlung auftretende Reduktion der Faserkräuslung vermieden wird und somit die für die Zugbrucharbeit wichtige Zugfestigkeit sowie die Bruchdehnung gleichzeitig verbessert werden. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Konsistenz in der PFI-Mühle diskutiert. Die daraus resultierten Erkenntnisse wurden innerhalb eines Maschinenversuches an der PM8 verifiziert. Der Einfluss der Stofftemperatur und des pH-Wertes wurden am Krüma-Scheiben-Disperger bei der Firma Cellwood untersucht und ebenfalls am Hochkonsistenz-Refiner der PM8 verifiziert.

### 5.1.1 Mittelkonsistenz-Mahlung in der PFI-Mühle

Als Vorbereitung für die Maschinenversuche an der PM8 wurden in der PFI-Mühle der Einfluss der Konsistenzen auf die Papiereigenschaften untersucht. Konsistenzen unter 10 % und über 30 % konnten nicht untersucht werden. Abbildung 5.1 zeigt den Einfluss der Umdrehungen in der PFI-Mühle bei verschiedenen Stoffdichten auf die Papiereigenschaften. Die Daten entsprechen Mittelwerten und Standardabweichungen aus drei unabhängigen Mahlungen. Die dargestellten Ergebnisse stimmen mit jenen von STEPHANSEN [1948], ARLOV AND HAUAN [1965], WATSON ET AL. [1966], KIBBLEWHITE [1974], MILLER [1989] und RÜF [1991] überein. Mit steigender Konsistenz sinkt die Zugfestigkeit stetig ab, wobei der Abfall bei einer Konsistenz von 15 % im Vergleich zu einer Stoffdichte von 10 % noch am geringsten ist. Im Vergleich zu 10 % Stoffdichte benötigt man bei einer Stoffdichte von mehr als 20 % mehr als die 4-fache Anzahl der Umdrehungen, um eine Zugfestigkeit von 70 Nm/g zu erreichen (siehe Abbildung 5.1). Eine umgekehrte Reihenfolge wurde bei der Bruchdehnung beobachtet, wo ein klarer Vorteil der Hochkonsistenz-Mahlung ersichtlich wurde. Es zeigte sich auch, dass die Zugbrucharbeit bei einer Mahlung im Bereich um 25 % jene bei 10 % Stoffdichte noch deutlich übertrifft und ebenfalls zu einem vergleichsweise geringeren Luftwiderstand führt. Die Faserkräuslung steigt mit steigender Stoffdichte an, wobei der größte Anstieg bei 2000 Umdrehungen beobachtet wurde, siehe Abbildung B.2 im Anhang. Dort wird auch gezeigt, dass kein eindeutiger Einfluss der Stoffdichte auf den Anstieg des Wasserrückhaltevermögens und der Faserkürzung beobachtet wurde. Abbildung 5.2 illustriert den Zusammenhang zwischen dem Wasserrückhaltevermögen bzw. der Faserkräuslung und der Bruchdehnung frei geschrumpfter Laborblätter. Mit steigendem Wasserrückhaltevermögen in Folge der Mahlung steigt die Bindungsfläche der Fasern an, wodurch in der Trocknung der Schrumpf in den Faserkreuzungspunkten besser aktiviert werden kann (SETH [2004]). So führt beispielsweise eine ausschließliche Niederkonsistenz-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff mit rund 120 kWh/t zu einer Bruchdehnung

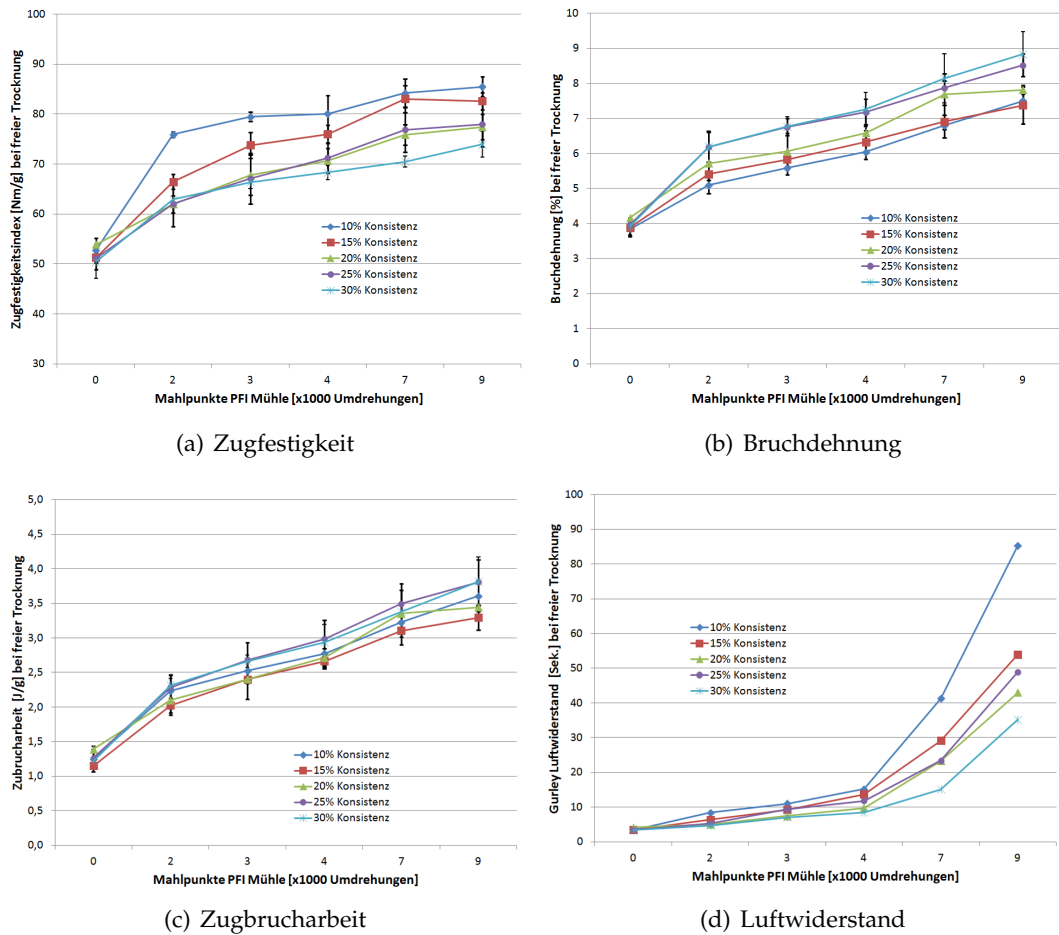
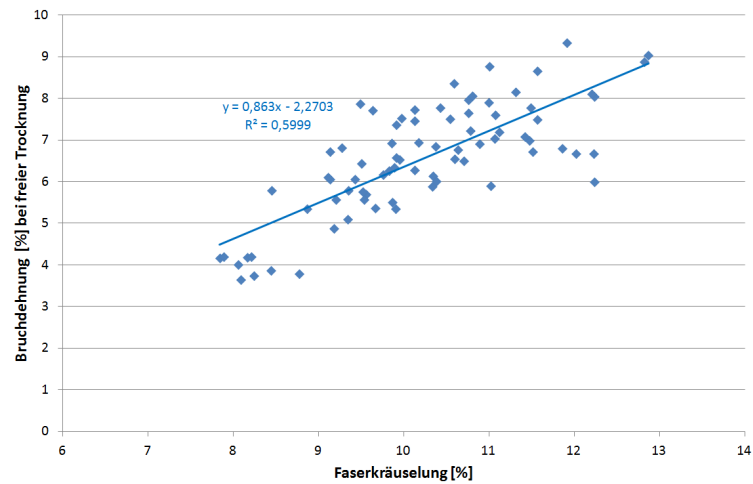
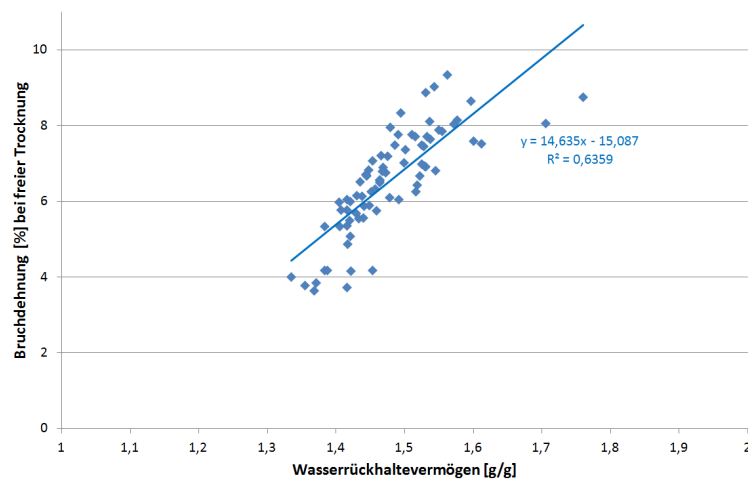


Abbildung 5.1 Einfluss der Stoffdichte bei der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und den Luftwiderstand von frei getrockneten Laborblättern.

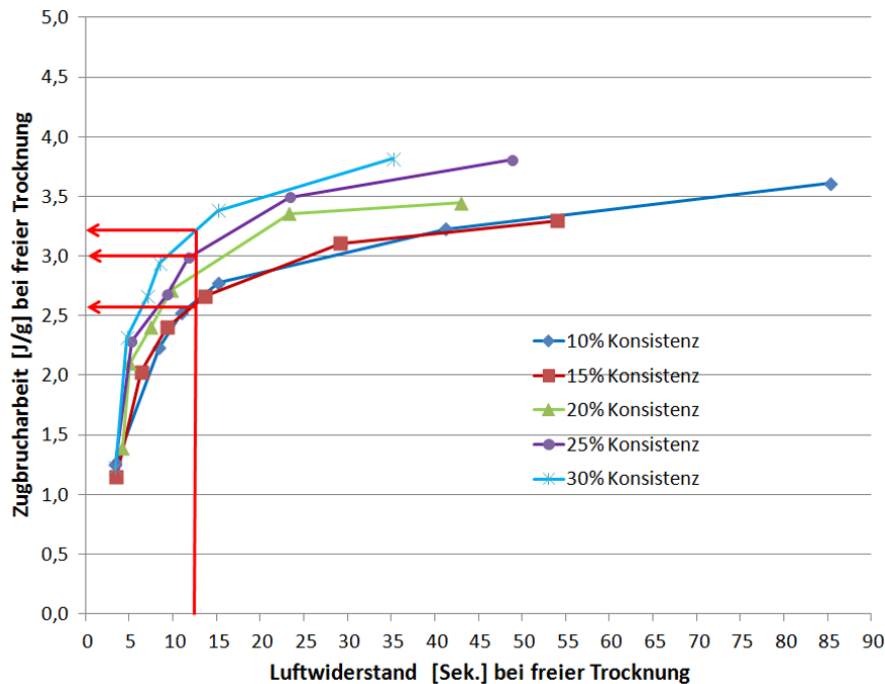


(a)



(b)

**Abbildung 5.2** Zusammenhang zwischen der Faserkräuselung (a) und dem Wasserrückhaltevermögen (b) mit der Bruchdehnung von PFI-gemahlene Nadelholz-Sulfatzellstoffen bei verschiedenen Stoffdichten.



**Abbildung 5.3** Abhängigkeit der Zugbrucharbeit von der Konsistenz und der Anzahl der Umdrehungen in der PFI-Mühle. Die einzelnen Punkte einer Kurve repräsentieren 0, 2000, 3000, 4000, 7000 und 9000 Umdrehungen. Bei einem Luftwiderstand willkürlich gewählten Bezugspunkt von 12 Sekunden wird mit höherer Stoffdichte eine Steigerung der Zugbrucharbeit erreicht.

zwischen 5 und 6 % in Querrichtung. Dies bedeutet einen Anstieg um 1 bis 2 % Bruchdehnung absolut. Erst durch die Hochkonsistenz-Mahlung steigt die Faserkräuselung an, wodurch die Bruchdehnung ebenfalls ansteigt. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Wasserrückhaltevermögen und der Faserkräuselung mit der Zugbrucharbeit wurde nicht gefunden. SHALLHORN AND GURNAGUL [2010] beschrieben, dass die für die Zugbrucharbeit wichtige Zugfestigkeit vom Wasserrückhaltevermögen und der Faserkräuselung abhängt. Da die Faserkräuselung ebenfalls die Bruchdehnung bestimmt, steigt die Zugbrucharbeit mit zunächst steigender Faserkräuselung an und fällt mit weiter zunehmender Kräuselung wieder ab. Abbildung 5.3 beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Luftwiderstand und der Zugbrucharbeit bei der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff mit unterschiedlichen Stoffdichten. Mit steigender Stoffdichte steigt die Zugbrucharbeit an. Bei einem Luftwiderstand von 12 Sekunden führte eine Mahlung bei 30 % Stoffdichte zu einer Zugbrucharbeit von 3,2 J/g. Jene bei einer Stoffdichte von 10 % hingegen lag mit 2,6 J/g auf einem um 19 % geringeren Niveau. Bei einer Stoffdichte von 25 % wurde mit 3 J/g eine um 6 % geringere Zugbrucharbeit erreicht. Vergleicht man jedoch die Anzahl der Umdrehungen, die für einen willkürlich gewählten Luftwiderstand von 12 Sekunden nötig sind, so wird deutlich, dass die Mahlleistung mit steigender Konsistenz

Ort der Probenahme	Faserlänge	Faserkräuselung	WRV	Zugfestigkeit
	mm	[%]	[g/g]	[Nm/g]
LBF PM8	2,5	10,9	1,35	35,1
Flockentrocknung	2,3	12,2	1,15	21,9

**Tabelle 5.1** Fasereigenschaften und Zugfestigkeitsindex frei getrockneter Laborblätter zweier Zellstoffe für Beurteilung des Temperatureinflusses im Krüma- und Hochkonsistenz-Refiner der PM8. Vergleich der zeitgleichen Probenahme am Lindbladfilter (LBF) der PM8 mit der in der Flockentrocknungsanlage vor der Versendung des Stoffes zu Cellwood AB.

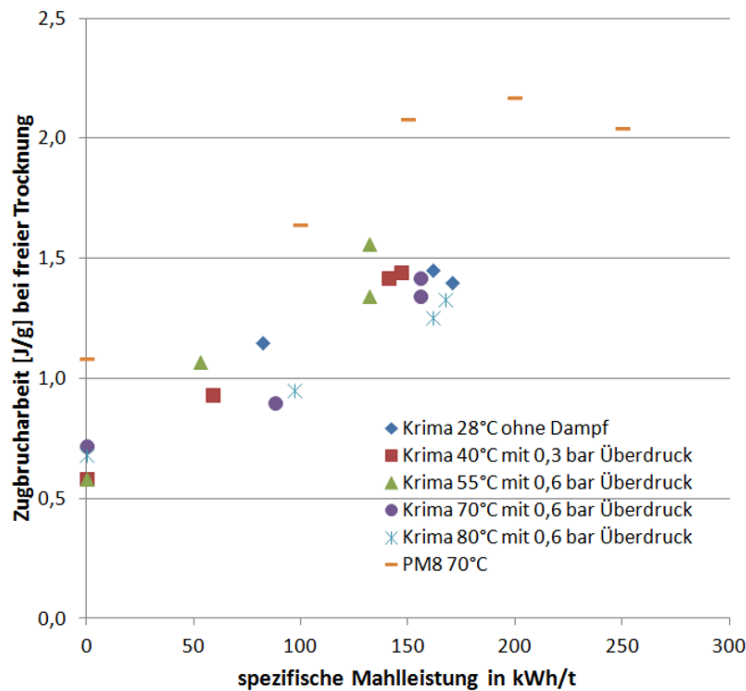
zunimmt. Bei Stoffdichten von 10 und 25 % werden 2300 bzw. 3000 Umdrehungen benötigt. Bei einer Konsistenz von 30 % steigt dieser Bedarf auf 5600 Umdrehungen an.

In Bezug auf das Verhältnis zwischen der Zubrucharbeit, der spezifischen Mahlleistung (i.e. Umdrehungen) und dem Luftwiderstand ist für die Betriebsversuche an der PM8 eine Reduktion der Stoffdichte im Hochkonsistenz-Refiner auf 25 % erstrebenswert. Im Vergleich zu einer Stoffdichte von 30 % lag die Zugfestigkeit bei 25 % Stoffdichte erst bei mehr als 3000 Umdrehungen deutlich darüber (siehe Abbildung 5.1).

### 5.1.2 Einfluss der Temperatur und des pH-Wertes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits gezeigt, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Zugbrucharbeit und die Porosität hat. Die Bruchdehnung und die Zugbrucharbeit stiegen und der Luftwiderstand sank beim Kneten oder Mahlen im Hochtemperatur-Bereich (SJOBERG AND HÖGLUND [2005]).

Unter betrieblichen Bedingungen liegt die Stofftemperatur im Einlauf des Hochkonsistenz-Refiners bei rund 70 °C und der pH-Wert bei 9,5. Wie in Abbildung 5.9 noch genauer beschrieben wird, musste beim Versuch zur Mittelkonsistenz-Mahlung die Stoffdichte mit Frischwasser eingestellt werden. Dadurch wichen der pH-Wert und die Stofftemperatur signifikant von den üblichen Prozessbedingungen ab. Der Temperatureinfluss wurde mit einem Versuch bei Cellwood nachgestellt, wozu einer auf 48 % Stoffdichte entwässerter Zellstoff an der Walzenpresse der Flockentrocknungsanlage entnommen wurde. Zeitgleich dazu wurde eine Probe am Lindbladfilter der PM8 entnommen, die als Referenz diente (Tabelle 5.1). Durch die unterschiedliche Stoffführung in der Wäsche der Zellstofffabrik vor der Flockentrocknungsanlage und dem hohen Trockengehalt in der Walzenpresse in der Flockentrocknungsanlage unterschieden sich die beiden Zellstoffe hinsichtlich der längengewichteten Faserlänge, der Faserkräuselung und der Faserquellung teilweise gravierend. Wie in Tabelle 5.1 dargestellt, führte die Entwässerung des Zellstoffes in der Walzenpresse der Flockentrocknungsanlage zu einem signifikanten Rückgang des Wasserrückhaltevermögens (MCKINNEY [1995]) und einem Verlust der Zugfestig-



**Abbildung 5.4** Vergleich der Zugbrucharbeit in Folge der Hochkonsistenz-Mahlung im Krima-Refiner bei verschiedenen Stofftemperaturen mit der Hochkonsistenz-Mahlung an der PM8.

keit (RODHAMMAR AND LARSSON [2001]). Vergleicht man die Zugfestigkeit der Probe vor der Hochkonsistenz-Mahlung an der PM8 mit den Werten für ungemahlene Zellstoff aus Abbildung 5.1, so wird klar, dass die Zellstoffqualität zum Zeitpunkt der Probenahme ebenfalls nicht repräsentativ war.

### **Einfluss der Stofftemperatur bei der Hochkonsistenz-Mahlung**

Im Rahmen der Versuche an der Pilotanlage der Firma Cellwood AB wurde die Temperatur zwischen 28 und 80 °C variiert. Der pH-Wert wurde mit verdünnter Natronlauge auf 9 angepasst. Die Stoffdichte schwankte zwischen 32 und 35 %. Abbildung 5.4 verdeutlicht den Einfluss der Stofftemperatur auf den Anstieg der Zugbrucharbeit freitrockneter Laborblätter. Darin wird gezeigt, dass kein Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Zugbrucharbeit und der Stofftemperatur besteht. Der Anstieg der Zugbrucharbeit mit zunehmender spezifischer Mahlleistung im Krima-Refiner ist unabhängig von der jeweiligen Stofftemperatur mit jenem im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 grundsätzlich vergleichbar, wenngleich die Zugbrucharbeit im unbehandeltem Zustand unterschiedlich war. Die Gründe dafür sind in Tabelle 5.1 angeführt. Die dem Anstieg zugrunde liegenden Einflussgrößen unterscheiden sich bei den beiden Refinern grundlegend. Bei der Mahlung an der PM8 stiegen mit steigender spezifischer Mahlleistung die Faserkräuselung, die Bruchdehnung und dadurch die Zug-



brucharbeit an. Die Zugfestigkeit sank geringfügig ab (siehe Abbildung B.3 im Anhang). Durch die Disperger-Platten am Krima-Refiner stieg mit steigender Mahlleistung der Zugfestigkeitsindex an, während die Faserkräuselung und die Bruchdehnung absanken.

Ein eindeutiger Effekt der Stofftemperatur auf die Faserkräuselung konnte nicht beobachtet werden. Inwiefern die Erweichung des mit rund 6 % restlichen Lignins in der Faserwand einen Einfluss bei der Hochkonsistenz-Mahlung hat, konnte in der Literatur nicht zufriedenstellend beantwortet werden.

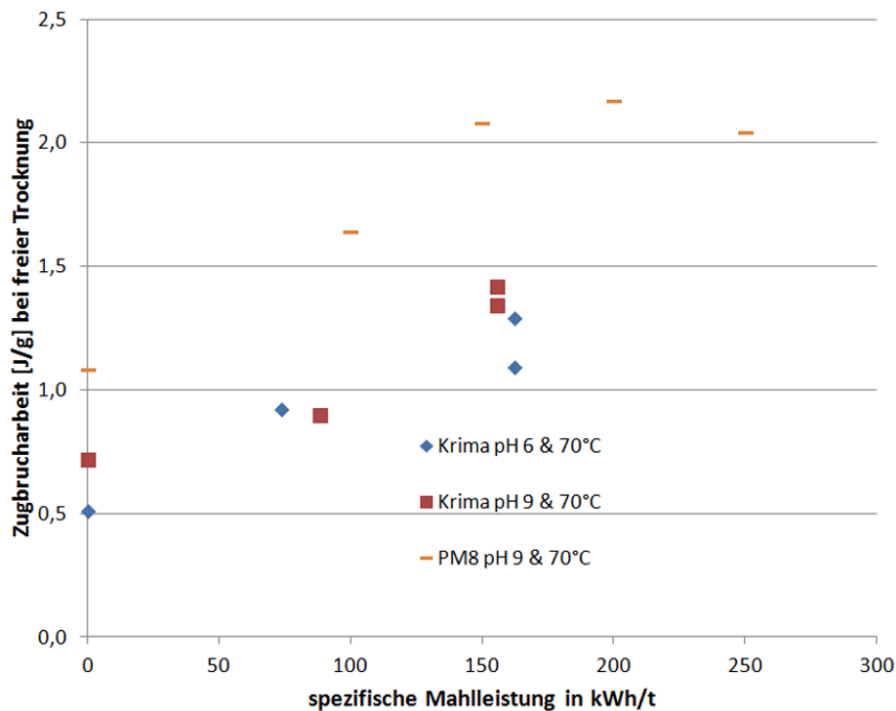
### **Einfluss des pH-Wertes bei der Hochkonsistenz-Mahlung**

In der Studie von JÖBSTL [1999] wurde gezeigt, dass bei einem pH-Wert zwischen 9 und 10,8 die Zugbrucharbeit nicht beeinflusst wird. Die Zugfestigkeit sank und die Bruchdehnung stieg mit steigendem pH-Wert. Bei derartigen Abstufungen des pH-Wertes wie sie JÖBSTL [1999] untersuchte, können nur schwer ausreichend gute Aussagen über die Wichtigkeit des pH-Wertes gemacht werden. Um die dahinter liegenden Effekte besser zu verstehen, wurden verschiedene Versuche am Krima-Scheibendisperger und dem Hochkonsistenz-Refiner an der PM8 durchgeführt, bei denen der pH-Wert bis auf 6 abgesenkt wurde. Die dabei zu Grunde liegende Annahme ist, dass durch die verminderte Quellung im leicht sauren Bereich neben der Flexibilität der Fasern (ECKHART [2009]) auch die Faserkräuselung und die Fibrillierung abnehmen.

#### Mahlung im Krima-Scheiben-Disperger

Wie bereits zuvor beschrieben, wurden bei den Versuchen zum Einfluss des pH-Werts möglichst vergleichbare Bedingungen zum industriellen Prozess eingestellt. Die Temperatur wurde auf 70 °C eingestellt und die Stoffdichte im Auslauf der Schneckenpresse schwankte zwischen 35,5 und 36,9 %. Der pH-Wert wurde im Pulper mit verdünnter Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure auf 9 bzw. 6 eingestellt. In Abbildung 5.5 wird der Einfluss des pH-Wertes bei der Hochkonsistenz-Mahlung dargestellt. Wie erwartet ist mit 0,72 J/g die Zugbrucharbeit des gequolleneren ungemahlten Stoffes um 0,21 J/g größer als jene des abgesäuerten Stoffes. Hinsichtlich der Steigerung der Zugbrucharbeit lassen die Ergebnisse in Abbildung 5.5 keinen eindeutigen Schluss zu. Bei einer vergleichbaren spezifischen Mahlleistung von rund 160 kWh/t kommt es in beiden Fällen zumindest zu einer Verdoppelung der Zugbrucharbeit. Das Wertepaar bei pH 6 hat jedoch eine größere Streubreite, wodurch keine genaue Aussage möglich ist.

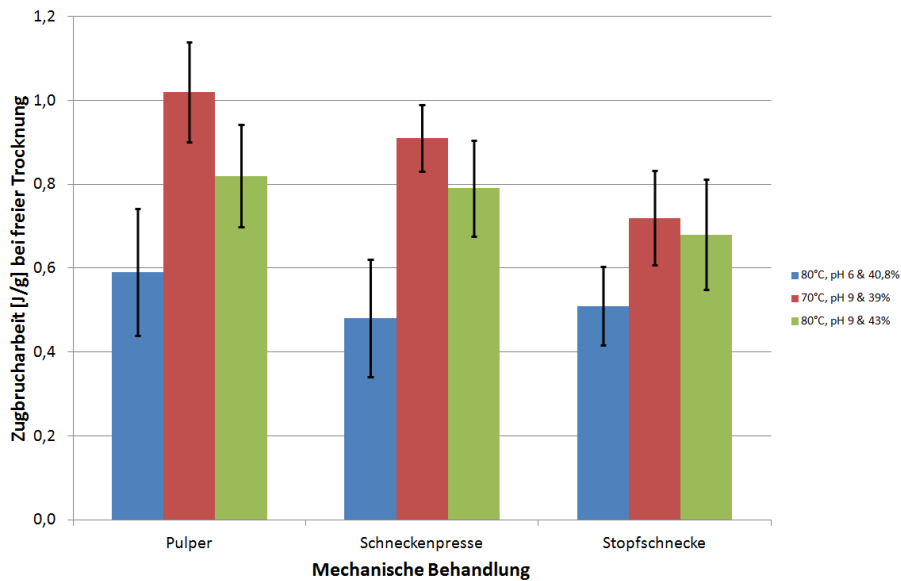
Die weiteren Papiereigenschaften zu diesem Versuch sind in Abbildung B.4 im Anhang zusammengefasst. Darin ist ersichtlich, dass durch die Disperger-Platten am Krima-Refiner mit steigender Mahlleistung der Zugfestigkeitsindex sehr stark



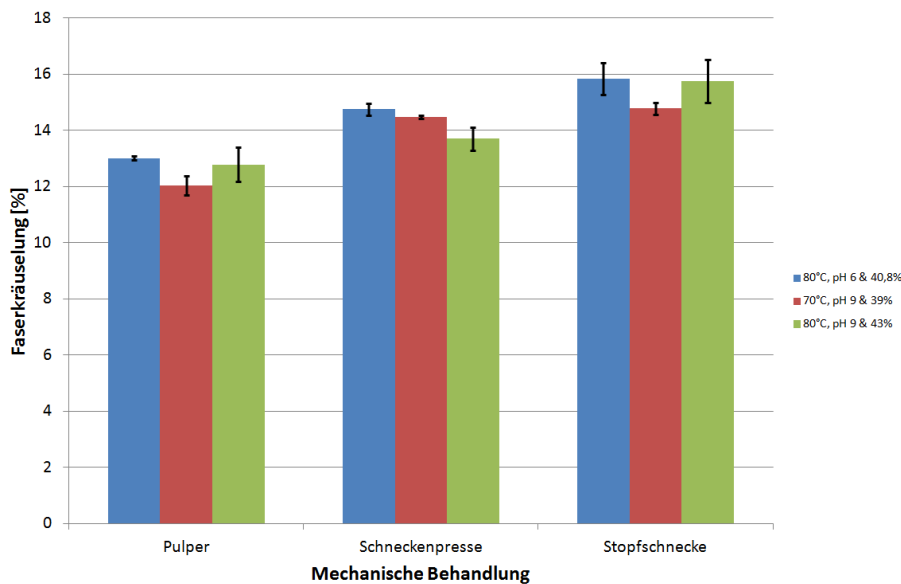
**Abbildung 5.5** Zugbrucharbeit in Folge der Hochkonsistenz-Mahlung im Krima- und im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 bei zwei verschiedenen pH-Werten.

anstieg, während die Faserkräuselung und die Bruchdehnung absanken. Dieses Verhalten entspricht eher der Mahlwirkung eines Niederkonsistenz-Refiners als eines Hochkonsistenz-Refiners.

Durch die Konfiguration der Versuchsanlage wurde der ungebleichte Zellstoff in der Schneckenpresse und der darauffolgenden Stopfschnecke auch bei den beiden pH-Werten knetend behandelt. Abbildung 5.6 veranschaulicht den Einfluss des pH-Wertes und der Temperatur auf die Zugbrucharbeit. Nach Aufschlagen des entwässerten Zellstoffes im Niederkonsistenz-Pulper war die Zugbrucharbeit bei einem hohen pH-Wert und einer geringeren Temperatur am größten. Durch die knetende Zellstoffbehandlung sank die Zugbrucharbeit bei den Stoffen mit pH 9 drastisch ab. Der mittlere Abfall war bei 70 °C mit rund 30 % deutlicher ausgeprägt als bei 80 °C mit rund 17 %. Bei einem pH-Wert von 6 war keine Veränderung zu beobachten. Die Reduktion der Zugbrucharbeit wurde nicht durch eine geringere Dehnung sondern durch einen Abfall der Zugfestigkeit in Folge einer gestiegenen Faserkräuselung hervorgerufen (siehe Abbildung 5.7). Der Anstieg der Faserkräuselung ist unabhängig von den Prozessbedingungen. Es wurden keine Messungen des Wasserrückhaltevermögens durchgeführt.



**Abbildung 5.6** Einfluss der mechanischen Faserbehandlung von ungebleichtem Sulfatzellstoff auf die Zugbrucharbeit nach dem Aufschlagen des entwässerten Stoffes im Niederkonsistenz-Pulper sowie in einer nachfolgenden Entwässerung in der Schneckenpresse und einer knetenden Mahlung in einer Stopfschnecke.



**Abbildung 5.7** Einfluss der mechanischen Faserbehandlung von ungebleichtem Sulfatzellstoff auf die Faserkräuselung nach dem Aufschlagen des entwässerten Stoffes im Niederkonsistenz-Pulper sowie in einer nachfolgenden Entwässerung in der Schneckenpresse und einer knetenden Mahlung in einer Stopfschnecke.

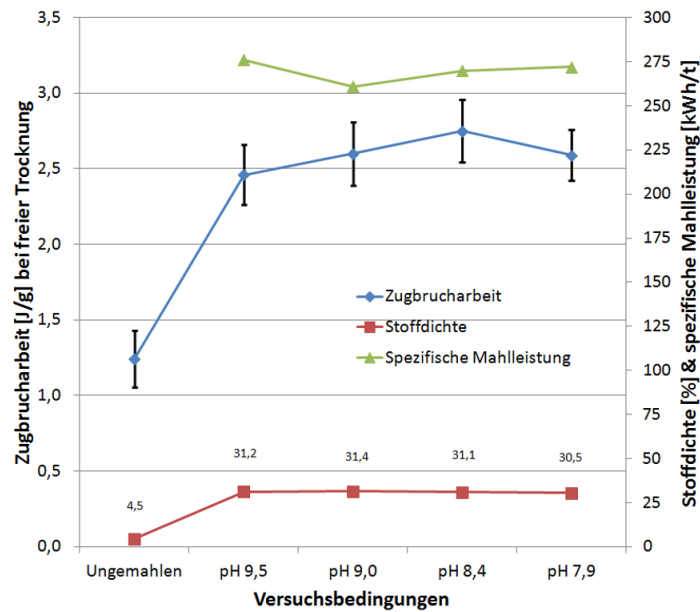
Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8

Wie bereits zuvor festgestellt wurde, gibt es einige Gründe für die Unterschiede zwischen der Mahlung im Krima- und Hochkonsistenz-Refiner der PM8. Wie bereits in Tabelle 5.1 festgestellt wurde, waren die Ausgangsbedingungen deutlich unterschiedlich. Die Zellstoffqualität an der PM8 war im Vergleich zur Mahlung im Krima-Refiner deutlich besser. Zudem gleicht die Mahlwirkung im Krima-Refiner eher einem Niederkonsistenz- als einem Hochkonsistenz-Refiner. Dadurch sind nur Rückschlüsse innerhalb einer Versuchsreihe möglich.

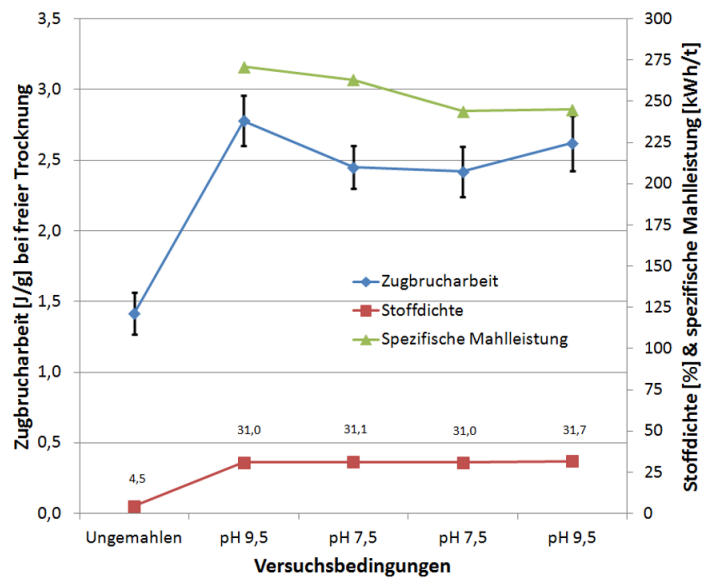
Der Einfluss des pH-Wertes wurde innerhalb von zwei Betriebsversuchen verifiziert. Durch die Dosierung verdünnter Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure am Auslauf des Lindbladfilters wurde der pH-Wert in einem Bereich von 9,5 bis 7,5 variiert. Durch die Verweilzeit des Stoffes von rund 3 bis 5 Minuten im Lindbladbehälter wurde angenommen, dass sich die Faserquellung in dieser Zeit angepasst hat. Abbildung 5.8 fasst den Einfluss des pH-Wertes auf die Stoffdichte nach der Entwässerung im Doppelsiebeindicker und die spezifische Zugbrucharbeit nach einer Mahlung bei rund 270 kWh/t (erster und zweiter Versuch) und bei 245 kWh/t (zweiter Versuch) zusammen. Der pH-Wert hatte bei beiden Versuchen keinen Einfluss auf die Entwässerbarkeit im Doppelsiebeindicker. Diese Erkenntnis, dass eine geringere Faserquellung bei niedrigeren pH-Werten keine positive Auswirkung auf die Entwässerbarkeit bzw. den Endtrockengehalt hat, war unerwartet. Beim ersten Betriebsversuch (siehe Abbildung 5.8, oben) wurde ungebleichter Sulfatzellstoff mit rund 270 kWh/t gemahlen und es zeigte sich, dass die Zugbrucharbeit bis zu einem pH-Wert von 8,4 zunächst nicht signifikant anstieg. Bei einer weiteren Absäuerung in den neutralen Bereich sank diese wieder geringfügig ab. Die Zugbrucharbeit wurde maßgeblich von der Zugfestigkeit beeinflusst, die beim Absäuern auf einem pH-Wert von 8,4 anstieg und erst bei weiterer Dosierung von Schwefelsäure abfiel (siehe Abbildung B.6 im Anhang). Dieses Maximum der Zugfestigkeit bei einem pH-Wert von 8,4 entspricht nicht den Erkenntnissen einer Mondi-internen Vorstudie (Rüf [1981]), wo ein stetiger Abfall der Zugfestigkeit von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff mit sinkendem pH-Wert beobachtet wurde. In der vorliegenden Arbeit folgte der Luftwiderstand dem Verlauf der Zugfestigkeit (siehe Abbildung B.6 im Anhang). Die Bruchdehnung blieb in diesem Bereich maßgeblich unbeeinflusst. Durch die Reduktion des pH-Wertes auf 8,4 konnte im Vergleich zur ursprünglichen Betriebsweise bei pH 9,5 die Zugbrucharbeit um rund 0,3 J/g bzw. um rund 12 % verbessert werden. Die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant unterschiedlich.

Beim zweiten Versuch (Abbildung 5.8, unten) wurde der Einfluss der spezifischen Mahlleistung bei zwei verschiedenen pH-Werten untersucht. In beiden Fällen führte eine zu starke Absäuerung zu einem Verlust der Zugbrucharbeit. Bei einer Mahlleistung von rund 270 kWh/t und einem pH-Wert von 7,5 betrug die Reduktion der Zugbrucharbeit im Vergleich zu pH 9,5 0,32 J/g beziehungsweise rund 12 %. Diese

5. Verbesserung der Zugbrucharbeit 1. Hypothese Optimierung der Mahlung 5.1



(a) erster Versuch



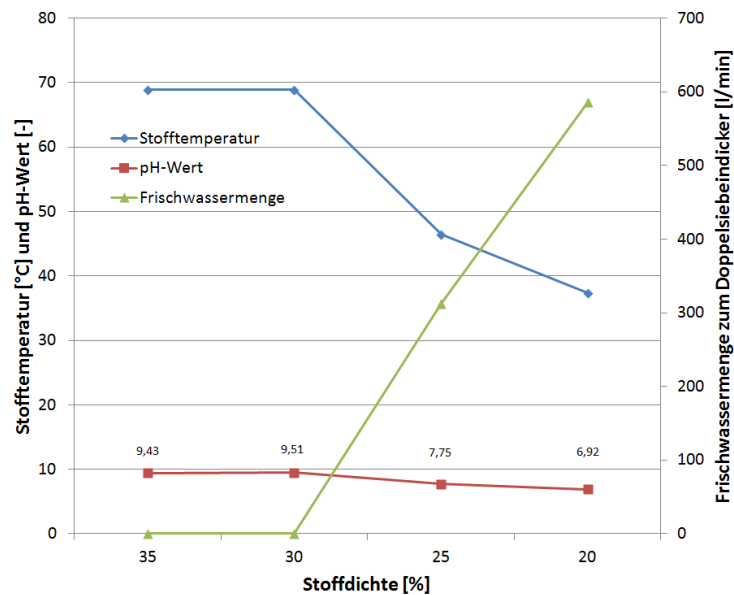
(b) zweiter Versuch

Abbildung 5.8 Einfluss des pH-Wertes auf die Stoffdichte im Doppelsiebeindicker und die Zugbrucharbeit im Hochkonsistenz-Refiner der PM8.

fiel bei einer Mahlleistung von 245 kWh/t mit 7,5 % bereits deutlich geringer aus. In Bezug auf die im folgenden Abschnitt diskutierte Mittelkonsistenz-Mahlung wird abschließend festgehalten, dass durch die Dosierung von Frischwasser an der Papiermaschine und dem damit verbundenen Abfall des pH-Wertes auf bis zu 6,92 (siehe Abbildung 5.9) es zu einem geschätzten Verlust der Zugbrucharbeit von rund 0,3 J/g kommt.

### 5.1.3 Mittelkonsistenz-Mahlung an der Papiermaschine

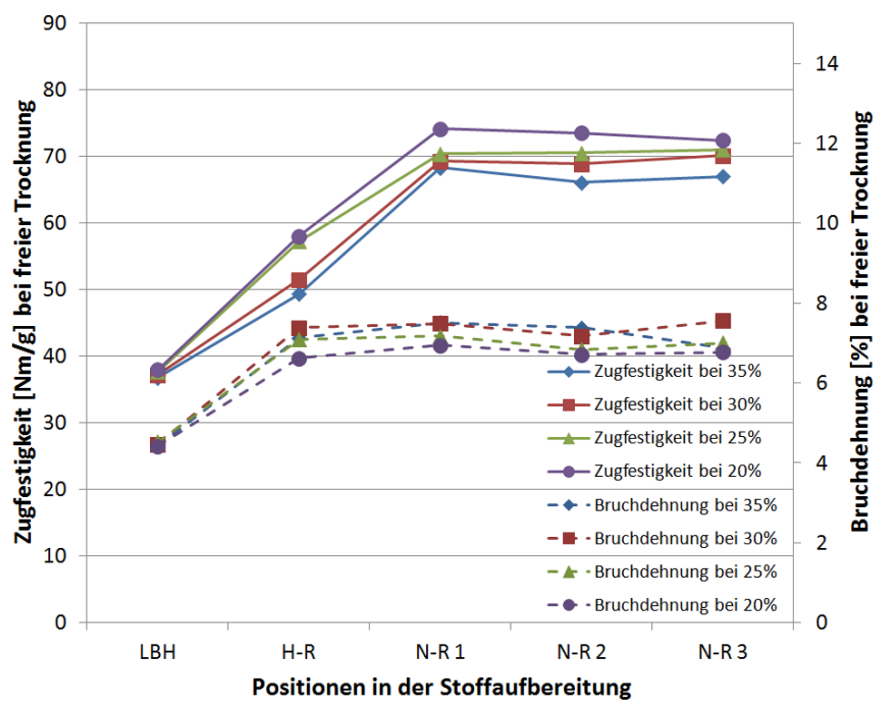
In Abschnitt 5.1.1 stellte sich heraus, dass eine Mittelkonsistenz-Mahlung bei einer Stoffdichte von 25 % und einem Luftwiderstand von 12 Sekunden im Vergleich zur klassischen Hochkonsistenz-Mahlung bei mehr als 35 % Stoffdichte eine energetisch und technologisch interessante Option darstellt. Im Rahmen eines Betriebsversuches wurde der Einfluss der Stoffdichte am Hochkonsistenz-Refiner der PM8 untersucht. Die Reduktion der Stoffdichte wurde durch zwei Maßnahmen schrittweise bewerkstelligt. Durch eine Entlastung der Presswalzen des Doppelsiebeindickers wurde der Trockengehalt von den üblichen 35 % auf 30 % reduziert. Für Stoffdichten kleiner 30 % wurden mittels eines speziell angefertigten Sprühbalkens unterschiedliche Mengen an Frischwasser auf die entwässerte Bahn gesprüht (siehe Abbildung 3.6 in Abschnitt 3.1.5). Die Dosierung von Warmwasser war in Bezug auf die notwendigen Mengen an Verdünnungswasser nicht möglich. Abbildung 5.9 stellt den Einfluss der Frischwasserdosierung auf die Stofftemperatur und den pH-Wert in Abhängigkeit der eingestellten Stoffdichte dar. Mit zunehmender Menge an Frischwasser sanken die Temperatur und der pH-Wert des Stoffes deutlich ab. Im vorhergehenden Kapitel konnte zwar kein eindeutiger Einfluss der Temperatur auf die Zugbrucharbeit nachgewiesen werden, jedoch der Abfall derselbigen um rund 0,3 J/g mit sinkendem pH-Wert wurde gezeigt. In einem auf eine Mittelkonsistenz-Mahlung ausgelegten Prozess würde die Konsistenz mit Filtrat anstatt mit Frischwasser eingestellt werden. Aus diesem Grund wird in dieser Studie der Einfluss der Konsistenz bei Werten kleiner als 30 % Stoffdichte auf die Zugbrucharbeit um rund 0,3 J/g unterschätzt. Die Erkenntnisse der Laborstudie aus Abschnitt 5.1.1 wurden im Betriebsversuch bestätigt (siehe Abbildung 5.10). Mit sinkender Stoffdichte nahm die Zugfestigkeit zu und die Bruchdehnung ab. In Bezug auf die Zugfestigkeit unterschieden sich die Wertepaare der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner bei 35 und 30 % beziehungsweise bei 25 und 20 % nur geringfügig voneinander. Bei letzteren beiden führte eine spezifische Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner von 180 kWh/t zu einem Anstieg der Zugfestigkeit um rund 20 Nm/g gegenüber dem ungemahlten Stoff. Bei einer Stoffdichte von 30 und 35 % betrug der Anstieg nur rund 12 Nm/g. Bei 25 % Stoffdichte ist die Bruchdehnung von Laborblättern nach dem Hochkonsistenz-Refiner mit 7,1 % nur um 0,2 % unter jener bei einer Stoffdichte von 30 %. Erst bei einer Stoffdichte von 20 % sinkt die Bruchdehnung auf 6,6 % ab. Dem Internen Erkenntnisstand bei Mondi



**Abbildung 5.9** Dosierung von Frischwasser beim Betriebsversuch zur Mittelkonsistenz-Mahlung an der PM8 und dessen Einfluss auf die Stofftemperatur und den pH-Wert.

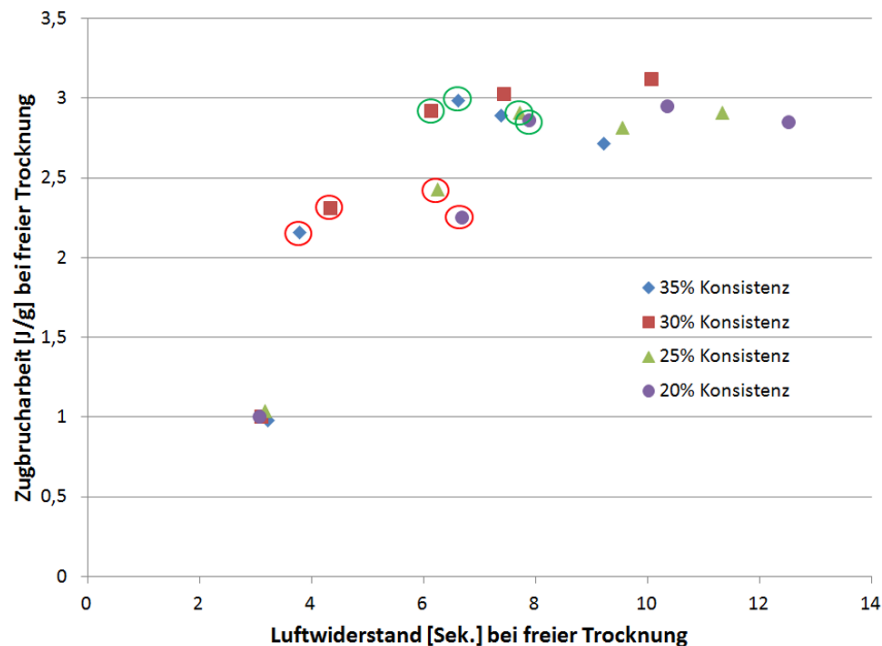
Frantschach zufolge ist der Einfluss der Stoffdichte bei kommerziellem Sackkraftpapier stärker ausgeprägt.

Ein bemerkenswertes Ergebnis wurde in Bezug auf die Niederkonsistenz-Mahlung erhalten. Die Größenordnungen der Zugfestigkeiten und der Bruchdehnungen einzelner Versuchspunkte blieben zwar selbst nach der Niederkonsistenz-Mahlung annähernd erhalten, jedoch führte nur der erste Refiner zu einem nennenswerten Anstieg der Zugfestigkeit bei annähernd gleichbleibender Bruchdehnung (siehe Abbildung 5.10). Es wird klar, dass es bei der Mahlung im zweiten und dritten Refiner gewisse Unstimmigkeiten gegeben haben muss. Abbildung 5.11 stellt den Zusammenhang zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand dar. Die rot eingekreisten Punkte entsprechen den Proben im Hochkonsistenz-Refiner. Mit sinkender Stoffdichte im Hochkonsistenz-Refiner nahm der Luftwiderstand stetig zu. Dieser Trend setzt sich auch in der Niederkonsistenz-Mahlung fort. Im Vergleich zur Hochkonsistenz-Mahlung bei 35 % Stoffdichte mit einer Zugbrucharbeit von 2,2 J/g und einem Luftwiderstand von 3,8 Sekunden führte eine Reduktion der Stoffdichte um 10 % zu 2,4 J/g und 6,3 Sekunden bzw. eine Reduktion der Stoffdichte um 15 % zu 2,3 J/g und 6,7 Sekunden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass für hochporöse Papiere die spezifische Mahlleistung stark reduziert werden müsste, worunter die Zugbrucharbeit stark leiden würde. Aus dem Erfahrungsschatz heraus führt bereits eine geringe Zugabe von Spülwasser im Einlauf des Hochkonsistenz-Refiners zu einem bemerkbaren Abfall der Zugbrucharbeit und somit zu Ausschuss. Die in Abbildung 5.11 grün eingekreisten Punkte entsprechen den Proben im ersten Niederkonsistenz-



**Abbildung 5.10** Einfluss der Stoffdichte bei der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner (H-R) der PM8 mit einer spezifischen Mahlleistung von 180 kWh/t und bei der Niederkonsistenz-Mahlung (N-R) in drei Stufen zu je 40 kWh/t. Der ungemahlene Stoff im Lindbladbehälter (LBH) dient als Referenzpunkt.





**Abbildung 5.11** Einfluss der Stoffdichte im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 bei einer spezifischen Mahlleistung von 180 kWh/t auf das Verhältnis zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand frei getrockneter Blätter. Rot eingekreiste Punkte stellen die Papiereigenschaften nach der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner und grün eingekreiste Punkte jene nach der ersten Niederkonsistenz-Mahlung dar.

Refiner. Der Unterschied des Luftwiderstandes nach der Hochkonsistenz-Mahlung verringerte sich von 2,5 Sekunden bei 25 % Stoffdichte bzw. von 2,9 Sekunden bei 20 % Stoffdichte auf 1,1 bzw. 1,3 Sekunden nach der ersten Niederkonsistenz-Mahlung. Die Zugbrucharbeit war vergleichbar. Mit der weiteren Niederkonsistenz-Mahlung in den verbleibenden zwei Refinern stieg der Unterschied des Luftwiderstandes wieder an. Es wurde nicht untersucht, ob die Zugabe von Frischwasser die Stofftemperatur und den pH-Wert in der Niederkonsistenz-Mahlung beeinflusst hat. Grundsätzlich führt eine geringere Stofftemperatur (ANON [1980], WIESINGER [2007]) zu einer höheren und ein geringerer pH-Wert (RÜF [1981], STEPHANSEN [1948]) zu einer geringeren Zugfestigkeit bei der Mahlung. Die in der Hochkonsistenz-Mahlung erzeugten Faserdeformationen sollten in einem bestimmten Bereich der Stofftemperatur ebenfalls besser erhalten bleiben (siehe Abschnitt 4.1). Trotz der im Vergleich zur Hochkonsistenz-Mahlung guten Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Zugbrucharbeit des Zellstoffes aus der Mittelkonsistenz-Mahlung bei einer Stoffdichte von 25 % kann diese aufgrund des deutlich höheren Luftwiderstandes nicht bei der Herstellung von hochporösen Sackkraftpapieren angewendet werden. Für Sorten mit geringeren Anforderungen an die Luftdurchlässigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften

ten bietet die Mittelkonsistenz-Mahlung hingegen eine Möglichkeit zur Einsparung von Mahlleistung in der Niederkonsistenz-Mahlung.

## 5.2 2. Hypothese Mahlreihenfolge

Die zweite Hypothese bezieht sich auf die Verbesserung der Zugbrucharbeit in der Hochkonsistenz-Mahlung durch eine vorhergehende mechanische Faserbehandlung. Wie bereits eingehend erwähnt wurde, besteht die traditionelle Art der Stoffaufbereitung aus einer Hochkonsistenz-Mahlung und einer nachfolgenden Niederkonsistenz-Mahlung. Bei einer entsprechenden mechanischen Vorbehandlung der Faser mittels eines oder mehrerer Niederkonsistenz-Mahlaggregate vor der Hochkonsistenz-Mahlung, sprich einer teilweisen Umkehrung der traditionellen Mahlreihenfolge, sollen mehr Faserdeformationen entstehen, und dadurch die Zugbrucharbeit signifikant erhöht werden. Durch die geringfügige interne Delamination der Faserwand beim Mahlen im Hochkonsistenz-Refiner und der damit verbundenen Steigerung der Faserflexibilität soll der Verlust der Zugfestigkeit durch die höhere Faserkräuselung kompensiert werden.

Im ersten Abschnitt wird die Mahlreihenfolge von Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung in der PFI-Mühle auch mit einer reinen Mittelkonsistenz-Mahlung verglichen, deren Ergebnisse durch Maschinenversuche an der PM8 verifiziert wurden. Der Einfluss der mechanischen Vorbehandlung im In-Line-Refiner konnte aufgrund des derzeitigen Prozessschemas der Zellstoffherstellung bei der Firma Mondi Frantschach GmbH nicht industriell verifiziert werden.

### 5.2.1 Mahlreihenfolge in der PFI-Mühle

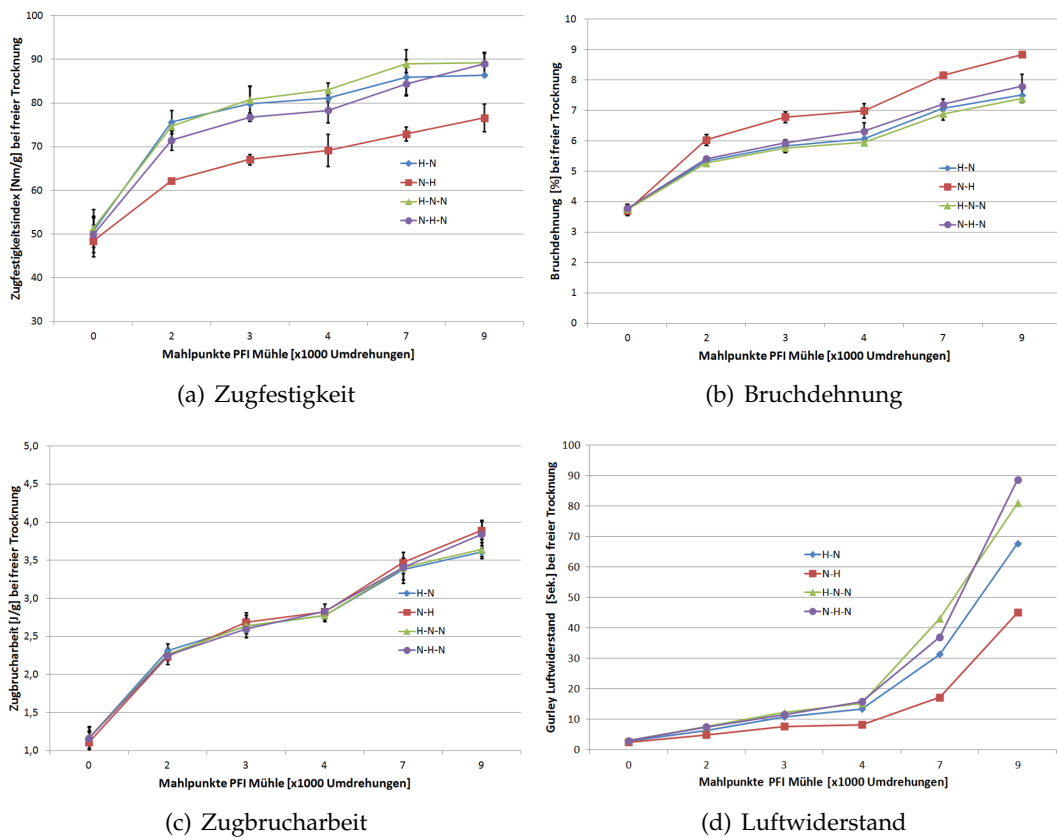
Im folgenden Teil dieser Studie werden zwei neue Arten der Mahlreihenfolge mit der gängigen Abfolge der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung anhand von Mahlungen in der PFI-Mühle verglichen:

- Hochkonsistenz-Mahlung vor der Niederkonsistenz-Mahlung [H-N]
- Niederkonsistenz-Mahlung vor der Hochkonsistenz-Mahlung [N-H]
- Niederkonsistenz-Mahlung vor der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung [N-H-N]
- Hochkonsistenz-Mahlung vor zweimaliger Niederkonsistenz-Mahlung [H-N-N]

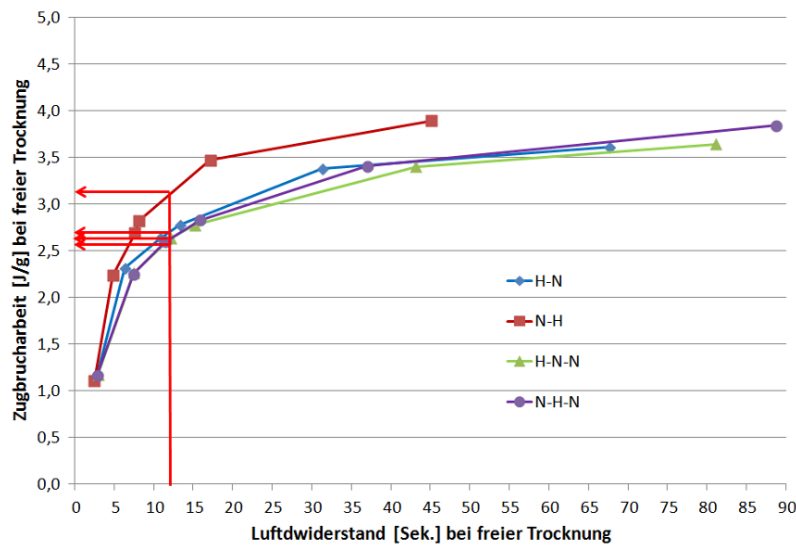
Bei der Niederkonsistenz-Mahlung handelt es sich um eine Stoffdichte von 10 % und bei der Hochkonsistenz-Mahlung um 30 %. Damit die mechanischen Papiereigenschaften mit einer Mittelkonsistenz-Mahlung bei gleicher spezifischer Mahlleistung, sprich bei den gleichen Umdrehungen in der PFI-Mühle, verglichen werden können,

wurden die Umdrehungen in der PFI-Mühle gleichmäßig auf die Anzahl der Prozessschritte aufgeteilt. Wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert wurde, repräsentieren die ersten beiden Mahlreihenfolgen, sprich N-H bzw. H-N eine 50 % ige Aufteilung der spezifischen Mahlleistung (Anzahl der Umdrehungen in der PFI-Mühle) zwischen der Hoch- und der Niederkonsistenz-Mahlung. In den weiteren zwei Versuchspunkten (N-H-N und H-N-N) nimmt die Hochkonsistenz-Mahlung nur 33 % der spezifischen Mahlleistung ein. Unter industriellen Bedingungen hingegen wird rund 75 % der spezifischen Mahlleistung für die Hochkonsistenz-Mahlung aufgewendet. Durch den schlechten Wirkungsgrad stehen jedoch nur 5 % davon für die Verformung der Faser zu Verfügung. Eine realistische Abschätzung, wieviele Umdrehungen in einer PFI-Mühle der industriellen Hochkonsistenz-Mahlung entsprechen, ist schwer durchführbar.

Abbildung 5.12 stellt die für Sackkraftpapier wichtigsten Eigenschaften mit zunehmender Mahlung dar. Die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und der Luftwiderstand der Mahlungen H-N, N-H-N und H-N-N unterscheiden sich nur geringfügig von einander. Die Mahlpunkte mit der gesamten Niederkonsistenz-Mahlung vor der Hochkonsistenz-Mahlung [N-H] unterscheiden sich hingegen zum Teil gravierend. Durch die signifikant höhere Faserkräuselung (siehe Abbildung C.1 im Anhang) konnte eine höhere Bruchdehnung und Zugbrucharbeit bei einem geringeren Luftwiderstand beobachtet werden. Die Zugbrucharbeit dagegen blieb von der Mahlreihenfolge unbeeinflusst. Wie zuvor berichtet wurde bei diesen Versuchen ebenfalls eine gute Korrelation zwischen der Faserkräuselung und dem Wasserrückhaltevermögen mit der Bruchdehnung beobachtet (siehe Abbildung C.1 im Anhang). Abbildung 5.13 zeigt das Verhältnis zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand bei verschiedenen Mahlreihenfolgen. Die komplette Umdrehung der Mahlreihenfolge, sprich die Mahlsequenz N-H, führt bei einem Luftwiderstand von 12 Sekunden zu einer signifikant höheren Zugbrucharbeit im Vergleich zu den übrigen Mahlreihenfolgen, die in einem Bereich zwischen 2,5 und 2,7 J/g liegen. Die für einen Luftwiderstand von 12 Sekunden notwendigen Umdrehungen in der PFI-Mühle unterscheiden sich zum Teil auch maßgeblich voneinander. Für den Mahlpunkt N-H werden mit 5300 Umdrehungen im Vergleich zum Punkt H-N um 1900 Umdrehungen mehr benötigt. Dieser Effekt stimmt mit der Erkenntnis aus den Versuchen zur Stoffdichte überein, wo in Abschnitt 5.1.1 für die Hochkonsistenz-Mahlung in der PFI-Mühle ein geringerer Luftwiderstand bei gleicher Anzahl an Umdrehungen gefunden wurde. Im Bereich von 12 Gurley-Sekunden muss für die beiden Punkte H-N-N und N-H-N die gleiche Mahlleistung aufgewendet werden. Vergleicht man die Kurven der Punkte H-N mit jenen von H-N-N bzw. N-H-N bei einem höherem Luftwiderstand, so kann man erkennen, dass mit steigendem Anteil der Niederkonsistenz-Mahlung der Luftwiderstand ansteigt. Ein interessanter Aspekt ergibt sich, wenn man den Mahlpunkt H-N in Abbildung 5.13 mit der Mittelkonsistenz-Mahlung in Abbildung 5.3 bei einer Stoffdichte von 25 % vergleicht. Bei einem Luftwiderstand von 12 Sekun-



**Abbildung 5.12** Auswirkung der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff mit unterschiedlichen Reihenfolgen der Hoch [H]- und Niederkonsistenz [N]-Mahlung auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und den Luftwiderstandes von frei getrockneten Laborblättern.

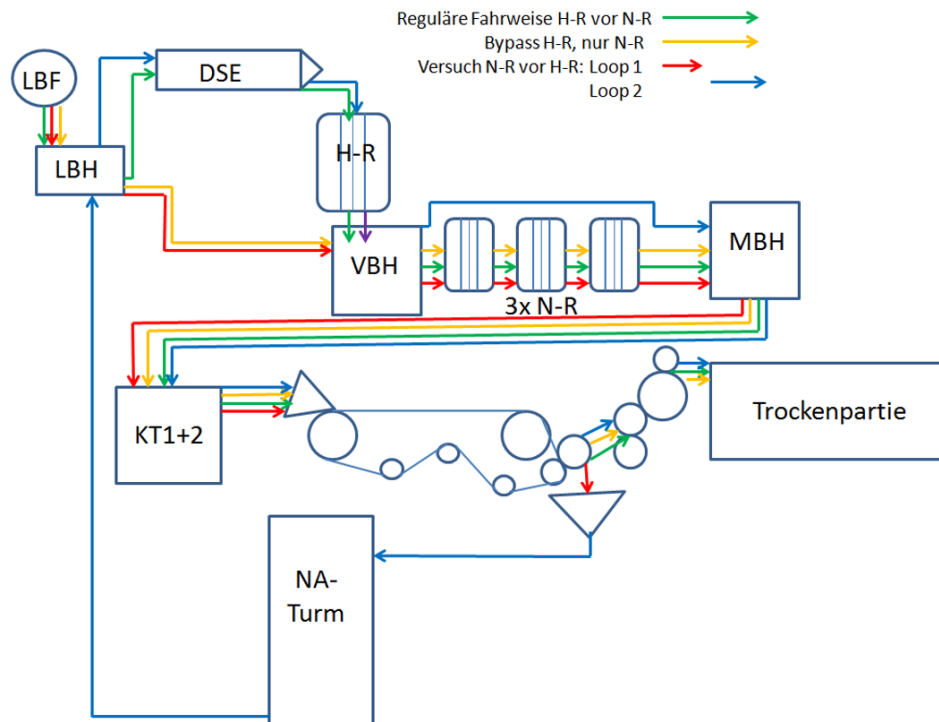


**Abbildung 5.13** Abhängigkeit der Zugbrucharbeit und des Luftwiderstandes von der Mahlreihenfolge in der PFI-Mühle. Die einzelnen Punkte einer Kurve repräsentieren 0, 2000, 3000, 4000, 7000 und 9000 Umdrehungen. Vergleich der Mahlreihenfolge bei einem Luftwiderstand von 12 Sekunden.

den erhält man bei der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung mit 3400 Umdrehungen eine Zugbrucharbeit von 2,7 J/g. Bei der Mittelkonsistenz-Mahlung wurde mit 3000 Umdrehungen eine Zugbrucharbeit von 3 J/g erreicht. Daraus ergibt sich, dass man durch die Mittelkonsistenz-Mahlung unter Laborbedingungen mit 12 % weniger Mahlleistung eine um 11 % höhere Zugbrucharbeit erreicht. Ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse mit den Beobachtungen aus der Fachliteratur ist nicht möglich. Den Erkenntnissen von WATSON ET AL. [1966] zufolge führt im Vergleich zur Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung eine Mittelkonsistenz-Mahlung von ungebleichtem Eucalyptus-Sulfatzellstoff auf eine gleiche Reisslänge von 9 km zu einer um 0,3 % absolut höheren Bruchdehnung. Der Luftwiderstand und die Entwässerungszeit liegen jedoch auch signifikant über den Werten der konventionellen Mahlreihenfolge. Somit bestätigten WATSON ET AL. [1966] die Erkenntnis aus den Betriebsversuchen an der PM8, dass eine bloße Mittelkonsistenz-Mahlung für hochporöses Sackkraftpapier ungeeignet ist.

### 5.2.2 Mahlreihenfolge an der Papiermaschine

Die Überprüfung der Erkenntnisse zur Mahlreihenfolge unter Betriebsbedingungen gestaltete sich aufgrund der beschränkten Möglichkeiten der bestehenden Anlage als schwierig.



**Abbildung 5.14** Schematische Darstellung der Stoffführung bei der Untersuchung der Mahlreihenfolge an der PM8. Es wurden drei Fahrweisen miteinander verglichen: Hochkonsistenz- nach Niederkonsistenz-Mahlung (H-N), reine Niederkonsistenz-Mahlung (nur N) und Niederkonsistenz- vor Hochkonsistenz-Mahlung (N-H).

Wie in Abbildung 5.14 dargestellt, wurden die Laborergebnisse aus Abschnitt 5.2.1 in einem Betriebsversuch an der PM8 anhand von drei verschiedenen Mahlreihenfolgen überprüft:

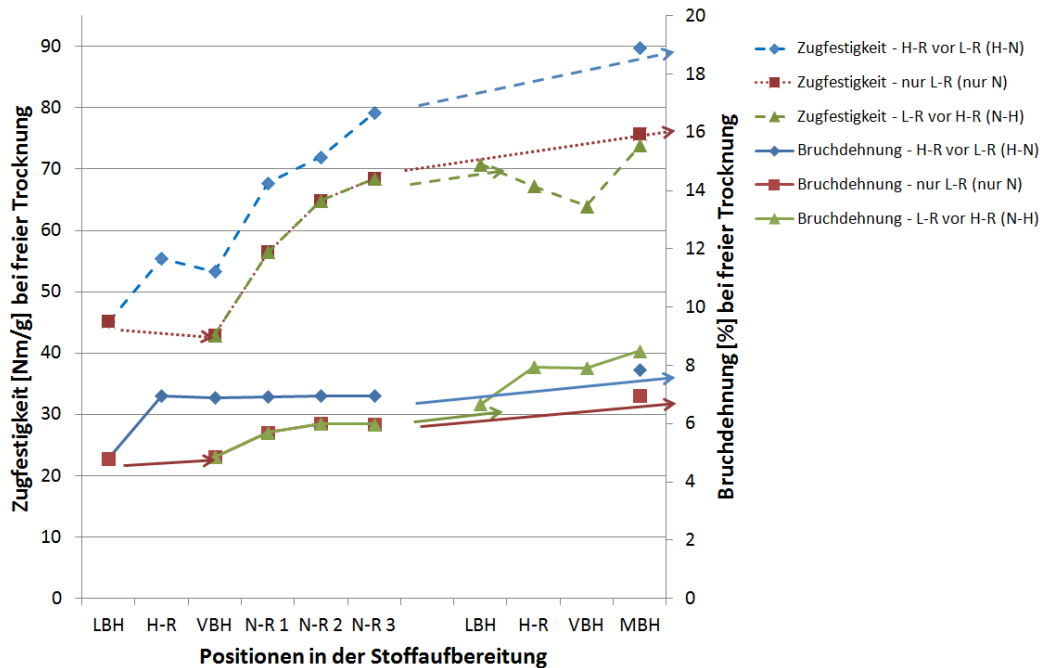
- Hochkonsistenz- vor Niederkonsistenz-Mahlung (H-N)
- Bypassen der Hochkonsistenz-Mahlung und ausschließliche Niederkonsistenz-Mahlung (nur N)
- Niederkonsistenz- vor Hochkonsistenz-Mahlung (N-H)

Bei allen drei Fahrweisen betrug die spezifische Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner 160 kWh/t und im Niederkonsistenz-Refiner 120 kWh/t. In der regulären Fahrweise der Stoffaufbereitung (**grüner Stoffstrom**) wurde ungebleichter Zellstoff im Lindbladfilter (LBF) entwässert, im Lindbladbehälter (LBH) verdünnt, ehe der Stoff wieder auf rund 35 % Konsistenz im Doppelsiebeindicker (DSE) entwässert wird. Nach der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner (H-R) wurde der Stoff im Vorratsbehälter (VBH) bei einer mittleren Verweilzeit von rund 20 Minuten gelagert. Der Zellstoff wurde anschließend in den drei Niederkonsistenz-Refinern (N-R) gemahlen. Im

Maschinenbehälter (MBH) wurden Alaun und kationisierte Kartoffelstärke zugegeben, ehe der Zellstoff über den Konstantteil (KT1+2) am Sieb entwässert wurde. Der Versuchspunkt zur ausschließlichen Niederkonsistenz-Mahlung (**gelber Stoffstrom**) ist mit der Ausnahme, dass der DSE und der Hochkonsistenz-Refiner umfahren wurden, gleich wie die reguläre Fahrweise.

Die umgedrehte Mahlreihenfolge jedoch unterscheidet sich maßgeblich von den ersten beiden Versuchspunkten. Zur einfacheren Darstellung wurde die Stoffführung in zwei Teile untergliedert. Der **rote Teilstrom** in Abbildung 5.14 entspricht zunächst dem Stoffstrom des zweiten Versuchspunktes, nur mit der Ausnahme, dass im Maschinenbehälter weder Alaun noch kationisierte Kartoffelstärke zugegeben wurden. Durch einen künstlich hervorgerufenen Bahnabriss am Ende der Siebpartie wurde die ganze Zellstoffmatte in den Gautschbruch gefördert. Im **blauen Teilstrom** wurde der Zellstoff im Nassausschussturm (NA-Turm) so lange zwischengelagert bis alle Büten in der Stoffaufbereitung leer waren. Anschließend wurde der Stoff über den Lindbladbehälter (LBH) zur DSE und der Hochkonsistenz-Mahlung geführt. Nachdem die Niederkonsistenz-Mahlung umfahren wurde, wurden die vergleichbaren Mengen an Alaun und Kartoffelstärke dem Zellstoff zudosiert. Nach der Entwässerung am Sieb musste die Papierbahn erneut aufgeführt und in der Trockenpartie getrocknet werden.

In Abbildung 5.15 werden die drei Betriebsweisen hinsichtlich der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung verglichen.

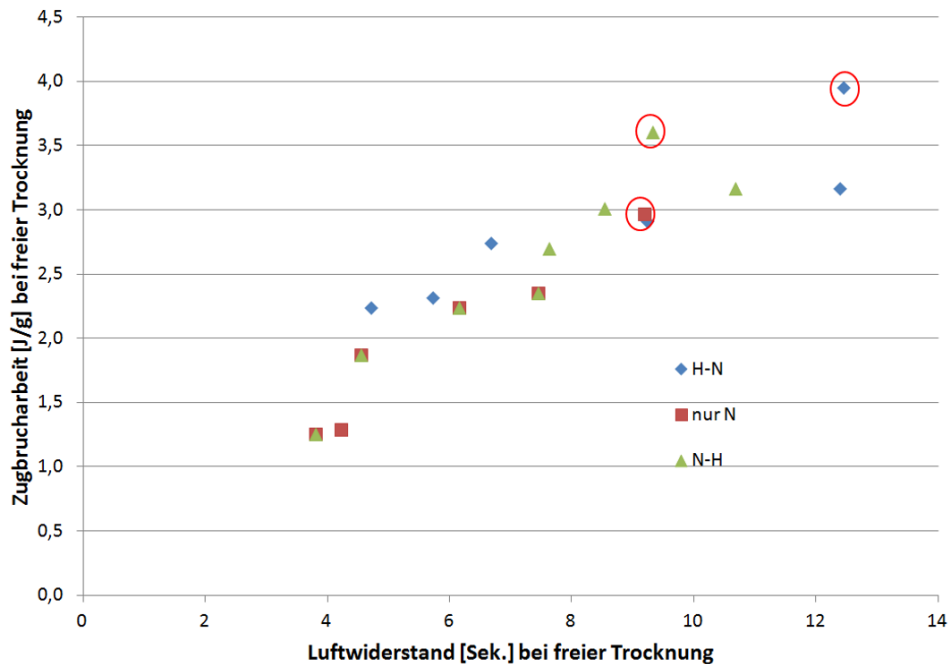


**Abbildung 5.15** Einfluss der Mahlreihenfolge an der PM8 auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung. Es wurden drei Fahrweisen miteinander verglichen: Hochkonsistenz- nach Niederkonsistenz-Mahlung (H-N), reine Niederkonsistenz-Mahlung (nur N) und Niederkonsistenz- vor Hochkonsistenz-Mahlung (N-H).

Bei der regulären Fahrweise stiegen die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung bei der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner signifikant an. In der nachfolgenden Niederkonsistenz-Mahlung stieg die Zugfestigkeit noch weiter an, die Bruchdehnung blieb unverändert. Mit der Dosierung von 12 kg/t kationischer Kartoffelstärke im Maschinenbehälter stiegen beide noch weiter an. Bei der reinen Niederkonsistenz-Mahlung war der Anstieg der Zugfestigkeit mit jenem von der regulären Betriebsweise vergleichbar. Der Unterschied in der Zugfestigkeit blieb im Bereich von 10 Nm/g. Mit steigender spezifischer Mahlleistung in der Niederkonsistenz-Mahlung stieg auch die Bruchdehnung von 4,9 % auf 5,9 % an. Ein weiterer Anstieg um 1 % absolut wurde durch die Dosierung der Kartoffelstärke erreicht. Bei der umgekehrten Mahlreihenfolge sank durch die Hochkonsistenz-Mahlung die Zugfestigkeit von 70,7 Nm/g auf 67,2 Nm/g ab. Eine weitere Reduktion um 3,3 Nm/g geschah im Vorratsbehälter. Erst durch die Dosierung der Kartoffelstärke stieg diese wieder um 11 Nm/g auf 75 Nm/g. Die Bruchdehnung stieg in Folge der Hochkonsistenz-Mahlung und der Dosierung des Trockenfestmittels auf 8,5 % an. Die hohe Bruchdehnung dieser Fahrweise wurde durch eine mit 11,3 % im Vergleich zu den anderen beiden Fahrweisen hohe Faserkräuselung erreicht (siehe Abbildung C.3 im Anhang).

Das Wasserrückhaltevermögen blieb mit 1,5 g/g bei allen Einstellungen unbeeinflusst





**Abbildung 5.16** Einfluss der Mahlreihenfolge an der PM8 auf das Verhältnis zwischen Zugbrucharbeit und Luftwiderstand frei getrockneter Blätter. Rot eingekreiste Punkte stellen die Papiereigenschaften im Maschinenbehälter dar.

(siehe Abbildung C.3). Die Erkenntnis, dass im Vergleich zur regulären Betriebsweise eine umgekehrte Mahlreihenfolge zu einer geringeren Zugfestigkeit und zu einer höheren Bruchdehnung und einer höheren Faserkräuslung bei gleichem Wasserrückhaltevermögen führt, entspricht den Ergebnissen der Labormahlung in der PFI-Mühle. Abbildung 5.16 vergleicht die drei Mahlreihenfolgen in Bezug auf das Verhältnis der Zugbrucharbeit mit dem Luftwiderstand. Die reine Niederkonsistenzmahlung führte bei einem Luftwiderstand von 9,3 Sekunden zu einer Zugbrucharbeit von 2,9 J/g. Durch eine weitere Hochkonsistenzmahlung (N-H) stieg diese um 0,7 J/g auf 3,6 J/g an. Der Luftwiderstand blieb unverändert auf rund 9 Sekunden. Die höchste Zugbrucharbeit wurde mit 3,9 J/g bei der regulären Fahrweise erzielt (H-N). Der Luftwiderstand lag jedoch bei 12,4 Sekunden, wodurch ein direkter Vergleich mit der umgekehrten Mahlreihenfolge (N-H) schwierig ist. Ein direkter Vergleich der Zugbrucharbeit der beiden Mahlreihenfolgen bei einem vergleichbaren Luftwiderstand ist zulässig.

Aus dem Versuchspunkt der ausschließlichen Niederkonsistenzmahlung ist bekannt, dass der dritte und letzte Niederkonsistenz-Refiner zu einem Zuwachs des Luftwiderstandes um 2,56 Sekunden und der Zugbrucharbeit um 0,17 J/g führte. In Bezug auf die reguläre Fahrweise (H-N) würde das heißen, dass, wenn man den letzten Niederkonsistenz-Refiner mit einer spezifischen Mahlleistung von rund 40 kWh/t abschalten würde, man rechnerisch auf einen Luftwiderstand von 9,84 Sekunden

kommt. Zieht man auch den Zuwachs der Zugbrucharbeit des letzten Refiners von den bei der regulären Fahrweise erreichten 3,9 J/g ab, so würde man im Vergleich zur umgekehrten Mahlreihenfolge immer noch einen um 0,13 J/g höheren Wert erhalten. Dieses Ergebnis entspricht bei erster Betrachtung nicht jenem aus der Labormahlung in der PFI-Mühle, wo berichtet wurde, dass die Umkehrung der Mahlreihenfolge bei einem Luftwiderstand von 12 Sekunden eine um 0,6 J/g höhere Zugbrucharbeit ergibt. Dafür war jedoch auch eine um 1900 Umdrehungen bzw. um 35 % höhere Mahlarbeit notwendig (siehe Abbildung 5.13). Beim Betriebsversuch blieben die spezifischen Mahlleistungen in der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung mit Ausnahme der Versuchspunkte zur reinen Niederkonsistenz-Mahlung (mit 120 kWh/t) in Summe mit 280 kWh/t unverändert.

Aus energetischen und technologischen Gründen ist die reguläre Betriebsweise der Refiner in der Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine einer umgekehrten Fahrweise vorzuziehen.

### 5.2.3 Mechanische Vorbehandlung in der Faserlinie

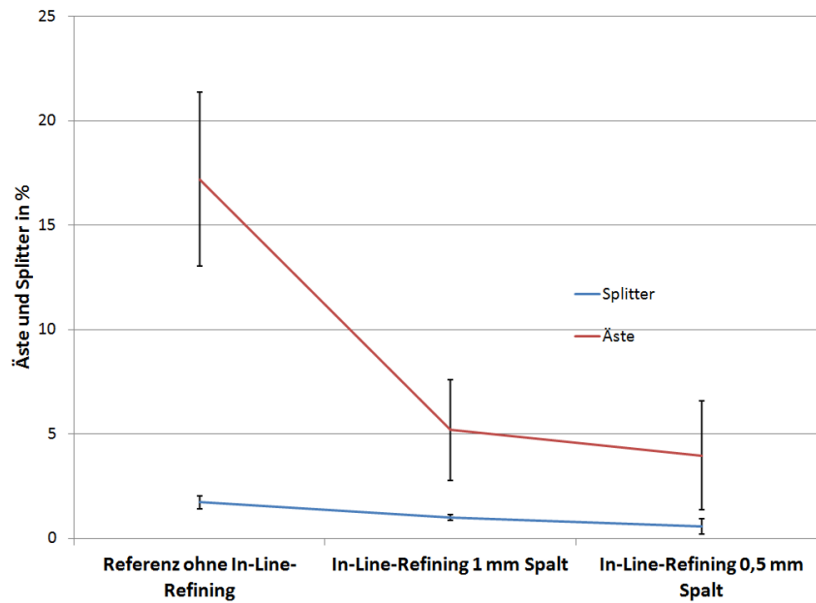
Wie bereits in den Abschnitten 2.4.3 und 4.1 beschrieben wurde, spielt der Mahlungszustand der Fasern vor der Hochkonsistenz-Mahlung eine wichtige Rolle. Neben der Deshire-Mahlung ist die In-line-Mahlung eine von mehreren Möglichkeiten diesen zu verändern.

Bei den ersten Vorversuchen zur In-Line-Mahlung wurden Proben aus der Faserlinie einer Hochausbeute-Sulfatzellstoffanlage im polnischen Schwesterwerk Mondi Swiecie mit einer Kappa-Zahl von 90 untersucht (siehe Abschnitt C im Anhang). Der Mahlspalt im In-Line-Refiner wurde zwischen 1 und 5 mm verändert. Mit einem zunehmend geringeren Spalt zwischen dem Rotor und dem Stator stieg die spezifische Mahlleistung von rund 38 kWh/t auf 48 kWh/t an (siehe Abbildung C.4 im Anhang). Dadurch sank der Splittergehalt von 46 % auf 7 %. Der Mahlgrad stieg mit dem kleiner werdenden Mahlspalt geringfügig an. Um die damit zusammenhängenden Faserverluste und die Probleme einer dichteren Fasermatte in den nachfolgenden Waschaggregate vermeiden zu können, liegt der Mahlspalt im Normalbetrieb zwischen 2 und 3 mm. Der Mahlspalt bei der In-Line-Mahlung ist im Vergleich zur Niederkonsistenz-Mahlung um das 5- bis 10fache größer. Die mechanische Faserbehandlung in der Niederkonsistenz-Mahlung beginnt abhängig vom Stoff und den verschiedenen Einflussgrößen der Mahlplatte und des Refiners erst bei einem Mahlspalt von weniger als 400  $\mu\text{m}$  (MOHLIN [2011B]). POPPEL AND TURTUREANU [2000] zeigten, dass bei einer gleichen Kantenbelastung von rund 1,4 J/m der Mahlspalt in der Niederkonsistenz-Mahlung (4,5 - 5,5 % Trockengehalt) mit 80 bis 100  $\mu\text{m}$  im Vergleich zur Mittelkonsistenz-Mahlung (12 - 15 % Trockengehalt) mit 200 bis 250  $\mu\text{m}$  um mehr als die Hälfte geringer ist. In Bezug auf die optimale Spaltweite zur Vorbehandlung von Sulfatzellstoff in der Blasleitung eines Kochers dienen diese beiden

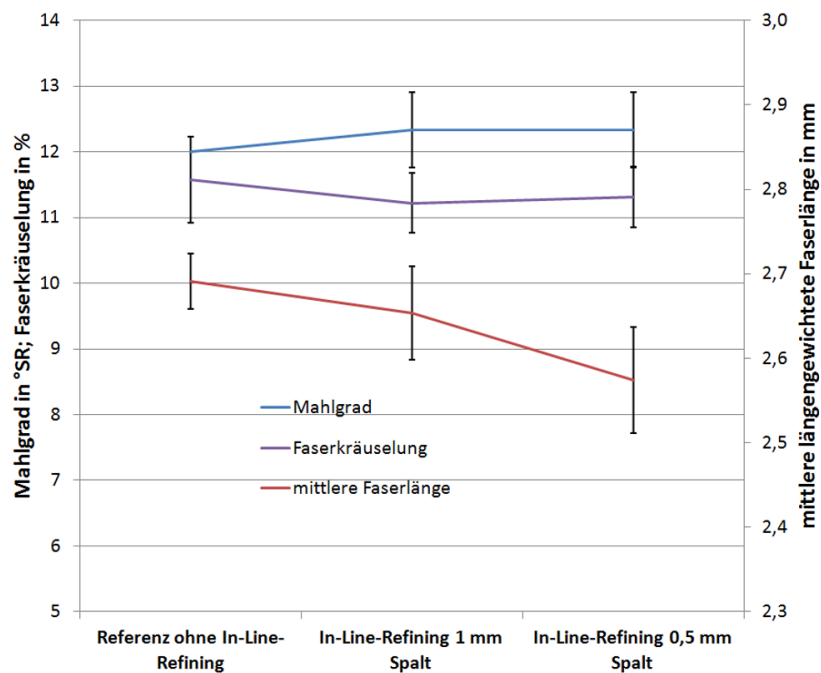
Informationen lediglich als grobe Anhaltspunkte, da der Effekt der Mittelkonsistenz-Mahlung ebenfalls vom pH-Wert und sehr stark von der Temperatur abhängt (ELLIS ET AL. [1995]). Zusätzlich ist der hydraulische Druck eines kontinuierlichen Kochers von rund 6 bar in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen.

Nach der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode wurden Nadelholz-Sulfatzellstoffe mit einer Kappa-Zahl von rund 45 an drei verschiedenen Produktionstagen aus der industriellen Kamyirkochung entnommen und jeweils bei einem Mahlpalt von 0,5 und 1 mm mechanisch vorbehandelt. Diese Einstellungen basierten auf den Ergebnissen einer Vorstudie mit verschiedenen Prozessbedingungen und Zellstoffen (siehe Tabelle C.2 im Anhang). Abbildung 5.17 zeigt, dass der Anteil der Äste bei einem Mahlpalt von 1 mm um rund 70 % und bei 0,5 mm um rund 77 % reduziert wurden. Die Splitter sind um rund 42 % bzw. um rund 66 % geringer als im Vergleich zur unbehandelten Referenz. Diese Reduktionen entsprechen annähernd den Ergebnissen der Vorstudie in Abschnitt C. Der Mahlgrad stieg unmerklich an. Die Kürzung der ungebleichten Sulfatfasern fiel bei einem Mahlpalt von 0,5 mm unerwartet hoch aus, da der Mahlpalt bei diesen Versuchen im Vergleich zur Niederkonsistenz-Mahlung mit rund 100 µm um das 5-fache größer war. Die Ergebnisse der Vorversuche in Abschnitt C zeigten ebenfalls den Trend, dass mit feinen Mahlplatten bei einem Spalt von 0,5 mm die Fasern tendenziell gekürzt wurden. Bei den groben Mahlplatten war dies nicht der Fall. Die Fasern wurden im Vergleich zur Referenz nicht signifikant gestreckt.

Ein gegenteiliger Effekt wurde bei der industriellen In-line-Mahlung von Hochausbeute-Zellstoff mit einer Kappa-Zahl von 90 bei Mondi Swiecie beobachtet. Mit einem zunehmend geringeren Mahlpalt bis 1 mm stieg die Faserkräuslung von 10,1 % auf 11,3 % linear an (siehe Abbildung C.4 im Anhang). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die stärkere Lignifizierung der Zellwände sowie der Mittellamellen in unvollständig aufgeschlossenen Hackschnitzeln, auch Äste genannt, die Mahlergie besser auf die Fasern übertragen wird. In Abbildung 5.18 wird die Auswirkung der In-Line-Mahlung mit feinen Mahlplatten bei zwei verschiedenen Spaltweiten und einer nachfolgenden Hochkonsistenz-Mahlung in der PFI-Mühle auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung dargestellt. Wie erwartet stellte sich heraus, dass im Vergleich zur Referenz ohne In-Line-Mahlung durch eine mechanische Vorbehandlung die Zugfestigkeit sowie die Bruchdehnung geringfügig höher sind. Durch die geringere Faserkürzung bei einem Spalt von 1 mm liegen die mechanischen Eigenschaften großteils über jenen mit einer Spaltbreite von 0,5 mm.

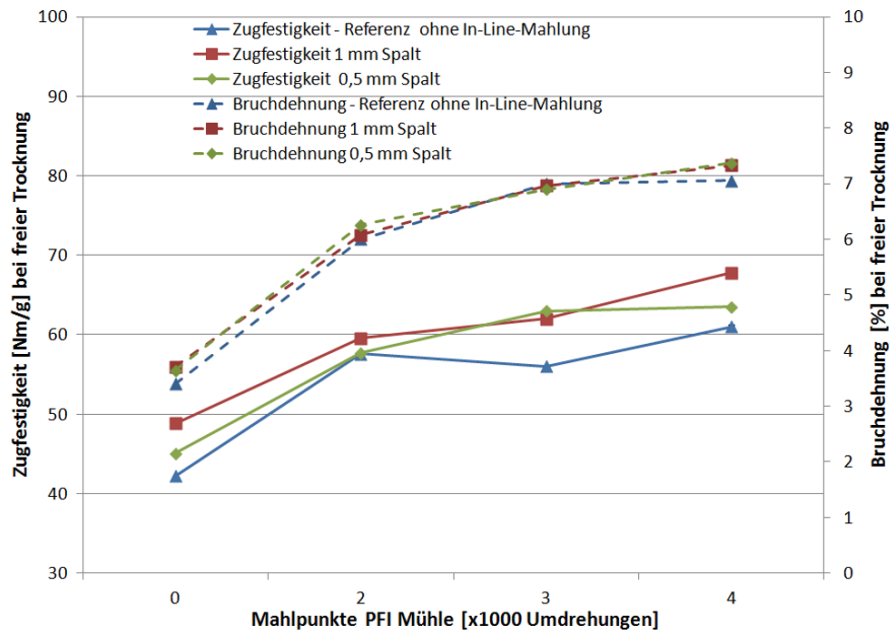


(a)

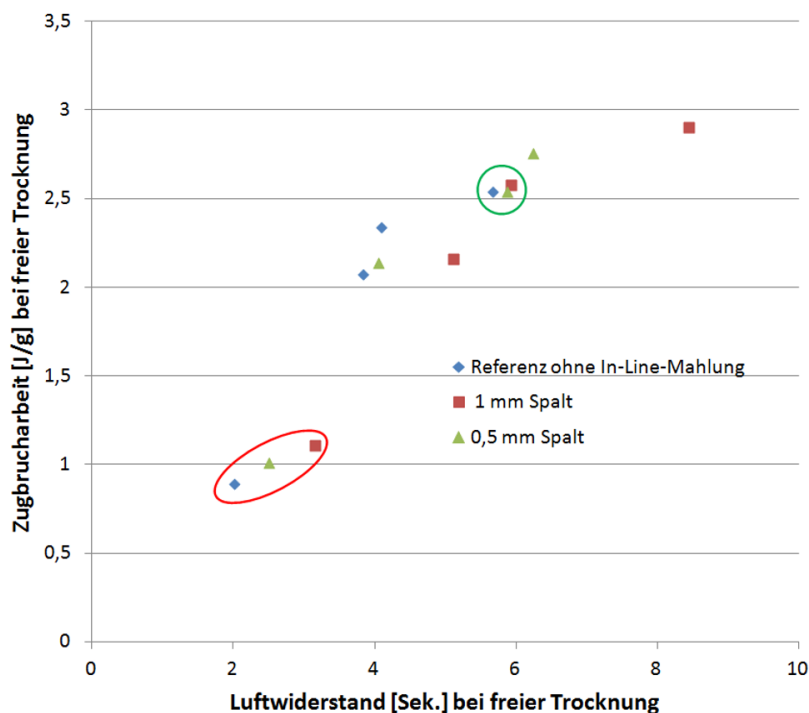


(b)

**Abbildung 5.17** In-Line-Mahlung eines ästehaltigen Sulfatzellstoffes mit einer Kappa-Zahl von 45 bei 10% Konsistenz und 95 °C mit zwei verschiedenen Spaltweiten. Reduktion der Äste und Splitter (a) und Erhöhung des Mahlungrads und Erhöhung des ästefreien Zellstoffes (b).



**Abbildung 5.18** Entwicklung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach einer In-Line-Mahlung im Pilot-Refiner mit feinen Mahlplatten bei zwei verschiedenen Spaltweiten und einer PFI-Mahlung bei einer Stoffdichte von 30 %.



**Abbildung 5.19** Zusammenhang zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand von ungebleichtem Zellstoff einer In-Line-Mahlung im Pilot-Refiner mit feinen Mahlplatten bei zwei verschiedenen Spaltweiten und einer PFI-Mahlung bei einer Stoffdichte von 30 %. Die rot eingekreisten Punkte sind Proben ohne PFI-Mahlung und die grün eingekreisten Punkte sind Proben vergleichbarer Zugbrucharbeit und Luftwiderstand.

In Abbildung 5.19 wird der Zusammenhang zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand nach der PFI-Mahlung bei einer Stoffdichte von 30 % dargestellt. Die In-Line-Mahlung führte zu einem Anstieg des Luftwiderstandes und der Zugbrucharbeit (siehe rot eingekreiste Punkte). Interessanterweise wurde bei einem Mahlpalt von 1 mm mit einer Zugbrucharbeit von 1,11 J/g mit einem Luftwiderstand von 3,15 Sekunden der größte Anstieg beobachtet. Im Vergleich dazu lag die Referenz bei 0,89 J/g mit 2,02 Sekunden und mit einem Mahlpalt von 0,5 mm bei 1,01 J/g mit 2,5 Sekunden deutlich darunter. Der um 1,13 Sekunden höhere Luftwiderstand bei einem Spalt von 1 mm setzte sich mit steigender PFI-Mahlung noch weiter fort. Damit wird klar, dass bei vergleichbaren spezifischen Mahlleistungen in der Hochkonsistenz-Mahlung eine In-Line-Mahlung für die Herstellung von hochporösen Sorten nicht geeignet ist. Die grün eingekreisten Punkte in Abbildung 5.19 jedoch zeigen Punkte mit vergleichbarer Zugbrucharbeit und Luftwiderstand aber mit unterschiedlicher Mahlleistung. Die Referenz ohne In-Line-Mahlung benötigte 4000 Umdrehungen in der PFI-Mühle, um auf eine Zugbrucharbeit von etwas mehr als 2,5 J/g zu gelangen. Durch eine In-Line-Mahlung kann dieser Energiebedarf um 1000 Umdrehungen beziehungsweise um 25 % gesenkt werden. Dem gegenüber steht jedoch der Energieverbrauch in der In-Line-Mahlung. Eine genaue gesamtheitliche Abschätzung ist leider nicht möglich, da zum einen ein Vergleich der Umdrehungen in der PFI-Mühle mit der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner nicht möglich ist, und zum anderen ein längerer kontinuierlicher Betrieb der In-Line-Mahlung im vorhandenen Labor-Refiner ebenfalls nicht möglich war.

### 5.3 3. Hypothese knetende Mahlung

Wie bereits in Abschnitt 2.4.4 beschrieben wurde, führt eine knetende Faserbehandlung von Kraftzellstoff zu einem Anstieg der Faserkräuselung (LEONHARDT [2003], SJÖBERG AND HÖGLUND [2007B], GURNAGUL ET AL. [2009]) sowie zu einer höheren Faserflexibilität und zu einem Anstieg der Porosität und des spezifischen Volumens (KRIEBEL AND SIGL [1998]). In Abschnitt 5.3.1 werden die Ergebnisse der Laborstudie zur Mahlung in einem Knet- und einem Scheiben-Disperger dargestellt. Darauf aufbauend werden in Abschnitt 5.3.2 die Ergebnisse der Versuche zur knetenden Faserbehandlung in einem MSD RT Pressafiner erläutert.

#### 5.3.1 Unterschiede der mechanischen Faserbehandlung im Knet- und Scheiben-Disperger

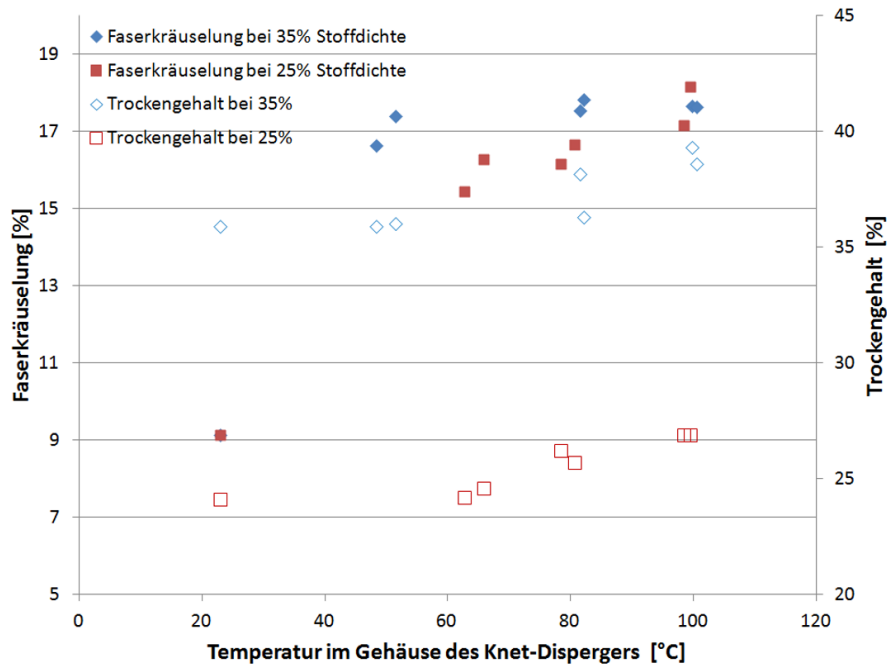
Knet- und Scheiben-Disperger werden in der Altpapieraufbereitung zur Abtrennung oder Zerkleinerung der Druckpartikel, zur Einmischung von Bleichchemikalien oder zur Verbesserung der mechanischen Papiereigenschaften eingesetzt.

Die Unterschiede zwischen der knetenden Mahlung im Scheiben- und Knet-Disperger

wurden innerhalb einer Vorstudie untersucht (siehe Abbildungen D.1 bis D.4 sowie Tabellen D.1 bis D.3 im Anhang). Die Labormahlungen machten deutlich, dass eine Reduktion der Stoffdichte von 35 auf 25 % vorwiegend beim Scheiben-Disperger zu einer geringeren Faserkräuselung bzw. zu einem weniger ausgeprägten Anstieg der Faserkräuselung mit steigender Anzahl an Umdrehungen führte. Dagegen wurde bei der Mahlung im Knet-Disperger mit einer Stofftemperatur von 80 °C kein ausgeprägter Einfluss der Stoffdichte auf die Faserkräuselung beobachtet. Die Faserkräuselung sank bei der Stoffdichte von 25 % nur um 0,8 % absolut ab. Die Ergebnisse der Vorstudie zeigten zudem, dass bei einer Stoffdichte von 35 % und einer vergleichbaren Anzahl von rund 900 Umdrehungen die Zellstoffqualität bei der Mahlung im Knet-Disperger der des Scheiben-Dispergers überlegen ist. Der Anstieg der Faserkräuselung, der Faserknicke und der Fibrillierung im Knet-Disperger übertraf jenen im Scheiben-Disperger um 27 %, 204 % und 9 % (siehe Abbildung D.1 und D.2 im Anhang). Im Gegensatz zum Scheiben-Disperger kam es im Knet-Disperger ebenfalls zu keinem Anstieg des Mahlgrades. Die Faserkürzung im Scheiben-Disperger bei 900 Umdrehungen (siehe Abbildung D.2) war mit jener im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 bei 260 kWh/t vergleichbar (siehe Abbildung D.5 im Anhang). In beiden Fällen wurde die Faser zwischen 0,13 und 0,11 mm kürzer. Aufgrund der scharfkantigen gegenläufigen Knet-Elemente im Knet-Disperger sank bei rund 900 Umdrehungen die Faserlänge von 2,57 mm auf 2,02 mm ab und wurde somit um 0,55 mm bzw. um 13 % geringer (siehe Abbildung D.2).

Durch die offene Bauweise des Scheiben-Dispergers trat im Zuge der Wärmeentwicklung bei der Mahlung ein signifikanter Anstieg des Trockengehaltes auf bis zu 58 % auf (siehe Abbildung D.3). Bei mehr als 1000 Umdrehungen entstanden zudem Stippen im Zellstoff, die selbst bei gründlichem Aufschlagen nicht reduziert werden konnten (siehe Abbildung D.4 im Anhang).

Der Einfluss der Stoffdichte und der Temperatur auf die Faserkräuselung im Knet-Disperger ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Mit steigender Temperatur im Gehäuse verdunstete ein Teil des ungebundenen Wassers im Zellstoff und erhöhte bereits während der Knetung die Stoffdichte. Aus diesem Grund können nur schwer Rückschlüsse zum Einfluss der Temperatur auf die Faserkräuselung gemacht werden. Betrachtet man jedoch den Verlauf des Trockengehaltes und der Faserkräuselung bei einem ursprünglichen Trockengehalt von 35 %, so wird klar, dass ab einer Temperatur von 80 °C weder ein höherer Trockengehalt noch ein Anstieg der Temperatur zu mehr bzw. stärkeren Faserdeformationen führen. Eine mögliche Erklärung dafür ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Mit steigendem Trockengehalt sinkt auch das Wasserrückhaltevermögen ab. Aufgrund des negativen Einflusses einer geringeren Faserquellung auf die Faserflexibilität (ECKHART [2009]) haben vermutlich die auf die Zellstofffasern wirkenden Kräfte im Knetter nicht mehr ausgereicht, um einen weiteren Anstieg der Kräuselung hervorzurufen. Betriebliche Erfahrungswerte stim-



**Abbildung 5.20** Einfluss der Temperatur und der Stoffdichte im Knet-Disperger auf die Faserkräuselung.

men ebenfalls mit den wissenschaftliche Untersuchungen von HATTULA AND NIEMI [1988] überein, dass durch steifere Fasern bei höherer Kappa-Zahl oder höherem Anteil an Sägerestholz die für eine bestimmte Bruchdehnung notwendige spezifische Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner ansteigt (ZENG [1996]).

Abbildung 5.20 verdeutlicht weiters, dass bei einer ursprünglichen Stoffdichte von 25 % noch ein Anstieg der Faserkräuselung über den gesamten Temperaturbereich im Vergleich bei einer Stoffdichte von 35 % beobachtet wurde. Hier scheint der Widerstand der Faser gegen eine Verformung geringer gewesen zu sein.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass das Wasserrückhaltevermögen bzw. die Flexibilität der ungemahlene Fasern einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss auf den Anstieg der Faserdeformationen in der Mahlung hat.

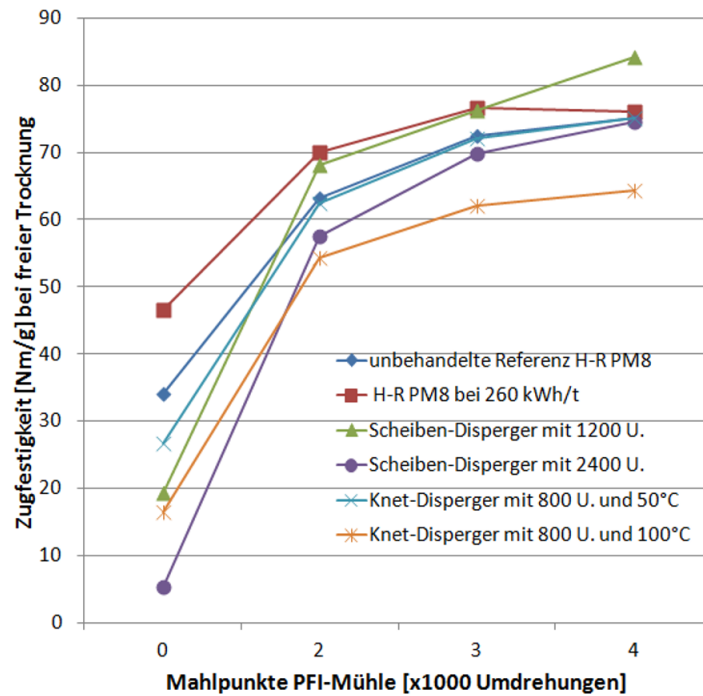
In Tabelle 5.2 werden Ergebnisse aus einer weiteren Versuchsserie zur knetenden Mahlung bei einer Stoffdichte von 35 % mit den Ergebnissen der Hochkonsistenz-Mahlung bei 260 kWh/t verglichen. Aufgrund der zwei verschiedenen Probenahmestellen sind darin auch zwei Referenzpunkte enthalten. Entgegen der knetenden Mahlung im Labormaßstab kam es bei der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 sogar zu einem Anstieg des Wasserrückhaltevermögens (siehe Tabelle 5.2). Aufgrund des Anlagenkonzeptes konnte an dieser Position keine Probe zur Bestimmung des Trockengehalt nach der Mahlung gezogen werden. Die Mahlung im Knet-Disperger wurde bei 45 und 100 °C mit rund 900 Umdrehungen durchgeführt.



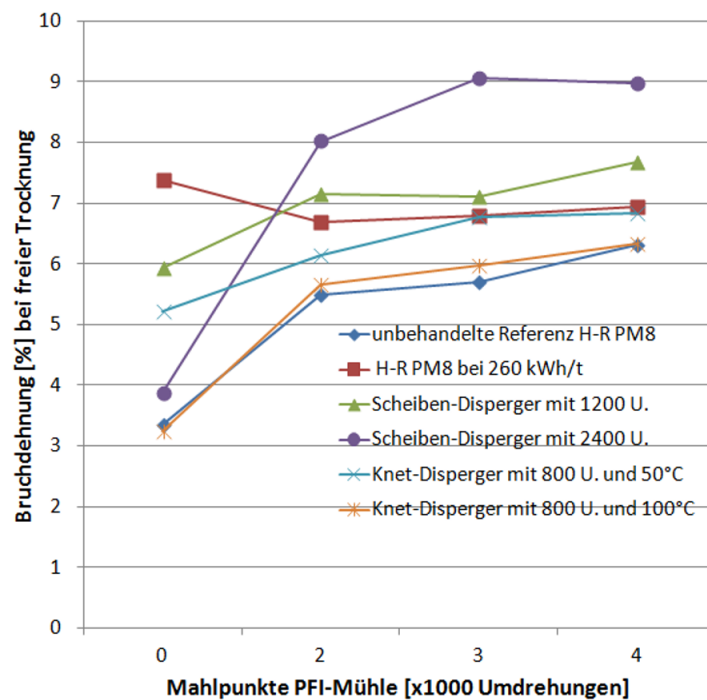
Probe	Trockeng. [%]	WRV [g/g]	Kräuselung [%]	Knicke [#/m]	Fibrill. [%]	Faserlänge [mm]	Mahlgrad [°SR]
Ref.	35,5	1,32	13,5	704	3,3	2,64	13
H-R PM8	k.A.	1,44	20,4	1841	3,5	2,53	16
Ref.	35,9	k.A.	9,13	436	2,78	2,57	10,8
Knet-D. (a)	35,9	1,21	16,6	1593	3,14	2,1	11,5
Knet-D. (b)	39,5	1,09	17,67	1840	3,67	2,09	10,5
Scheiben-D. (c)	43	1,20	17,03	1507	3,51	2,31	11
Scheiben-D. (d)	58,8	0,95	22,8	2914	3,65	2,09	9

**Tabelle 5.2** Zusammenfassung der Fasereigenschaften von ungebleichtem Sulfatzellstoff mit einer Stoffdichte von 35 % nach der Mahlung im Knet- und Scheiben-Disperger sowie im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 mit 260 kWh/t. Knet-D. (a) und (b) stehen für je 900 Umdrehungen im Knet-Disperger mit 45 bzw. 100 °C und Scheiben-D. (c) und (d) stehen für 1200 bzw. 2400 Umdrehungen im Scheiben-Disperger.

Die Faserkräuselung, die Knicke und die Fibrillierung stiegen bei einer Verdoppelung der Temperatur an, obwohl das Wasserrückhaltevermögen zurückgegangen ist. Die Faserkürzung blieb davon unbeeinflusst. Bei der Mahlung im Scheiben-Disperger führte der Anstieg des Trockengehaltes von 43 % auf 58,8 % mit einer Verdoppelung der Umdrehungen von 1200 auf 2400 zu einem starken Anstieg der Faserkräuselung und einer beinahe Verdoppelung der Faserknicke. Dabei stieg zwar die Fibrillierung geringfügig an, jedoch der Mahlgrad sank durch die Bildung von Stippen bei 2400 Umdrehungen ab. Die in Tabelle 5.2 angeführten Proben wurden in der PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 10 % und mit 2000, 3000 und 4000 Umdrehungen gemahlen. Bei der Mahlung im Scheiben-Disperger mit 1200 und 2400 Umdrehungen sowie im Knet-Disperger bei 900 Umdrehungen mit 100 °C kam es in Folge des gesunkenen Wasserrückhaltevermögens zu einer um bis zu 85 % geringeren Zugfestigkeit (siehe Abbildung 5.21 im Anhang). Eine Reduktion des Wasserrückhaltevermögens bei der knetenden Mahlung in einer Stopfschnecke wurde ebenfalls von GURNAGUL ET AL. [2009] beobachtet. Der Rückgang der Faserquellung beim Scheiben-Disperger ist durch die offene Bauart des Laborgerätes bedingt und lässt somit keine Rückschlüsse auf eine industrielle Anlage zu. Durch den Anstieg der Faserdeformationen und dem drastischen Rückgang des Wasserrückhaltevermögens war bei beiden Proben aus dem Scheiben-Disperger und jener vom Knet-Disperger bei 100 °C die Luftdurchlässigkeit zu hoch, um diese mit der Gurley-Methode nach ISO-5636 [2003] bestimmen zu können. Mit Ausnahme der Probe vom Hochkonsistenz-Refiner der PM8 folgte bei den restlichen Proben der Anstieg der Bruchdehnung jenem der Zugfestigkeit. Die Proben aus dem Scheiben-Disperger führten zum größten Anstieg der Bruchdehnung und der Zugfestigkeit, wenngleich auch von einem äußerst niedrigem Niveau aus. Die Verhornung war größten teils reversibel, was in den Untersuchungen von SJOBERG

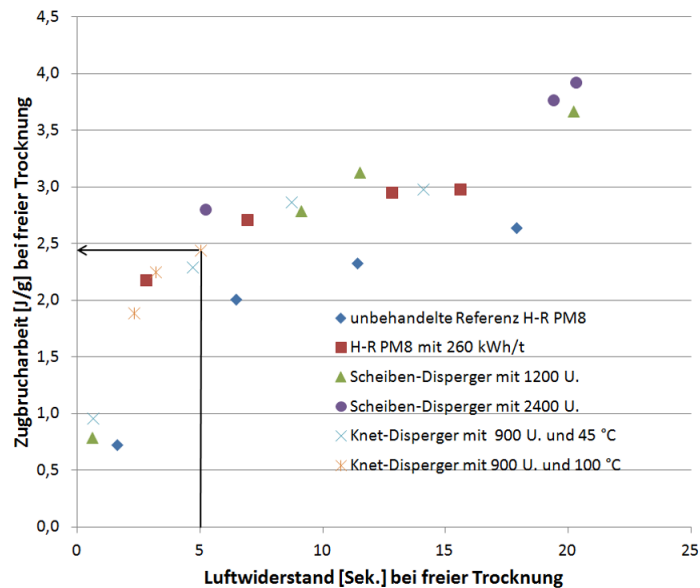


(a)



(b)

**Abbildung 5.21** PFI-Mahlung bei einer Stoffdichte von 10% von ungebleichtem Sulfatzellstoff nach der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner sowie im Knet- und Scheiben-Disperger: Einfluss auf die Zugfestigkeit (a) und auf die Bruchdehnung (b)



**Abbildung 5.22** Zugbrucharbeit und Gurley Luftwiderstand von Kraftzellstoffen nach einer Hochkonsistenz-Mahlung an der PM8 sowie im Scheiben- und Knet-Disperger und einer anschließenden PFI-Mahlung bei 10% Stoffdichte. Durch den Anstieg der Faserdeformationen und den drastischen Rückgang des Wasserrückhaltevermögens war bei beiden Proben aus dem Scheiben-Disperger und jener vom Knet-Disperger bei 100 °C erst ab 2000 Umdrehungen in der PFI-Mühle der Gurley Luftwiderstand messbar.

AND HÖGLUND [2005] bei einer Mahlung bei mehr als 100 °C nicht der Fall war. Die PFI-Mahlung des mit 260 kWh/t gemahlten Stoffes der PM8 führte mit zunehmenden Umdrehungen in der Mühle zu einem geringen Abfall der Bruchdehnung. Dieser Effekt wurde auch im betrieblichen Umfeld beobachtet (siehe Abbildung 4.2).

Für die Beurteilung der Mahlung ist besonders auch das Verhältnis aus der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand von Bedeutung, siehe Abbildung 5.22. Die PFI-Mahlung der unbehandelten Referenz, sprich ohne eine Hochkonsistenz-Mahlung jeglicher Art, zeigt einen ähnlichen Verlauf der Kurve wie der Großteil der Proben, jedoch auf einem niedrigeren Niveau der Zugbrucharbeit. Diese Erkenntnis entspricht den in Abbildung 5.3 gezeigten Ergebnissen sowie den betrieblichen Erfahrungswerten. Die Kombination einer Hochkonsistenz-Mahlung mit einer PFI-Mahlung führt bis zu einem Luftwiderstand von rund 13 Sekunden zu einem ähnlichen Kurvenverlauf, egal wie die Fasern mechanisch gekräuselt worden sind. Während die Kurve bei mehr als 13 Sekunden (rund 4000 Umdrehung in der PFI-Mühle) eher abflacht, steigt diese bei den Proben aus dem Scheiben-Disperger weiter an. Ungeöhnlicherweise unterscheiden sich die Gründe für die Probe bei 1200 Umdrehungen und 2400 Umdrehungen (siehe Abbildung 5.21). Bei der ersten Probe resultiert die Zugbrucharbeit eher von einer höheren Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit und bei der

zweiten Probe von einer außergewöhnlich hohen Bruchdehnung. Wie in Tabelle 5.2 erkenntlich ist, wurden bei 2400 Umdrehungen im Scheiben-Disperger die meisten Faserdeformationen gefunden. Die Anzahl der Knicke pro Meter überstieg alle anderen Proben um mehr als 1000. Die Bruchdehnung übertraft dadurch bei 4000 Umdrehungen mit 8,9 % jene der Hochkonsistenz-Mahlung der PM8 um 2 % absolut (siehe Abbildung 5.21). In diesem Zusammenhang muss im Vergleich zur klassischen Hochkonsistenz-Mahlung jedoch der signifikant höhere Trockengehalt im Scheiben-Disperger beachtet werden. Neben dem geringen Wasserrückhaltevermögen erklären auch die intensiven Faserknicke, dass bei 2400 Umdrehungen im Scheiben-Disperger die geringste Zugsteifigkeit beobachtet wurde. Wie bereits in Abschnitt 2.6 festgestellt wurde, wirken Faserknicke als virtuelle Faserenden und können somit weniger gut die Zugspannung im Fasernetzwerk verteilen.

Bei der mechanischen Behandlung im Knet-Disperger bei 100 °C wird in Abbildung 5.22 festgehalten, dass der Luftwiderstand erst ab 2000 Umdrehungen in der PFI-Mühle messbar war. Im Vergleich zu den restlichen Proben wurde bei 4000 Umdrehungen nur ein Luftwiderstand von 4 Sekunden gemessen. Der Anstieg der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung war ebenfalls vergleichsweise gering. Von ähnlichen Beobachtungen berichteten SJOBERG AND HÖGLUND [2005] bei der Druckmahlung und LEONHARDT [2003] beim Kneten von Nadelholz-Sulfatzellstoff im Hochtemperaturbereich. Es kam zu einer verminderten Entwicklung der Zugfestigkeit. Die Niederkonsistenz-Mahlung konnte die Effekte nicht mehr gänzlich kompensieren. Eine zufriedenstellende Erklärung ist in der Fachliteratur nicht zu finden. SJOBERG AND HÖGLUND [2007A] und GURNAGUL ET AL. [2009] stellten fest, dass sich bei der Druckmahlung mit 125 °C die Porenstruktur der Faser verändert und die Fasereigenschaften eines verhornten, getrockneten Zellstoffes annimmt. Eine weitere mögliche Erklärung, dass eine Filmbildung von Lignin und Hemizellulosen an der Faseroberfläche die Bindefähigkeit der Faser stark einschränkt, bleibt bis auf Weiteres nur spekulativ.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei gleicher Anzahl an Umdrehungen im Knet-Disperger kein Anstieg des Mahlgrades aber eine signifikant höhere Faserkräuselung als im Scheiben-Disperger beobachtet wurde. Die dabei ebenfalls beobachtete starke Faserkürzung konnte auf das Design der Laboranlage zurückgeführt werden, und wird in dem Ausmaß in Pilotanlagen wahrscheinlich nicht stattfinden. Im Gegensatz zur Hochkonsistenz-Mahlung kam es bei beiden Geräten zu einer Reduktion des Wasserrückhaltevermögens, die zu einer Reduktion der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung führte. Die PFI-Mahlung resultierte mit wenigen Ausnahmen in einem einheitlichen Verlauf der Zugbrucharbeit über den Luftwiderstand. Die intensiv geknickten Fasern der Probe mit 2400 Umdrehungen im Scheiben-Disperger führten zu einer um 2 % absolut höheren Bruchdehnung bei einer dadurch stark reduzierten Zugsteifigkeit.

Ort der Probenahme	Faserlänge	Faserkräuselung	WRV	Zugfestigkeit
	[mm]	[%]	[g/g]	[Nm/g]
LBF PM8	2,57	9,08	k.A.	36,8
Flockentrocknung	2,46	10,5	1,13	26,8

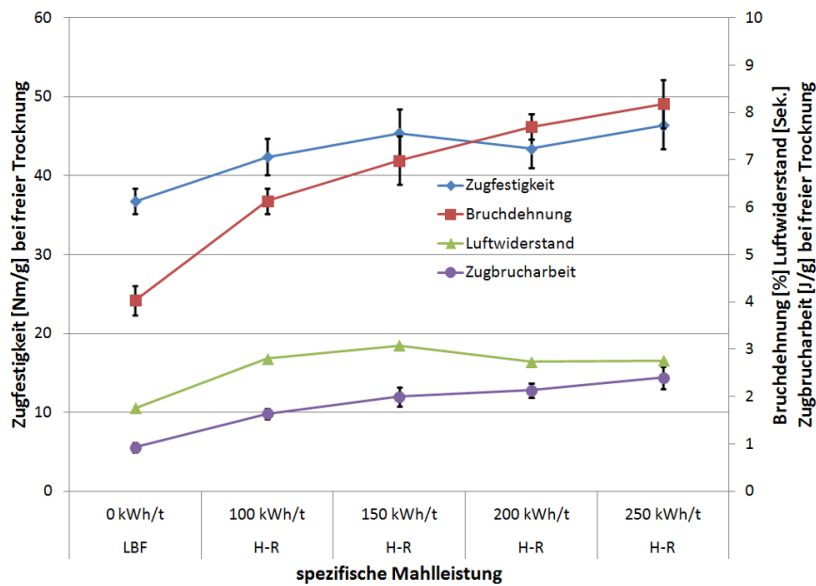
**Tabelle 5.3** Zellstoffqualität beim ersten Versuch zur Mahlung im MSD RT Pressafiner. Zeitgleiche Probenahme am Lindbladfilter der PM8 und an der Waschpresse der Flockentrocknungsanlage bei einem Trockengehalt von 52,6%.

### 5.3.2 Knetende Faserbehandlung im MSD RT Pressafiner

Auf Basis der gewonnenen Ergebnisse aus den Laborversuchen wurden an der Pilotanlage der Firma Andritz Ltd. mit einem MSD RT Pressafiner ungebleichter Sulfatzellstoff bei Verdichtungsraten von 4 : 1 geknetet. Innerhalb von zwei Versuchenserien wurden einige Kombinationen der knetenden Mahlung mit der Hochkonsistenzmahlung mittels Zellstoffen aus den Werken in Frantschach und Dynäs durchgeführt.

#### Erste Versuchsserie mit Zellstoff aus Frantschach

Im Zusammenhang mit der Vormahlung im MSD RT Pressafiner wurde der Einfluss der Stofftemperatur auf die Eigenschaften von Sackkraftpapier beurteilt. Wie bereits bei der Mahlung im Krima-Refiner wurde auch bei diesem Versuch einer auf 52,6 % Stoffdichte entwässertes Zellstoff an der Walzenpresse der Flockentrocknungsanlage entnommen. Zeitgleich dazu wurde eine Probe am Lindbladfilter der PM8 entnommen, die als Referenz diente (Tabelle 5.3). Durch die unterschiedliche Stoffführung in der Wäsche der Zellstofffabrik und dem hohen Trockengehalt in der Walzenpresse unterschieden sich die beiden Zellstoffe ebenfalls (siehe Tabelle 5.3). Ein direkter Vergleich der Hochkonsistenzmahlung bei Andritz ohne Vorbehandlung konnte aufgrund technischer Probleme bei der Versuchsanlage nicht durchgeführt werden. Die Papiereigenschaften einzelner Versuchspunkte im MSD RT Pressafiner wurden mit Ergebnissen aus der Hochkonsistenzmahlung bei verschiedenen spezifischen Mahlleistungen verglichen (siehe Abbildung 5.23). In Abbildung 5.23 ist der Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, der Zugbrucharbeit und den Luftwiderstand angeführt. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus Vorversuchen in Abschnitt 5.3.1 wird deutlich, dass mit zunehmender spezifischer Mahlleistung die Zugfestigkeit und der Luftwiderstand zunächst zunehmen, dann gleich bleiben oder wieder abnehmen. Obwohl die Faserkräuselung nur geringfügig anstieg (siehe Abbildung D.7 im Anhang), nahm die Bruchdehnung mit steigender Mahlleistung stetig zu. Der Anstieg der Zugbrucharbeit hing erwartungsgemäß mit jenen der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung zusammen. Als Ergänzung sind im Anhang in Abbildung D.7 die Veränderung der Faserkräuselung, der längengewichteten Faserlänge und des Mahlgrades enthalten. Eine Übersicht zu den Versuchspunkten in der Pilotanlage bei Andritz Ltd. wird in

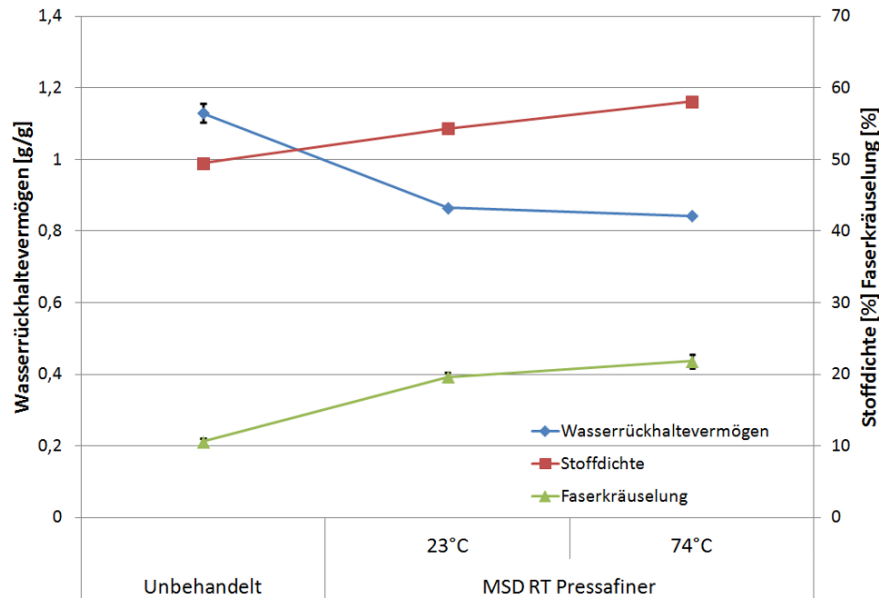


**Abbildung 5.23** Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Zugbrucharbeit und den Gurley Luftwiderstand von ungebleichtem Kraftzellstoff.

Dampf	spezifische Mahlleistung		Stofftemperatur		
[-]	[kWh/t]		[°C]		
	MSD	H-R Mahlung	MSD Einlauf	MSD Auslauf	H-R Auslauf
Ohne	43	68 128 145 & 307	23	48	33 50 50 & 65
Mit	71	135 & 238	74	86	75 & 88

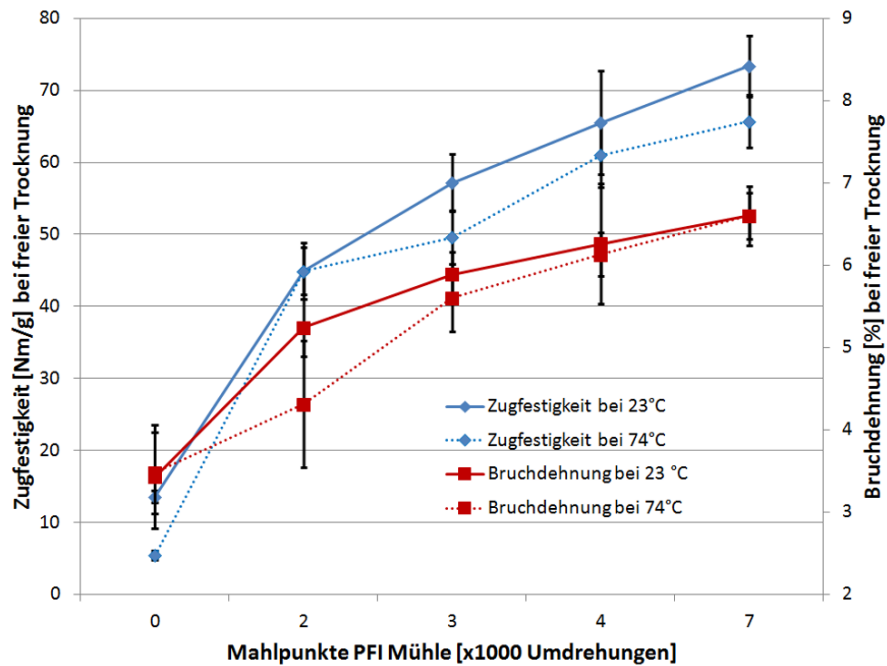
**Tabelle 5.4** Übersicht Versuchseinstellungen im ersten Versuch zur knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner. In der rechten Spalte wird die Stofftemperatur im Ein- und Auslauf in Abhängigkeit der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner (H-R) angegeben.

Tabelle 5.4 wiedergegeben. Eine Mahlung von Sulfatzellstoff im MSD RT Pressafiner bei Raumtemperatur führte bei einer spezifischen Mahlleistung von 43 kWh/t zu einem Anstieg der Temperatur um 25 °C. Durch eine Vorbehandlung des Zellstoffes mit Dampf für 15 Minuten stieg die Stofftemperatur im Einlauf des MSD RT Pressafiners auf 74 °C an. Durch die mechanische Behandlung mit 71 kWh/t stieg die Temperatur auf 86 °C an. Die im Vergleich zur betrieblichen Hochkonsistenz-Mahlung geringen Stofftemperaturen im Auslauf des Hochkonsistenz-Refiners der Versuchsanlage rühren von zwei Einflussgrößen her: (a) Auskühlung des Stoffes beim Transport über lange Förderbänder zum Refiner und (b) von der Verdünnungswasserregelung zur automatischen Einstellung der Stoffdichte auf 28 %. Durch die eingebauten Entwässerungselemente und die Störelemente zur Einstellung der Verdichtungsrate führte die knetende Behandlung im MSD RT Pressafiner zu einem Anstieg der Stoffdichte.



**Abbildung 5.24** Zusammenhang zwischen der Entwässerung, der Faserkräuselung und dem Wasserrückhaltevermögen von Kraftzellstoff als Folge der Mahlung im MSD RT Pressafiner.

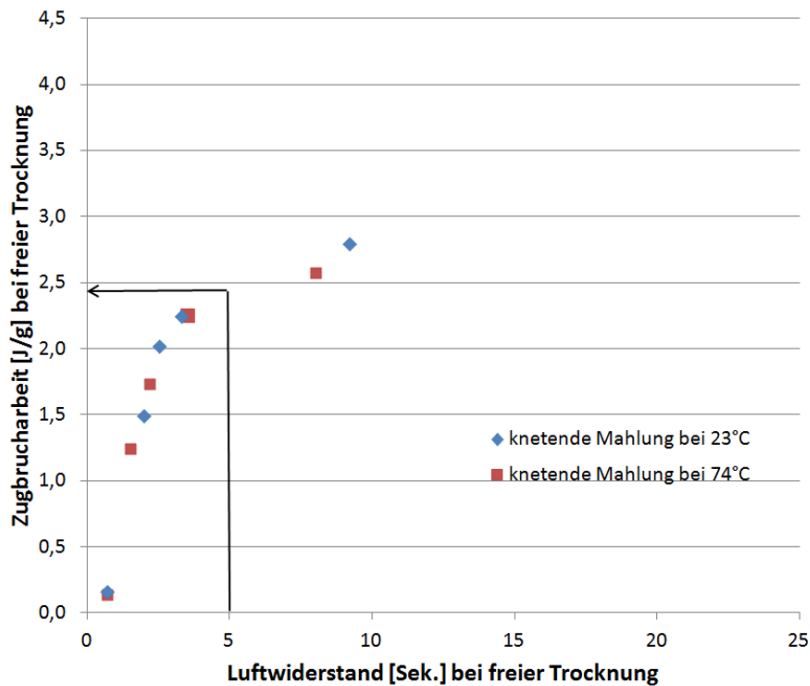
te um 5 bis 9 % absolut. Abbildung 5.24 verdeutlicht den Einfluss der Entwässerung auf den Rückgang des Wasserrückhaltevermögens. Diese Erkenntnis ist in Übereinstimmung mit der Fachliteratur (GURNAGUL ET AL. [2009], SJÖBERG AND HÖGLUND [2007B]), dass die Behandlung in einer Stopfschnecke zu einem Abfall der Faserquellung führt. Entgegen den Beobachtungen bei der Mahlung im Knet-Disperger zeigt Abbildung 5.24, dass die auf den Zellstoff wirkenden Kräfte im MSD RT Pressafiner ausreichen, um mit steigender Temperatur in einem stark entwässerten Stoff noch einen Anstieg der Faserkräuselung hervorzurufen. Beim Laborkneter konnte der positive Einfluss der Temperatur auf die Faserkräuselung nur bei einer Stoffdichte von weniger als 30 % festgestellt werden. Die beiden bei 23 und 74 °C gekneteten Zellstoffe wurden in einer PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 10 % gemahlen. Abbildung 5.25 illustriert, dass die reduzierte Faserquellung und die starke Kräuselung im MSD RT Pressafiner zu einem signifikanten Verlust der Zugfestigkeit geführt haben. Dieser Effekt stimmt mit den Erkenntnissen der Vorstudie überein. Vergleicht man die Ergebnisse mit jenen aus Abbildung 5.23 bei 250 kWh/t mit maximaler Kräuselung und einer Zugfestigkeit von rund 46 Nm/g, so sank der Zugfestigkeitsindex mit 5,4 Nm/g bei 74 °C um rund 82 % ab (siehe Zugfestigkeit bei Null Umdrehungen in der PFI-Mühle in Abbildung 5.25). Die Bruchdehnung lag mit 3,5 % immerhin noch um 56 % darunter. Die in Abbildung 5.25 dargestellte PFI-Mahlung hob die Verhornungseffekte wieder auf, wodurch es zu einem Anstieg der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung kam. Im Gegensatz dazu sank die Bruchdehnung des im Hochkonsistenz-Refiner ge-



**Abbildung 5.25** Zugfestigkeit und Bruchdehnung von ungebleichtem Sulfatzellstoff nach der Mahlung im MSD RT Pressafiner bei zwei Stofftemperaturen und in der darauffolgenden Mahlung PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 10 %.

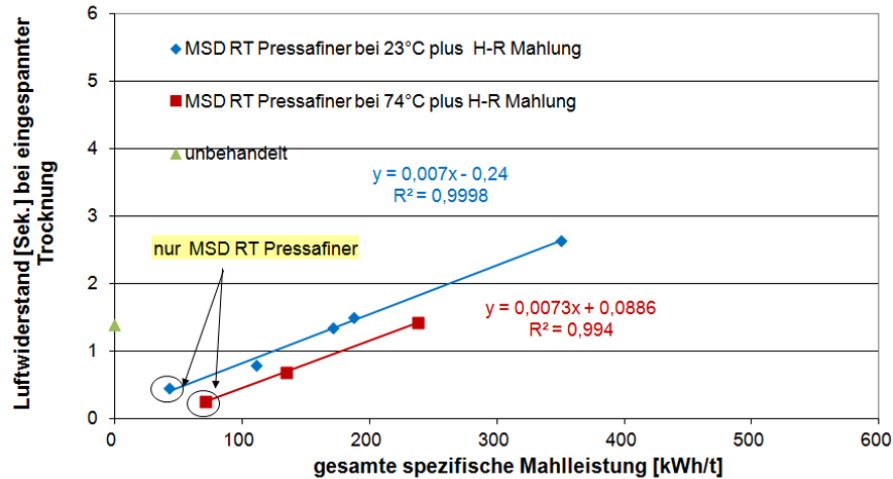
mahlenen Zellstoffes mit der PFI-Mahlung ab (siehe Abbildung D.6 im Anhang). Abbildung 5.25 zeigt ebenfalls, dass die Bruchdehnung von der Stofftemperatur unbeeinflusst blieb. Die Zugfestigkeit sank bei der höheren Stofftemperatur durch den starken Anstieg der Faserkräuselung und das geringfügig niedrigere Wasserrückhaltevermögen ab (siehe Abbildung 5.24) und blieb auch bei der PFI-Mahlung niedriger. Lediglich die Faserkräuselung stieg mit der höheren Stofftemperatur beim Kneten im MSD RT Pressafiner signifikant an. Die um 2 % absolut höhere Kräuselung bei 74 °C Stofftemperatur blieb über die gesamte PFI-Mahlung erhalten (siehe Abbildung D.8 im Anhang). Abbildung 5.26 zeigt ebenfalls, dass kein Einfluss der Stofftemperatur auf das Verhältnis zwischen der Zugbrucharbeit und dem Luftwiderstand bestand. Im Vergleich zur Labormahlung im Knet-Disperger (siehe Abbildung 5.22) wurde bei der Mahlung in der Pilotanlage eine vergleichbare Zugbrucharbeit beobachtet. So führten beide Mahlungen bei einem Luftwiderstand von beispielsweise 5 Sekunden zu einer Zugbrucharbeit von rund 2,5 J/g. Eine Kombination der knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner und eine nachfolgende Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner wird in Abbildung 5.27 dargestellt. Eine Hochkonsistenz-Mahlung ohne vorhergehende Mahlung im MSD RT Pressafiner fehlt an dieser Stelle. Durch den signifikanten Rückgang des Wasserrückhaltevermögens und den Anstieg der Faserkräuselung im MSD RT Pressafiner kam es im Vergleich zur unbehandelten Referenz zu einem Abfall der Zug-



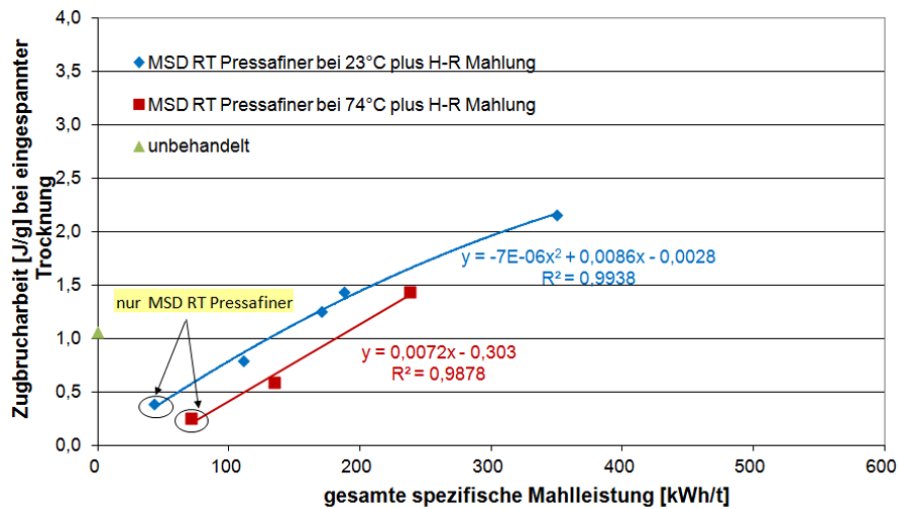


**Abbildung 5.26** Zugbrucharbeit und Gurley Luftwiderstand von Kraftzellstoffen nach einer knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner bei zwei Stofftemperaturen und einer darauffolgenden PFI-Mahlung bei einer Stoffdichte von 10 %.

festigkeit und der Bruchdehnung, die wiederum zu einem Rückgang der Zugbrucharbeit und des Luftwiderstandes führten. Durch eine Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner bei einer Stoffdichte von rund 28 % stiegen die Zugbrucharbeit sowie der Luftwiderstand wieder in manchen Bereichen gleichermaßen linear an. Dadurch war kein energetischer Vorteil der höheren Stofftemperatur im MSD RT Pressafiner erkennbar. Die Ergebnisse der ersten Untersuchungen im MSD RT Pressafiner zeigten, dass selbst bei einem bereits stark entwässerten Zellstoff mit steigender Temperatur noch eine weitere Steigerung des Trockengehaltes und der Faserkräuselung erreicht werden konnte. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt angemerkt wurde (siehe Abschnitt 5.3.1), ist der unmittelbare Einfluss der Temperatur nicht eindeutig feststellbar. Unabhängig davon übertraf die Faserkräuselung jene im Hochkonsistenz-Refiner mit 250 kWh/t bei Weitem und blieb auch nach der PFI-Mahlung noch erhöht. Die durch die Entwässerung hervorgerufene Reduktion des Wasserrückhaltevermögens ließ die Zugfestigkeit sowie die Bruchdehnung auf Werte unterhalb des unbehandelten Zellstoffes abfallen. Dabei wurde wieder eindeutig festgestellt, dass eine hohe Faserkräuselung nur in Verbindung mit einer hohen Faserquellung zu einer hohen Zugbrucharbeit führen kann. Aufgrund der bereits eingesetzten Verhornung des unbehandelten Zellstoffes ist eine genauere Aussage zur knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner schwierig. Im Rahmen einer zweiten Versuchsserie werden daher be-



(a)



(b)

**Abbildung 5.27** Einfluss der Stofftemperatur bei der knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner auf den Luftwiderstand (a) und die Zugbrucharbeit (b) von ungebleichtem Sackkraftpapier in Folge einer nachfolgenden Hochkonsistenzmahlung bei verschiedenen spezifischen Mahlleistungen. Die technologischen Werte basieren auf Laborblättern nach SCAN-C26.

Ort der Probenahme	Faserlänge	Faserkräuslung	WRV	Zugfestigkeit
	[mm]	[%]	[g/g]	[Nm/g]
Mondi Dynäs	2,31	10,32	1,35	30,1
Andritz	2,33	10,45	1,32	28,8

**Tabelle 5.5** Zellstoffqualität beim zweiten Versuch zur Mahlung im MSD RT Pressafiner.

	ungemahlen	mit Dampf auf 71 °C		mit Dampf auf 85 °C
		H-R	MSD+H-R	MSD+H-R
Trockengehalt [%]	31	31,8	48,2	47,7
WRV [g/g]	1,32	1,34	1,17	1,15

**Tabelle 5.6** Trockengehalt und Wasserückhaltevermögen in Folge der Temperaturbehandlung und der knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner. Versuchspunkte mit der Bezeichnung MSD+H-R beschreiben eine kombinierte Mahlung im MSD RT Pressafiner und im Hochkonsistenz-Refiner.

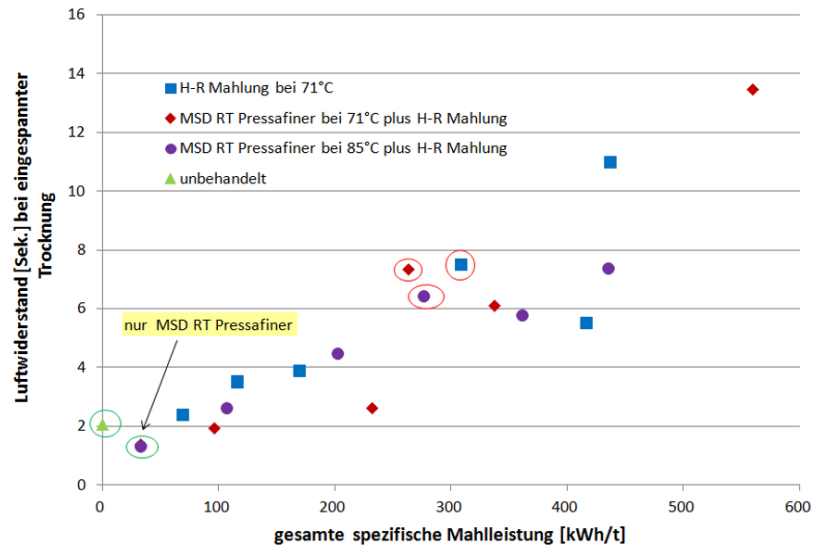
stimmte Einstellungen mit einem weniger stark entwässerten, unbehandelten Stoff wiederholt.

### Zweite Versuchsserie mit Zellstoff aus Dynäs

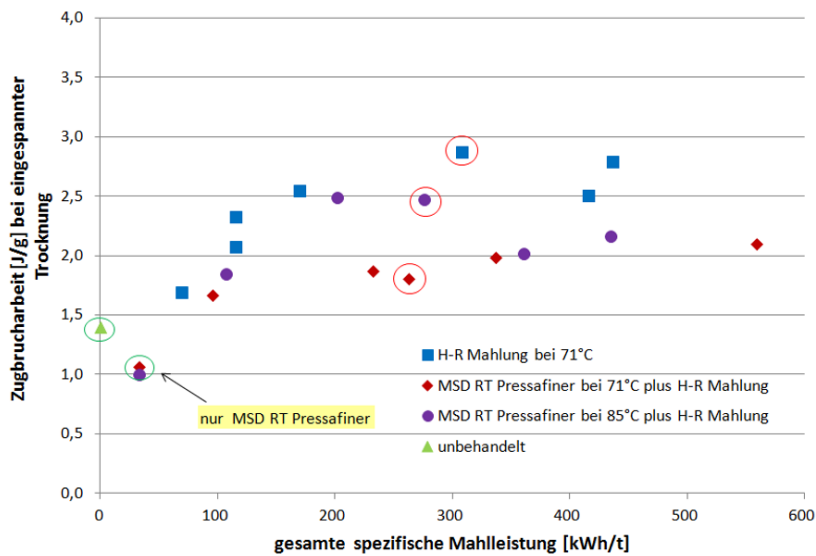
Aufgrund der durch den hohen Trockengehalt geringen Aussagekraft der Ergebnisse der ersten Versuchsserie wurde eine erneute Lieferung zu Andritz Ltd. mit ungebleichtem Sulfatzellstoff aus dem schwedischen Schwesterwerk in Dynäs durchgeführt. Der Zellstoff wurde in einer Walzenpresse auf eine Stoffdichte von 31 % entwässert. Die Faser- und Papiereigenschaften sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Entwässerung des Zellstoffes auf nur 31 % führte zu keiner feststellbaren Verhornung. Im Vergleich zur ersten Versuchsserie (siehe Tabelle 5.3) führt ein weitaus geringerer Anteil an Sägerestholz als in Frantschach sowie ein Kiefernanteil von über 50 % zu einer merkbar geringeren Faserlänge.

Bei der zweiten Versuchsserie wurde ein direkter Vergleich der Hochkonsistenz-Mahlung ohne eine Vorbehandlung des Zellstoffes im MSD RT Pressafiner durchgeführt. Die Stofftemperatur vor der Hochkonsistenz-Mahlung bzw. vor der knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner samt nachfolgender Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner wurde mit Dampf auf 71 und 85 °C den industriellen Bedingungen angepasst. Tabelle 5.6 zeigt, dass die knetende Mahlung im MSD RT Pressafiner zu einer signifikanten Entwässerung führte. Der Trockengehalt stieg bei einer Stofftemperatur von 71 und 85 °C um 17,2 bzw. 16,7 % absolut an. Das Wasserrückhaltevermögen wurde dadurch signifikant reduziert. Weil die Stoffdichte bei den Mahlpunkten MSD+H-R in beiden Fällen nicht angepasst wurde, sind die Ergebnisse zu den Versuchspunkten ohne eine knetende Vorbehandlung (H-R) nur schwer vergleichbar. In Abbildung 5.28 sind dennoch die Ergebnisse zum Luftwiderstand und der

Zugbrucharbeit angeführt. Der Luftwiderstand stieg bis auf einige Ausreißer mit zunehmender spezifischer Mahlleistung an. Der Anstieg der Zugbrucharbeit nahm mit steigender Mahlleistung tendenziell ab. Wie bereits in der ersten Versuchsserie wurde auch bei diesen Untersuchungen durch die Entwässerung im MSD RT Pressafiner ein Abfall des Wasserrückhaltevermögens beobachtet, der sich in Übereinstimmung mit bestehenden Erkenntnissen (GURNAGUL ET AL. [2009]) in der darauffolgenden Hochkonsistenz-Mahlung bemerkbar machte. Durch die Verhornung des Zellstoffes im MSD RT Pressafiner lag die Zugbrucharbeit im Vergleich zur reinen Hochkonsistenz-Mahlung darunter. Vergleicht man die kombinierte Mahlung, sprich MSD RT Pressafiner plus H-R Mahlung, so wird klar, dass die höhere Temperatur einen positiven Einfluss auf die Zugbrucharbeit hat. Abbildung 5.29 stellt dar, dass es bei der klassischen Hochkonsistenz-Mahlung bis zu einer spezifischen Mahlleistung von 200 kWh/t zu einem Anstieg des Wasserrückhaltevermögens kam. Der geringere Anstieg des Wasserrückhaltevermögens bei mehr als 200 kWh/t wurde ebenfalls von SJOBERG AND HÖGLUND [2005] bei ungebleichtem Kraftzellstoff beobachtet. Bei gebleichtem Sulfatzellstoff hingegen blieb die Zunahme des Wasserrückhaltevermögens bei mehr als 200 kWh/t bestehen (GURNAGUL ET AL. [2009]). Abbildung 5.29 zeigt ebenfalls den Mahlgrad und die Faserkräuselung von ausgewählten Proben. Die knetende Mahlung im MSD RT Pressafiner führte zu einem signifikanten Anstieg der Faserkräuselung und durch die Verhornung zu einem geringeren Mahlgrad. Entgegen den Ergebnissen der Vorstudie zur Mahlung im Knet-Disperger wurde beim MSD RT Pressafiner ein positiver Einfluss der Stoffdichte beobachtet. Bei der ersten Versuchsserie stieg die Kräuselung auf bis zu 21 % an. Eine Erhöhung der Stofftemperatur um 14 °C brachte entgegen den Beobachtungen aus der Vorstudie in Abschnitt 5.3.1 keine wesentlich höhere Faserkräuselung. Zu den in Abbildung 5.28 dargestellten Mahlpunkten sind im Anhang weitere Daten zur Entwässerbarkeit, der Coarseness und der längengewichteten Faserlänge enthalten, siehe Abbildung D.9, wobei kein signifikanter Unterschied zwischen den drei Arten der Stoffaufbereitung gefunden wurde. Die in den Abbildungen 5.28 bzw. 5.29 rot gekennzeichneten Betriebspunkte sind Betriebspunkte mit einer spezifischen Mahlleistung um rund 300 kWh/t. Die grün gekennzeichneten Punkte sind Punkte ohne eine Hochkonsistenz-Mahlung im Einscheiben-Refiner. Alle eingekreisten Zellstoffproben wurden in der PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 10 % gemahlen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.30 sowie 5.31 dargestellt. Die starke Entwässerung von einem Trockengehalt von 30 % auf rund 48 % und die damit verbundene Verhornung führte wie bereits bei der ersten Versuchsserie zu einem starken Abfall der Zugfestigkeit. Im Vergleich zur unbehandelten Referenz wurde der Zugfestigkeitsindex um 13,8 Nm/g auf 15,03 Nm/g reduziert. Durch eine weitere Hochkonsistenz-Mahlung bei 71 °C konnte der Festigkeitsverlust kompensiert werden. Durch eine Mahlung bei 85 °C wurde mit 44,85 Nm/g annähernd die Festigkeit der reinen Hochkonsistenz-Mahlung ohne einer Vorbehandlung im MSD RT Pressafiner mit 48,63 Nm/g erreicht. Durch die PFI-Mahlung

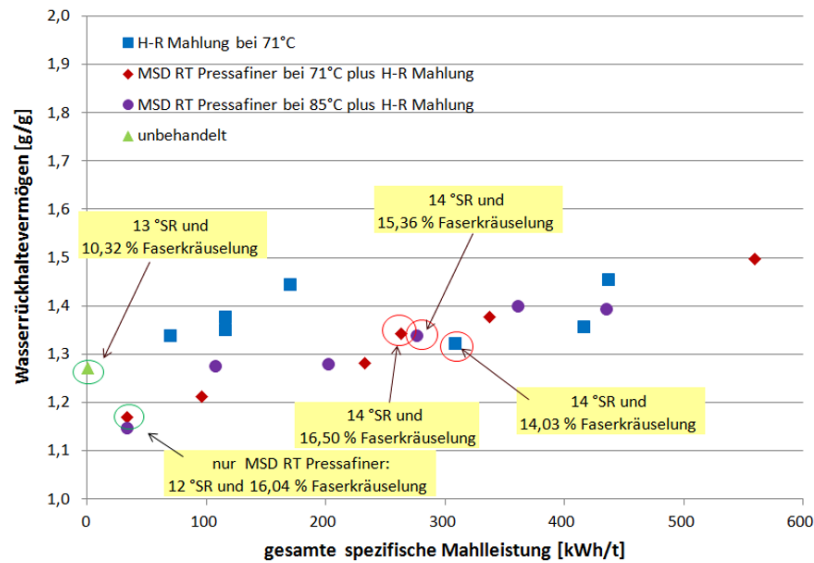


(a)



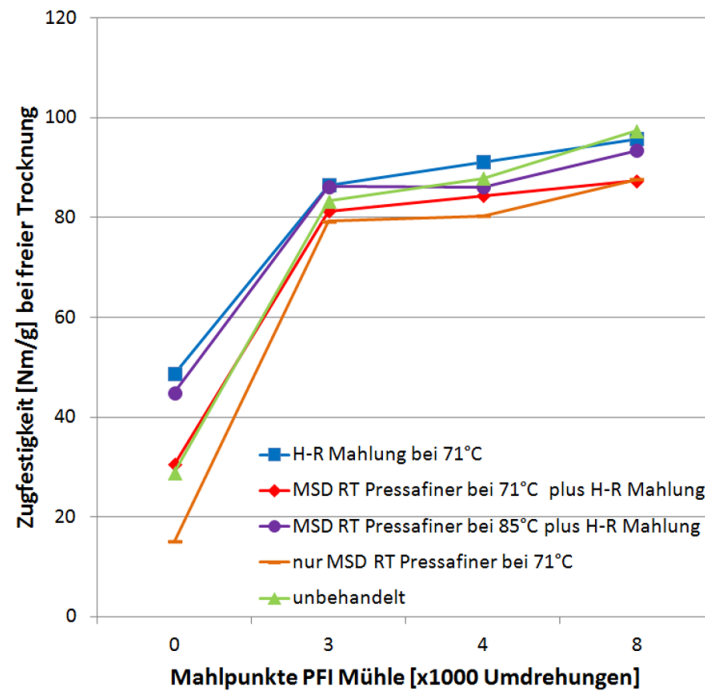
(b)

**Abbildung 5.28** Einfluss der Stofftemperatur bei der Mahlung im MSD RT Pressafiner und im Hochkonsistenz-Refiner auf den Luftwiderstand (a) und die Zugbrucharbeit (b) von ungebleichtem Kraftzellstoff in Folge einer Mahlung bei verschiedenen spezifischen Mahlleistungen. Die technologischen Werte basieren auf Laborblättern nach SCAN-C26. Die eingekreisten Versuchspunkte wurden einer weiteren Mahlung in der PFI-Mühle unterzogen, siehe Abbildungen 5.30 und 5.31.

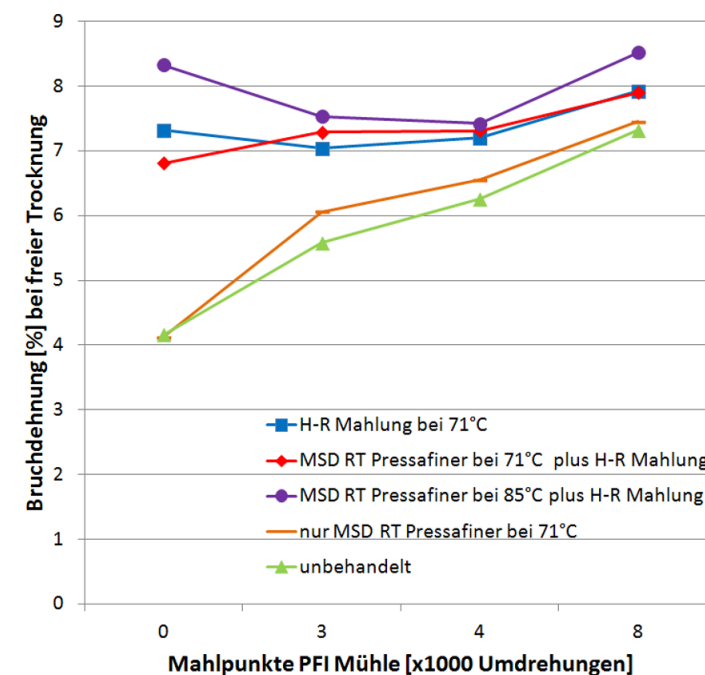


**Abbildung 5.29** Einfluss der Stofftemperatur bei der Mahlung im MSD RT Pressafiner und im Hochkonsistenz-Refiner auf das Wasserrückhaltevermögen sowie den Mahlgrad und die Faserkräuselung ausgewählter Proben.

wurde die Verhornung verringert und dadurch die Unterschiede der Zugfestigkeit etwas reduziert, die Reihenfolge blieb mit nur einer Ausnahme erhalten. Die Zugfestigkeit der unbehandelten Referenz stieg bei 4000 und 8000 Umdrehungen weiter an. In Abbildung 5.30 wird deutlich, dass eine PFI-Mahlung der im MSD RT Pressafiner sowie im Hochkonsistenz-Refiner gemahlten Proben mit geringer Umdrehungszahl zu einem Abfall und mit ansteigender Anzahl an Umdrehungen zu einem Anstieg der Bruchdehnung führt. Dieser Effekt wurde bereits in der Vorstudie zur knetenden Mahlung in Abschnitt 5.3.1 beobachtet (siehe Abbildung D.6) und entspricht den betrieblichen Erfahrungen. Trotz der signifikant höheren Faserkräuselung der im MSD RT Pressafiner behandelten Probe konnte im Vergleich zur unbehandelten Probe in Folge der PFI-Mahlung kein stärkerer Anstieg der Bruchdehnung beobachtet werden. In Abbildung 5.31 sind die Ergebnisse der Zugbrucharbeit und des Luftwiderstandes angeführt. Durch die Entwässerung im MSD RT Pressafiner sank im Vergleich zum unbehandelten Zellstoff die Zugbrucharbeit markant und der Luftwiderstand geringfügig ab. Im Bereich von bis zu 20 Sekunden lag die Zugbrucharbeit der Proben mit einer Behandlung im MSD RT Pressafiner sowie im Hochkonsistenz-Refiner deutlich über jenen ohne Vorbehandlung. Bei einem Luftwiderstand von beispielsweise 10 Sekunden führt die Vorbehandlung bei 85 °C mit einer Zugbrucharbeit von 3,25 J/g im Vergleich zur Hochkonsistenz-Mahlung bei 71 °C ohne einer knetenden Vorbehandlung zu einem um 0,53 J/g beziehungsweise um 19,4 % höheren Wert. Es lässt sich nicht mehr eindeutig nachvollziehen, ob dieser Anstieg alleine durch die Vorbehandlung im MSD RT Pressafiner oder von der höheren Stoffdichte herrührt. Als

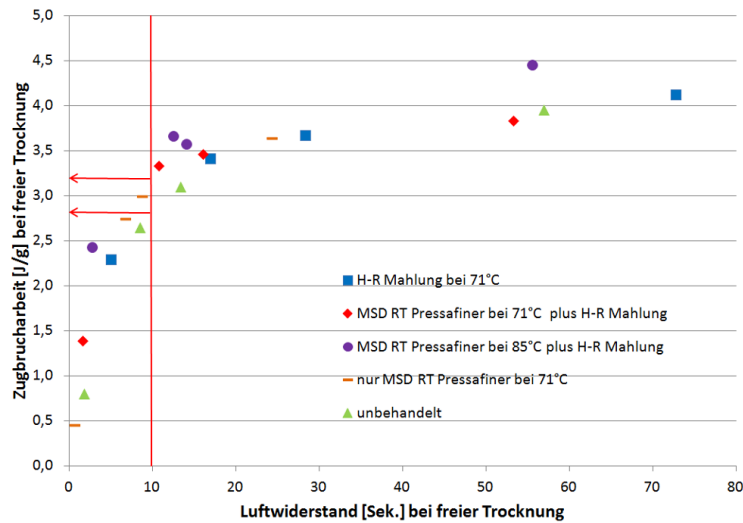


(a)



(b)

**Abbildung 5.30** Zugfestigkeit (a) und Bruchdehnung (b) von ungebleichtem Sulfatzellstoff nach der Mahlung im MSD RT Pressafiner bzw. im Hochkonsistenz-Refiner sowie in der PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 10 %.



**Abbildung 5.31** Zugbrucharbeit und Gurley Luftwiderstand von Kraftzellstoffen nach einer knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner bzw. im Hochkonsistenz-Refiner sowie einer PFI-Mahlung bei einer Stoffdichte von 10 %.

Vergleich dazu wurde in den Untersuchungen von GURNAGUL ET AL. [2009], SJOBERG AND HÖGLUND [2005] sowie SJOBERG AND HÖGLUND [2007B] bekanntlich Nadelholz-Sulfatzellstoff in einer Stopfschnecke vorbehandelt und unter Druck bei mehr als 100 °C im Hochkonsistenz-Refiner gemahlen. GURNAGUL ET AL. [2009] stellte fest, dass unabhängig von der Stofftemperatur in der Druckmahlung im Vergleich zur atmosphärischen Mahlung ohne einer Vorbehandlung die Zugbrucharbeit bei einem Luftwiderstand von 10 Sekunden von 2,5 J/g auf 4 J/g signifikant erhöht werden konnte. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsserie zeigten, dass durch die Bauweise des MSD RT Pressafiner bedingt eine überproportional hohe Entwässerung um rund 16 bis 17 % beobachtet wurde. Das Wasserrückhaltevermögen sank im Vergleich zur ersten Versuchsserie in ähnlichem Ausmaß ab. Die Faserkräuselung hingegen stieg signifikant an und blieb aber mit rund 16 % weit unterhalb der rund 21 % der ersten Versuchsserie. Dadurch kann gefolgert werden, dass entgegen der Feststellung in der Vorstudie zum Knet-Disperger die Stoffdichte sehr wohl einen Einfluss auf die Faserkräuselung in der knetenden Mahlung hat. Während in der ersten Versuchsserie ein positiver Einfluss der Stofftemperatur auf die Faserkräuselung beobachtet wurde, konnte bei den darauffolgenden Untersuchungen zwar kein weiterer Anstieg der Faserkräuselung bei einer Stofftemperatur von 85 °C beobachtet werden, jedoch wurde eine deutlich höhere Zugbrucharbeit festgestellt.



## Schlussfolgerungen und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden drei Hypothesen aufgestellt, um die Zugbrucharbeit von Sackkraftpapier um 10 % zu erhöhen. Diese beinhalteten eine Anpassung der Stoffdichte in der Hochkonsistenz-Mahlung, eine Änderung der Mahlreihenfolge der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung sowie die Verwendung von Aggregaten aus der Holzstofferzeugung und der Altpapieraufbereitung. In diesem Zusammenhang wurden auch grundlegende Studien zum Einfluss der Temperatur auf die Faserdeformationen sowie zu einer neuen automatisierten Analyseverfahren derselbigen veröffentlicht.

### 6.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

#### Beurteilung des Mahlunszustandes

Die Ergebnisse in Abschnitt 4.2 sowie die Veröffentlichung LEITNER ET AL. [2014] zeigen, dass lokale Faserdefekte durch eine Färbung mit Kongo-Rot sichtbar gemacht werden können. Die automatisierte Auswertung im Prototyp des Faseranalysators von Metso Automation stellte dar, dass die Defekte mit steigender spezifischer Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner zu- und in der Niederkonsistenz-Mahlung abnahmen. Es wurde der Schluss nahe gelegt, dass es sich bei einem bestimmten Anteil der Faserdefekte um axiale Faserstauchungen gehandelt haben dürfte. Für eine genauere Abschätzung werden im nächsten Abschnitt 6.2 Verbesserungen des Algorithmus vorgeschlagen.

Eine gezielte Nachstellung der Temperatur im Mahlpalt eines Hochkonsistenz-Refiners unter Laborbedingungen war aufgrund der kurzen Verweilzeit des Stoffes mit den vorhandenen Mitteln nicht möglich. Die Laborversuche zum grundsätzlichen Einfluss der Temperatur wurden durch eine Wärmebehandlung im Laborreaktor

nachgestellt. Dabei zeigte sich, dass die Faserkräuselung mit steigender Temperatur in Abhängigkeit des Mahlungszustandes auf das Niveau der Hochkonsistenz-Mahlung ansteigt. Die Zugfestigkeit fiel dadurch um bis zu 50 % ab. In diesem Zusammenhang wurden besonders bei hohen Temperaturen Hemizellulosen aus der Faserwand gelöst, wodurch ein niedrigeres Wasserrückhaltevermögen den Festigkeitsabfall noch verstärkte. In Bezug auf die Bruchdehnung konnte dadurch das Potential der stärker gekräuselten Fasern nicht genutzt werden.

### **1. Hypothese zur Optimierung der Hochkonsistenz-Mahlung**

Die Versuche zur Optimierung der Zugbrucharbeit im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 führten zur Erkenntnis, dass der pH-Wert einen wesentlichen Einfluss hat. Im Vergleich zum Referenzpunkt bei pH 9,5 stieg die Zugbrucharbeit bei einem pH-Wert von 8,4 um 0,29 J/g an und fiel aber auch rapide um 0,3 J/g ab, sobald bis in den neutralen Bereich abgesäuert wurde. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass der Verlauf der, der Zugbrucharbeit zugrundeliegenden Zugfestigkeit mit sinkendem pH-Wert bzw. dessen Maximum bei einem pH-Wert von 8,4 unerwartet war (RÜF [1981]). Der Einfluss des pH-Wertes wurde ebenfalls bei der knetenden Behandlung in der Schneckenpresse, der Stopfschnecke und im Krüma-Refiner ersichtlich. Bei einer Stofftemperatur von 80 °C und einem pH-Wert von 9 sank im Vergleich zu einem pH-Wert von 6 die Zugbrucharbeit mit der knetenden Faserbehandlung tendenziell ab. Dies verdeutlichte wiederum den positiven Einfluss eines höheren Wasserrückhaltevermögens auf die Mahlbarkeit bzw. die Zugbrucharbeit.

Die Betriebsversuche zur Mittelkonsistenz-Mahlung zeigten, dass bei einer vergleichbaren spezifischen Mahlleistung die Zugbrucharbeit ähnlich zur Hochkonsistenz-Mahlung war, der Luftwiderstand jedoch mit sinkender Konsistenz anstieg. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass für hochporöse Papiere die spezifische Mahlleistung stark reduziert werden müsste, worunter die Zugbrucharbeit stark leiden würde. WATSON ET AL. [1966] bestätigten die Erkenntnis aus den Betriebsversuchen an der PM8, dass eine bloße Mittelkonsistenz-Mahlung für hochporöses Sackkraftpapier ungeeignet ist. Aus der Erfahrung heraus führt bereits eine geringe Dosierung von Spülwasser im Einlauf des Hochkonsistenz-Refiners zu einem bemerkbaren Abfall der Zugbrucharbeit und somit zur Ausschussproduktion. Für Sorten mit geringeren Anforderungen an die Luftdurchlässigkeit sowie Bruchdehnung bietet die Mittelkonsistenz-Mahlung hingegen eine Möglichkeit zur Einsparung von Mahlleistung in der Niederkonsistenz-Mahlung.

### **2. Hypothese zur Umkehrung der Mahlreihenfolge**

Die Umkehrung der Mahlreihenfolge in PFI-Mühle zeigte einen positiven Einfluss auf die Zugbrucharbeit. Diese war bei Luftwiderstand von 12 Sekunden mit 3,2 J/g um mindestens 0,5 J/g bzw. 18 % höher. Dafür war jedoch um 35 % mehr Mah-

## 6. Schlussfolgerungen und Ausblick Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 6.1

lenergie (sprich Umdrehungen) notwendig. Betriebsversuche zeigten, dass die reine Niederkonsistenz-Mahlung bei einem Luftwiderstand von 9,3 Sekunden zu einer Zugbrucharbeit von 2,9 J/g führte. Durch eine weitere Hochkonsistenz-Mahlung, sprich eine Umkehrung der Mahlreihenfolge, stieg diese um 0,7 J/g auf 3,6 J/g an. Bei einer vergleichbaren gesamten spezifischen Mahlleistung von 280 kWh/t führte die reguläre Fahrweise, sprich Hoch- vor der Niederkonsistenz-Mahlung, zu einem um 2 Sekunden höheren Luftwiderstand, wodurch ein direkter Vergleich schwierig wurde. Dabei lag die Zugbrucharbeit jedoch auch um 0,3 J/g bzw. 8% relativ höher als bei der umgekehrten Mahlreihenfolge. Die Zugfestigkeit war unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls um 10 Nm/g höher. Umgekehrt interpretiert würde es heißen, dass, wenn man bei der regulären Betriebsweise den letzten Niederkonsistenz-Refiner, der um 2,56 Sekunden mehr Luftwiderstand und um 0,17 J/g mehr Zugbrucharbeit brachte, abschalten würde, würde man bei der regulären Fahrweise mit um 40 kWh/t weniger spezifischer Energie bei einem mit der umgekehrten Mahlreihenfolge vergleichbaren Luftwiderstand immer noch eine um 0,13 J/g höhere Zugbrucharbeit erreichen. Aus energetischen und technologischen Gründen ist die reguläre Betriebsweise der Refiner in der Stoffaufbereitung einer Sackpapiermaschine einer umgekehrten Fahrweise vorzuziehen.

Die Ergebnisse der Laborversuche zur In-Line-Mahlung in der Kocherei konnten unter Betriebsbedingungen leider nicht verifiziert werden. Im Vergleich zum unbehandelten Referenzzellstoff führte die zusätzliche Mahlenergie im Laborrefiner bei 0,5 und 1 mm Spalt zu einem Anstieg des Luftwiderstandes und der Zugbrucharbeit. Dieser war im Vergleich zur Referenz mit 0,89 J/g und 2,02 Sekunden Luftwiderstand bei einem Spalt von 1mm mit 1,1 J/g und 3,15 Sekunden am größten. Die höheren Werte setzten sich in Folge der weiteren Hochkonsistenz-Mahlung in der PFI-Mühle bei einer Stoffdichte von 30% fort. Damit wird klar, dass bei vergleichbaren spezifischen Mahlleistungen in der Hochkonsistenz-Mahlung eine In-Line-Mahlung in der Kocherei für die Herstellung von hochporösen Sorten ungeeignet ist.

### **3. Hypothese zur knetenden Mahlung**

Die Labormahlungen im Knet- und Scheiben-Disperger unterschieden sich dahingehend, dass bei vergleichbaren Bedingungen im Knet-Disperger eine deutlich höhere Faserkräuslung erreicht werden konnte. Unter der Voraussetzung einer ausreichend hohen Faserflexibilität, sprich einem höheren Wasserrückhaltevermögen bzw. einer geringeren Stoffdichte, stieg die Kräuslung mit steigender Temperatur deutlich stärker an. Eine mögliche Erklärung für den geringeren Anstieg bei einer Stoffdichte von 35% und 80°C war, dass die im Knet-Disperger wirkenden Kräfte nicht mehr ausreichten, um einen weiteren Anstieg der Kräuslung hervorzurufen. Entgegen den Beobachtungen bei der Mahlung im Knet-Disperger wurde gezeigt, dass die auf den Zellstoff wirkenden Kräfte im MSD RT Pressafiner ausreichten, um mit steigender

## 6. Schlussfolgerungen und Ausblick Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 6.1

Temperatur in einem stark entwässerten Stoff noch einen Anstieg der Faserkräuslung hervorzurufen. Die Faserkräuslung stieg mit der höheren Stofftemperatur beim Kneten im MSD RT Pressafiner signifikant an. Die um 2 % absolut höhere Kräuslung bei 74 °C Stofftemperatur blieb über die gesamte PFI-Mahlung erhalten. Die Faserkräuslung der zweiten Versuchsserie, wo Zellstoff von 31 % auf rund 47 bis 48 % entwässert wurde, stieg zwar ebenfalls signifikant an, blieb aber mit rund 16 % weit unterhalb der rund 21 % der ersten Versuchsserie. Unter den gegebenen Voraussetzungen, sprich in Abhängigkeit der Größe des Kneters bzw. der spezifischen Verweilzeit des Stoffes darin, spielt der eingehende Trockengehalt eine wesentliche Rolle beim Anstieg der Faserkräuslung. Durch die starke Entwässerung des Stoffes und der damit einhergehenden Reduktion des Wasserrückhaltevermögens kann aus beiden Versuchsserien keine eindeutige Aussage auf die Eignung eines Kneters für die Herstellung von Sackkraftpapier gezogen werden. Unter den gegebenen Umständen, d.h. unter Berücksichtigung der überproportional hohen Stoffdichte im Hochkonsistenz-Refiner bei Andritz wurde folgender Schluss gezogen: bei einem Luftwiderstand von beispielsweise 10 Sekunden führte die Vorbehandlung bei 85 °C sowie der nachfolgenden Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner im Vergleich zur reinen Hochkonsistenz-Mahlung bei 71 °C ohne eine knetende Vorbehandlung zu einer Zugbrucharbeit von 3,25 J/g. Die zusätzliche Vormahlung im MSD RT Pressafiner führte somit zu einer um 0,53 J/g bzw. zu einer um 19,4 % höheren Zugbrucharbeit.

### **Fazit**

Abschließend wird festgehalten, dass die Erkenntnisse dieser Arbeit den Ergebnissen der empirischen Studie von SHALLHORN AND GURNAGUL [2010] zu den verschiedenen Einflussgrößen auf die Zugbrucharbeit von Sackkraftpapier entsprechen. Für eine hohe Zugbrucharbeit müssen das Wasserrückhaltevermögen und die Faserkräuslung ausreichend hoch sein. Eine Fasereigenschaft alleine ist nicht ausreichend. Ein verhornter Zellstoff mit einem zu geringen Wasserrückhaltevermögen führt nicht nur zu einer geringeren Zugfestigkeit, sondern ist auch nicht in der Lage, die Faserkräuslung zu nutzen.

Die Ergebnisse aus den Versuchen an Labor- und Pilotanlagen haben ebenfalls angedeutet, dass beim Mahlen bei hoher Stoffdichte ein höheres Wasserrückhaltevermögen für die Entstehung der Faserdeformationen vorteilhaft ist, besonders dann, wenn die auf die Faser wirkenden Kräfte gering sind. Durch die negative Auswirkung des höheren Wasserrückhaltevermögens auf die Entwässerbarkeit in der Pressen- und Trockenpartie und deren Auswirkung auf die Maschinengeschwindigkeit muss für verschiedene Zellstoffe ein Optimum gefunden werden.

Wie fortführend beschrieben wird, besteht, unter der Voraussetzung einer kontrollierbaren Entwässerung ohne einer gleichzeitigen Entquellung des Sulfatzellstoffes, in

der knetenden Mahlung das größte technologische und energetische Optimierungspotential für die Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine.

## 6.2 Ausblick

### Empfehlungen aus einem wissenschaftlichen Gesichtspunkt

#### Optimierung der Analysemethode zur Bestimmung von Mikrokompressionen

Die Ansätze der Optimierung der Färbemethode zur automatisierten Analyse von lokalen Faserdefekten sind vielfältig. In einer Studie von HOLZBAUER [2015] wurden verschiedene alternative Farbstoffe wie Methylenblau, Toluidinblau oder Rhodamin B zur Färbung von Faserdefekten untersucht. Keiner der Farbstoffe lieferte so gute Ergebnisse wie Kongo-Rot. Für die Einstufung der Giftigkeit eines Farbstoffes müssen bestimmte H-Sätze entsprechend der nationalen Regelungen zutreffend sein. In Österreich wird Kongo-Rot nicht mehr als toxisch eingestuft wodurch der Farbstoff ohne ein behördliches Genehmigungsverfahren beschafft und die Färbung mit entsprechend qualifiziertem Personal durchgeführt werden kann. Trifft dies auch für andere Nationalstaaten zu, so würde einer kommerziellen Vermarktung der Messmethode von dieser Seite her nichts im Wege stehen. Eine weitere Voraussetzung für die Vermarktung ist die Verbesserung des Algorithmus. Damit der Einfluss der Prozessbedingungen auf den Faserstoff besser verstanden werden kann, müssen auf Basis der bereits vorhandenen Definitionen der Faserdeformationen wie Faserknicke, Faserkräuselung, Faserfibrillierung, Faserbreite und Wandstärke auch an ein und derselben Faser die Länge und Intensität der Faserdeformationen ausgewertet werden. Nur dadurch ist man in der Lage, die Prozessbedingungen zu steuern, um so ein bestimmtes Verhältnis von Mikrokompressionen und Faserknicken zu erhalten.

Im weiteren Sinne könnte dieses Konzept der Färbung von Zellstoff genutzt werden, um den Ligningehalt an der Oberfläche einzelner Fasern einer Probe unmittelbar nach der Kocherei festzustellen. Derzeit gängige Methoden zur Bestimmung der Homogenität der Kochung sind die Bestimmung mit der *Density Gradient Column* und der FTIR-Analyse von Einzelfasern nach BOYER AND RUDIE [1995] oder die Färbung von Lignin mit dem Fluoreszenzfarbstoff Acridine Orange nach LIU ET AL. [1999].

#### Erweichungstemperatur von Lignin und Hemizellulosen in ungebleichten Kraftzellstofffasern

Bei der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner bzw. bei der knetenden Mahlung wird die eingebrachte elektrische Energie durch die Faser-Faser-Reibung in Wärme umgewandelt. Die Auswirkungen der Temperatur können oft nur indirekt beurteilt werden, wobei eine direkte Beurteilung der Fasererweichung bei verschiedenen Temperaturen sinnvoll wäre. Die Erweichungstemperatur von Lignin und die viskoelastischen Ei-

enschaften von Holz sind in Bezug auf die spezifische Mahlleistung in der Holzstofferzeugung sowie bei der Herstellung von Holzfasern für mitteldichte Faserplatten maßgeblich (WIDSTEN ET AL. [2001], SVENSSON [2007]). In diesem Zusammenhang ist der Mechanismus zur Erweichung der nativen Holzbestandteile bereits gut erforscht (SALMEN ET AL. [1982] und andere). Im Gegensatz zu Holz ist der Einfluss der Faser-morphologie und der chemischen Faserbestandteile auf die Erweichung von Sulfatfasern wenig erforscht. BACK AND SALMEN [1982] folgerten in ihren Untersuchungen, dass eine Depolymerisation von Zellulose, Hemizellulosen und Lignin wahrscheinlich einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur von chemischem Zellstoff hat. VIKSTRÖM AND HAMMAR [1979] untersuchten die Erweichung von Kraftzellstoffen bis zu einer Ausbeute von 60 %. Zum Verhalten von Zellstoffen mit rund 50 % Ausbeute, wie bei Zellstoff für Sackkraftpapier gängig, wurden keine Hinweise gefunden.

### **Optimierung des bestehenden Hochkonsistenz-Refiners an der PM8 ohne Umbau**

In Abschnitt 2.4.2 bewiesen GURNAGUL ET AL. [2005], dass eine geringe Intensität vorwiegend für die Steigerung der Bruchdehnung und in einem bestimmten Bereich auch für die der Zugfestigkeit von großer Bedeutung ist. Neben dem in MILES [1998] beschriebenen positiven Einfluss der hohen Stoffdichte und der geringen Drehzahl hat vermutlich auch das Design der Mahlplatte einen bestimmten Einfluss auf die Verweilzeit des Stoffes im Mahlsplatt und somit auf die Intensität der Mahlung. Unter der Voraussetzung, dass der Durchsatz im Refiner noch nicht an der Auslegungsgrenze liegt, können größere Kantenwinkel, Surface- und Subsurface-Dämme die Verweilzeit von Zellstoff im Mahlsplatt verlängern. Wenn man bedenkt, dass der entstehende Dampf am Stagnationspunkt den Stoff in seiner radialen Bewegung noch beschleunigt, bietet eine von der Firma J&L Fiberservice entwickelte Platte eine Möglichkeit, wo der Dampf gezielt abgeleitet und dadurch die Verweilzeit des Stoffes im Mahlsplatt erhöht werden kann.

Wie bereits einleitend in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde, wird der Hochkonsistenz-gemahlene Stoff von rund 35 % Stoffdichte vor der Niederkonsistenz-Mahlung auf rund 5 % Stoffdichte verdünnt. Die Nachverdünnung geschieht in drei Stufen: (1) im Verdünnungsring an der Peripherie der Mahlplatte bzw. im Gehäuse des Refiners auf rund 10 - 18 %, (2) im Schacht zum Vorratsbehälter auf etwa 5 - 7 % und (3) nach dem Vorratsbehälter zum Refinerbehälter auf rund 5 % Stoffdichte. Die erste Verdünnung im Ring ist an allen Refinern in Frantschach einzigartig im Vergleich zu anderen Sackkraftpapierfabriken. Durch diese frühe Verdünnung wird wahrscheinlich ein Gutteil des im Hochkonsistenz-Refiner gebildeten Dampfes niedergeschlagen, wodurch die Stofftemperatur in der Niederkonsistenz-Mahlung erhöht wird. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass sich eine hohe Stofftemperatur durch die geringere Quellung negativ auf den Anstieg der Zugfestigkeit in der Niederkonsistenz-Mahlung

auswirkt. Im Abschnitt 4.1 wurde ebenfalls gefolgert, dass mit steigender Temperatur durch das Freiwerden von Spannungen in der ungemahlten Faser die Faserkräuselung zunimmt. Im gleichen Ausmaß werden vermutlich auch Spannungen in der Faser nach der Hochkonsistenz-Mahlung mit zunehmender Temperatur wieder frei. Somit ist womöglich eine geringere Temperatur im Vorratsbehälter neben dem Anstieg des Wasserrückhaltevermögens auch für eine stärkere Reduktion der Faserkräuselung dienlich. Beide Effekte führen zu einem Anstieg der Zugfestigkeit.

### **Erneute Versuche zur Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine**

Aufgrund des Baukonzeptes des MSD RT Pressafiners und der damit verbundenen starken Entwässerung von ungebleichtem Kraftzellstoff konnte in Abschnitt 5.3.2 keine eindeutige Aussage zu den Vor- oder Nachteilen einer knetenden Mahlung gegeben werden. In diesem Zusammenhang gibt es in Anlehnung an die Vorversuche an der TU Darmstadt zwei Möglichkeiten zur Durchführung weiterer Versuche: (a) in der Versuchsanstalt von Metso (Valmet) in Anjalankoski und (b) in einer stillgelegten Altpapieraufbereitungslinie mit einem Knet-Disperger.

Neben den Versuchen bei Andritz wurden zu Beginn der Studie ebenfalls Gespräche zu Versuchen bei Metso geführt. Andritz Ltd. erhielt aufgrund der variabel einstellbaren Verdichtungsrate den Zuschlag. Die starke Entwässerung wurde damals nicht ausreichend genug beachtet. Die Stopfschnecke von Metso erlaubte die Einstellung der Entwässerung, sprich man könnte Entwässerungsschlitze teilweise oder ganz verschließen. In Abschnitt 2.4.2 wurde der positive Einfluss einer höheren Stoffdichte auf die Verweilzeit des Stoffes im Mahlpalt angeführt. Unter der Voraussetzung einer regelbaren Entwässerung von rund 35 % nach dem Doppelsiebeindicker auf rund 38 - 40 % Stoffdichte bzw. keinem Verlust des Wasserrückhaltevermögens ist eine Stopfschnecke mit verstellbaren Entwässerungs- und Knet-Elementen vor einer Hochkonsistenz-Mahlung eine wirtschaftlich interessante Art der mechanischen Vorbehandlung von Nadelholz-Sulfatzellstoff für Sackkraftpapier.

### **Alternativen zur Verbesserung der Zugbrucharbeit in der Trocknung**

Schmale Sackkraftpapiermaschinen mit einer Breite von rund 4,2 m haben in Bezug auf das bessere Dehnungsprofil in Querrichtung im Vergleich zu größeren Maschinen mit mehr als 5,3 m Breite einen Qualitätsvorteil. Am Rand wird das volle Dehnungspotential der Faser ausgeschöpft, während in der Mitte oft eine äußerst geringe Dehnung beobachtet werden kann. Dieser Effekt wäre durch eine Schwebetrocknung, wie sie beispielsweise mit einem Air-Turn oder IR-Trockner in Streichanlagen zu finden sind, im Bereich der Hauptschrumpfungszone teilweise aufgehoben. Dem Qualitätsvorteil eines gleichmäßigeren Dehnungsprofils in Querrichtung und der damit möglichen Einsparung an elektrischer Mahlergie im Hochkonsistenz-Refiner stehen zurzeit noch energetische und maschinenbauliche Gründe entgegen.

## Anhang zur Beurteilung des Mahlungszustandes

### Korrelation von Papiereigenschaften von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern

Die Darstellungen in Abbildung A.1 zeigen die Korrelationen ausgewählter Papiereigenschaften von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern in Folge der Mahlung in der PFI-Mühle bei verschiedenen Stoffdichten (WATSON ET AL. [1966]). Die Korrelation der frei- und eingespannt getrockneten Laborblätter der vorliegenden Studie sind in Abbildung 5.1 in Abschnitt 5.1.1 enthalten. Abbildung A.2 stellt die Veränderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung in der Stoffaufbereitung in Folge der Hoch- und Niederkonsistenz-Mahlung dar. Durch die Hochkonsistenz-Mahlung und dem damit verbundenen Anstieg der Faserkräuselung sinkt die Zugfestigkeit in manchen Fällen ab. Durch die Stapelung der Faser im Vorratsbehälter und die nachfolgende Niederkonsistenz-Mahlung sinkt die Kräuselung wieder, und die Zugfestigkeit steigt. Im Zuge der Dosierung von Trockenfestmittel im Maschinenbehälter steigen durch die höhere Faser-Faser-Bindung die Zugfestigkeit sowie die Bruchdehnung an.



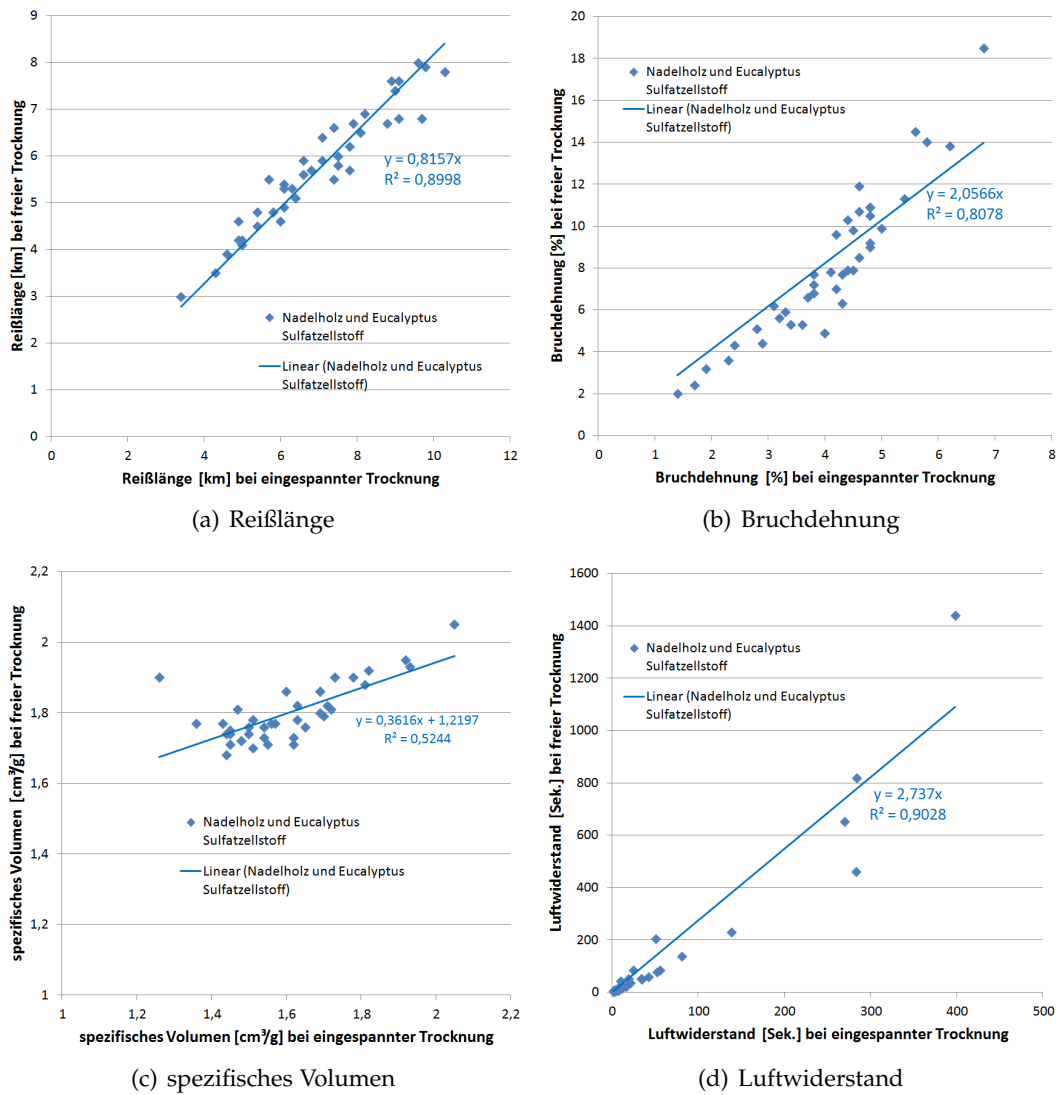
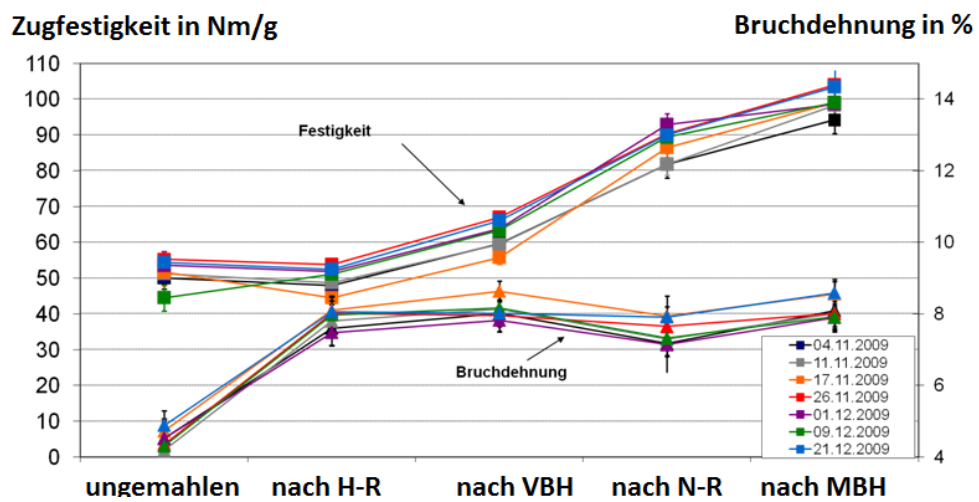


Abbildung A.1 Korrelation der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung, des spezifischen Volumens und des Luftwiderstandes von frei- und eingespannt getrockneten Laborblättern. Daten entnommen aus WATSON ET AL. [1966]

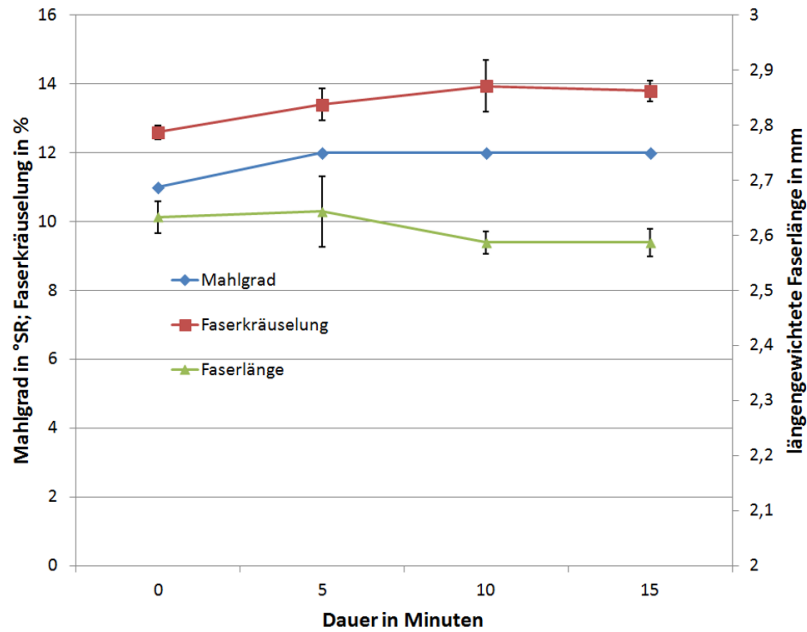


**Abbildung A.2** Veränderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung frei geschrumpfter Laborblätter über die Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. H-R und L-R stehen für die Hoch- bzw. Niederkonsistenz-Mahlung, VBH und MBH stehen für den Vorrats- bzw. Maschinenbehälter. In letzterem wurde der Zellstoff bereits mit Alaun abgesäuert und mit Stärke versetzt.

## Anhang zur 1. Hypothese

### **PFI-Mahlung bei verschiedenen Konsistenzen**

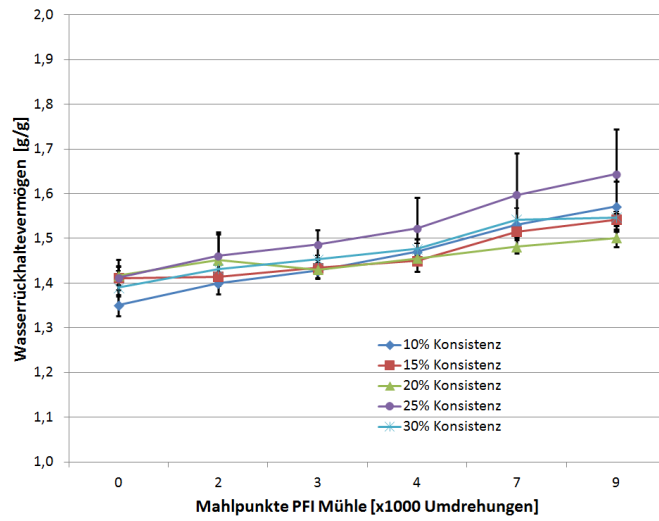
Um eine gleichmäßige Verteilung des Zellstoffes in der Büchse der PFI-Mühle zu gewährleisten, wurde der in der Wäscheschleuder entwässerte Zellstoff mit einem handelsüblichen Mixer zerkleinert (siehe Abschnitt 3.2.1). Abbildung B.1 zeigt den Einfluss der Mahldauer im Mixer auf den Mahlgrad, die Faserlänge und die Faserkräuselung. Eine Mixdauer von 5 Minuten führte zu ausreichend zerkleinerten Zellstoffflocken und einem geringen Anstieg der Faserkräuselung.



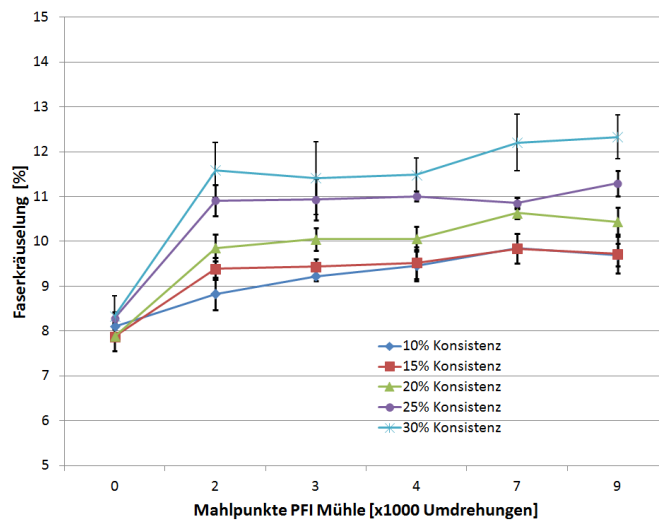
**Abbildung B.1** Zerkleinerung der Zellstoffflocken mit einem handelsüblichen Mixer vor der PFI-Mahlung. Einfluss der Mixdauer auf den Mahlgrad, die Faserlänge und die Faserkräuselung.

Die Darstellungen in Abbildung B.2 zeigen die Fasereigenschaften von Mahlungen bei verschiedenen Konsistenzen in der PFI-Mühle. Das Wasserrückhaltevermögen steigt mit steigender Anzahl an Umdrehungen in der PFI-Mühle. Es ist kein eindeutiger Einfluss der Stoffdichte zu erkennen. Ein ähnliches Bild zeigt die Reduktion der Faserlänge. Ein eindeutig positiver Einfluss der Stoffdichte wurde auf den Anstieg der Faserkräuselung festgestellt.

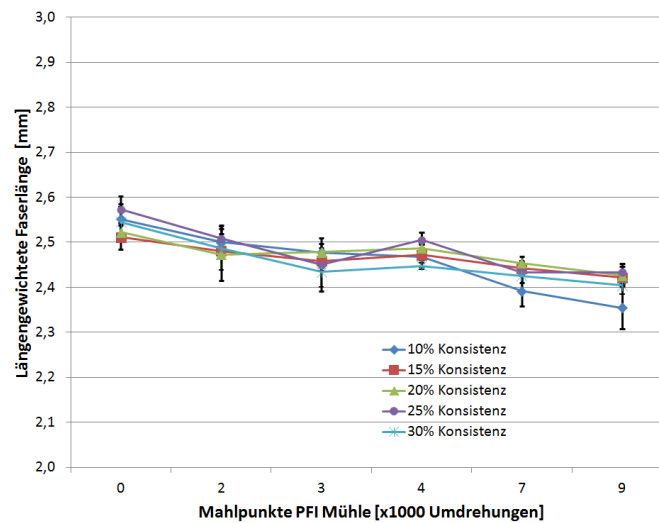
## B. Anhang zur 1. Hypothese



(a)



(b)



(c)

**Abbildung B.2** Einfluss der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff bei verschiedenen Konsistenzen auf das Wasserrückhaltevermögen, die Faserkräuselung und die Faserlänge.

## **Ergänzende Daten zum Einfluss des pH-Wertes und der Temperatur**

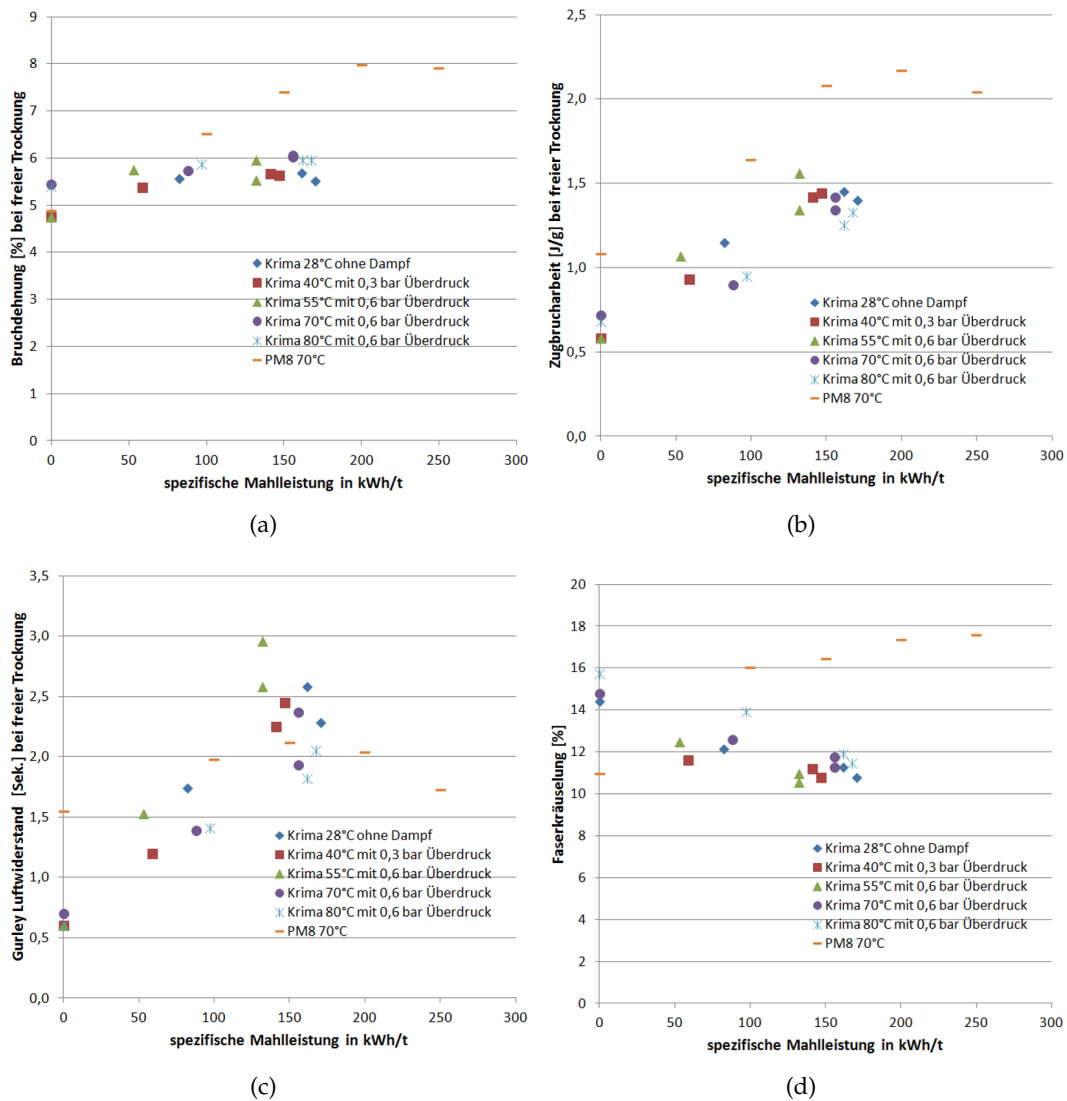
### **Mahlung im Krima-Refiner**

Abbildung B.3 und B.4 zeigen die Auswirkung der Mahlung von Nadelholz-Sulfatzellstoff im Krima-Refiner bei verschiedenen Temperaturen bzw. pH-Werten auf die relevanten Faser- und Papiereigenschaften von Sackkraftpapier. Abbildung B.5 illustriert den Einfluss der Stofftemperatur und des pH-Wertes auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und die Luftdurchlässigkeit. Beim Aufschlagen des in der Walzenpresse der Flockentrocknungsanlage eingedickten Zellstoffes im Pulper bei Cellwood wurden im Vergleich zu einem pH-Wert von 6 bei pH 9 deutlich höhere Werte beobachtet. Bei der mechanischen Beanspruchung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff in der Schneckenpresse sowie in der Stopfschnecke sinken die Zugfestigkeit und der Luftwiderstand unter alkalischen Bedingungen drastisch ab. Unter leicht sauren Bedingungen war ein geringerer Abfall zu beobachten. Die Bruchdehnung blieb unter beiden Bedingungen unverändert.

### **Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8**

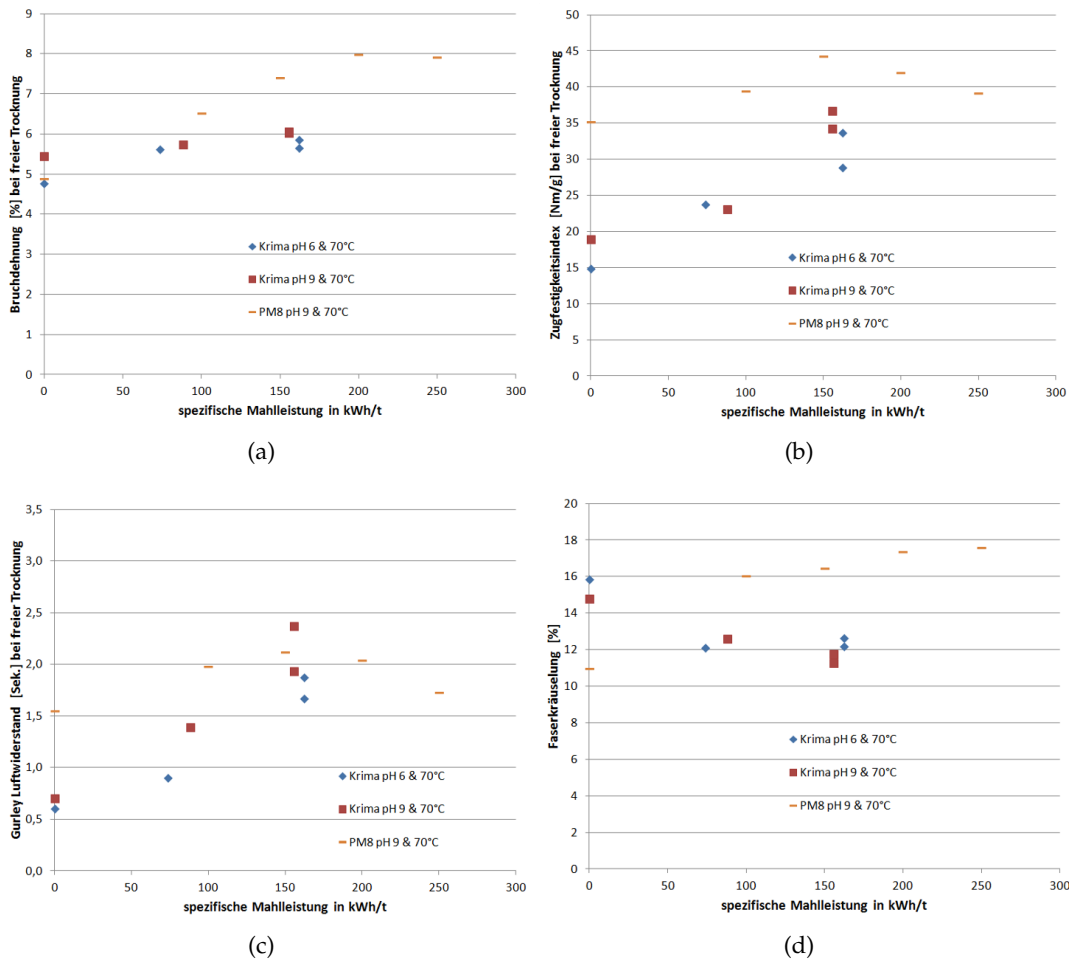
Abbildung B.6 zeigt den tendenziellen Einfluss des pH-Wertes auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und die Faserkräuselung von ungebleichtem Sulfatzellstoff in Folge einer Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8. Beim ersten Versuch zeigte sich, dass die Zugfestigkeit und die Faserkräuselung bei einem pH-Wert von 8,5 ein Maximum hatten. Erst ab einem pH-Wert unter 8 sank die Festigkeit stark und die Bruchdehnung weniger stark ab. Die dargestellten Werte zeigen eine gewisse Tendenz, sind aber nicht signifikant.

## B. Anhang zur 1. Hypothese



**Abbildung B.3** Mahlung von ungebleichten Sulfatzellstoff im Krima-Refiner bei verschiedenen Temperaturen: Einfluss auf die Bruchdehnung (a), den Zugfestigkeitsindex (b), den Luftwiderstand (c) und die Faserkräuselung (d).

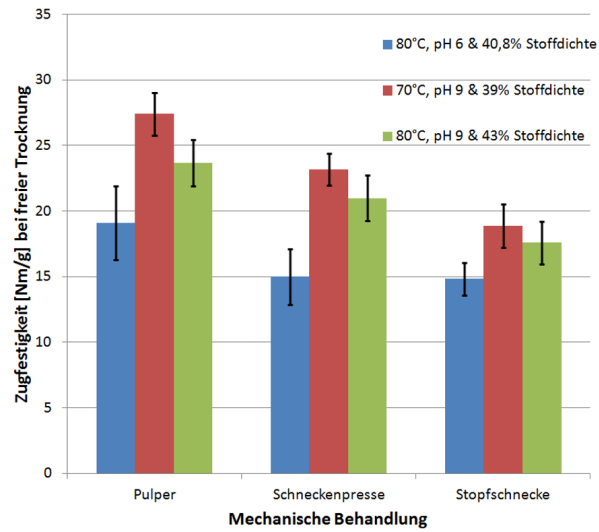
## B. Anhang zur 1. Hypothese



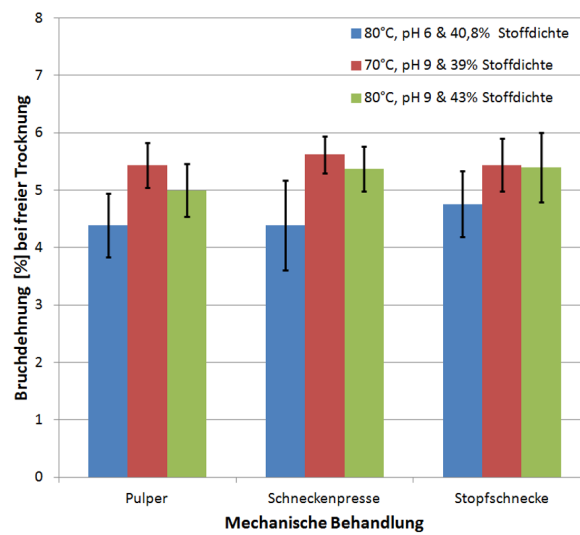
**Abbildung B.4** Mahlung von ungebleichtem Sulfatzellstoff im Krime-Refiner bei zwei pH-Werten: Einfluss auf die Bruchdehnung (a), den Zugfestigkeitsindex (b), den Luftwiderstand (c) und die Faserkräuselung (d).



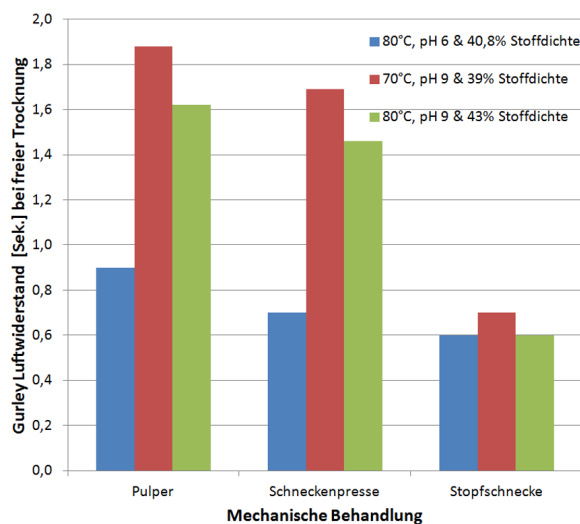
## B. Anhang zur 1. Hypothese



(a)



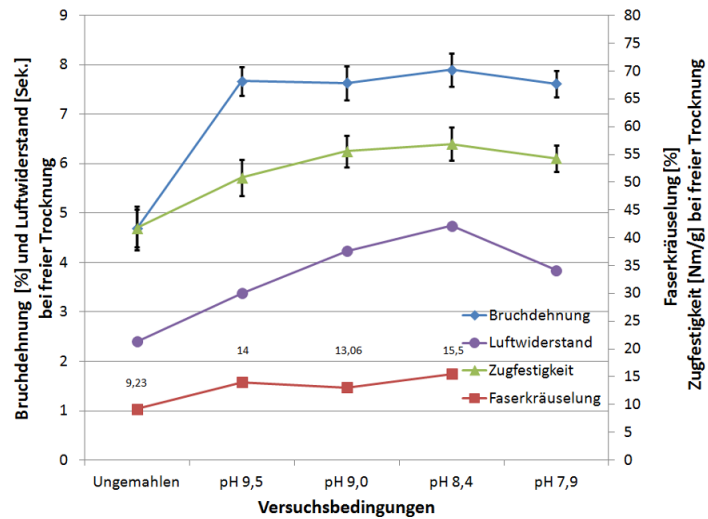
(b)



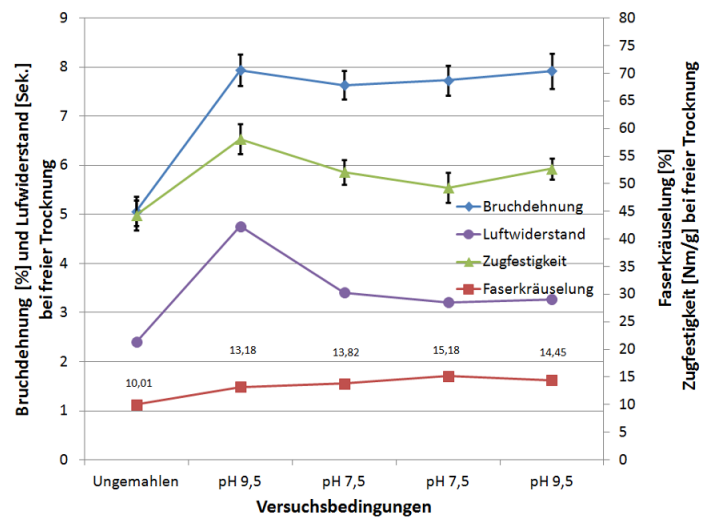
(c)

**Abbildung B.5** Mechanische Beanspruchung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff bei verschiedenen Prozessschritten bei Cellwood AB. Einfluss der Stofftemperatur und des pH-Wertes auf die Zugfestigkeit(a), die Bruchdehnung (b) und den Luftwiderstand (c).

## B. Anhang zur 1. Hypothese



(a) erster Versuch



(b) zweiter Versuch

**Abbildung B.6** Einfluss des pH-Wertes im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf die Faserkräuselung, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung.

## Anhang zur 2. Hypothese

### Mahlreihenfolge in der PFI-Mühle

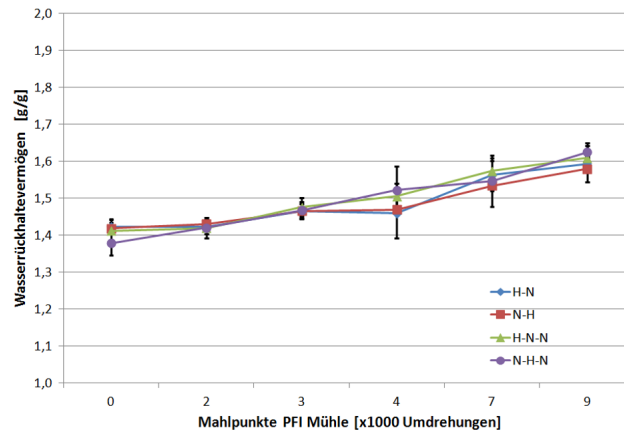
Die Darstellungen in Abbildung C.1 zeigen die Fasereigenschaften von PFI-Mahlungen bei verschiedenen Reihenfolgen der Hochkonsistenz- (H) und der Niederkonsistenz-Mahlung (N). In Abbildung C.2 wird die Wirkung des Wasserrückhaltevermögens und der Faserkräuselung auf die Bruchdehnung dargestellt. Ein vergleichbarer Einfluss wurde bei der PFI-Mahlung bei unterschiedlichen Konsistenzen festgestellt (siehe Abbildung 5.2 im Abschnitt 5.1).

### Mahlreihenfolge an der PM8

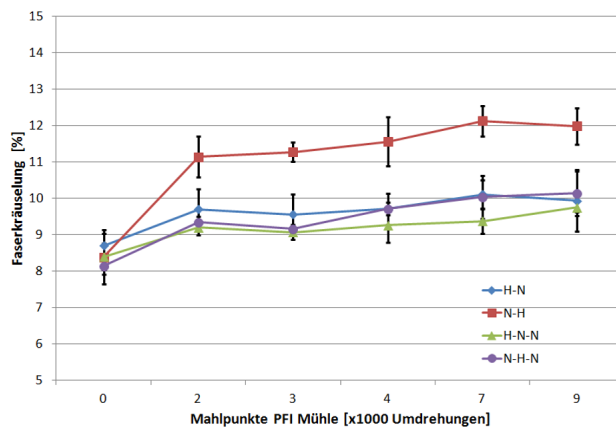
Abbildung C.3 zeigt die Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens und der Faserkräuselung bei drei verschiedenen Strategien in der Stoffaufbereitung einer Sackkraftpapiermaschine. Bei der konventionellen Betriebsweise (H-R vor N-R) steigt die Faserkräuselung im Zuge der Hochkonsistenz-Mahlung an und nimmt mit jeder Stufe der Niederkonsistenz-Mahlung ab. Die Faserkräuselung im Maschinenbehälter (MBH) ist lediglich um 0,7 % absolut größer als im Vergleich zum ungemahlten Stoff im Lindbladbehälter (LBH). Ohne Hochkonsistenz-Mahlung (nur N-R) nimmt die Faserkräuselung um 0,5 % absolut ab. Bei der umgedrehten Mahlreihenfolge (N-R vor H-R) nimmt diese um 1,7 % absolut zu.

Das Wasserrückhaltevermögen wird bei der konventionellen Mahlreihenfolge maßgeblich durch die Hochkonsistenz-Mahlung und bei den anderen beiden Betriebsweisen durch die Niederkonsistenz-Mahlung beeinflusst.

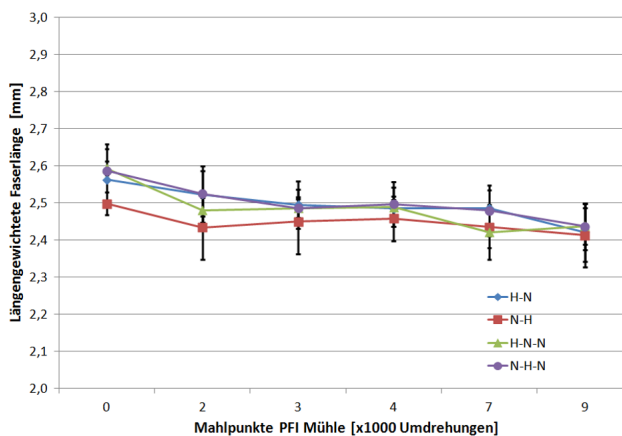
## C. Anhang zur 2. Hypothese



(a)

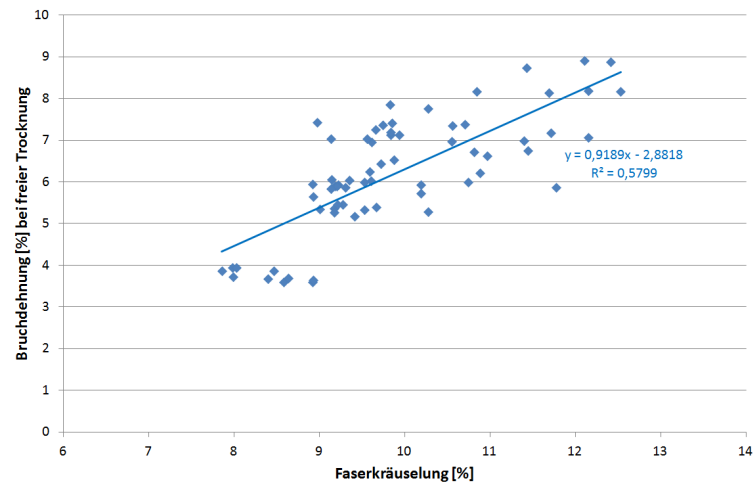


(b)

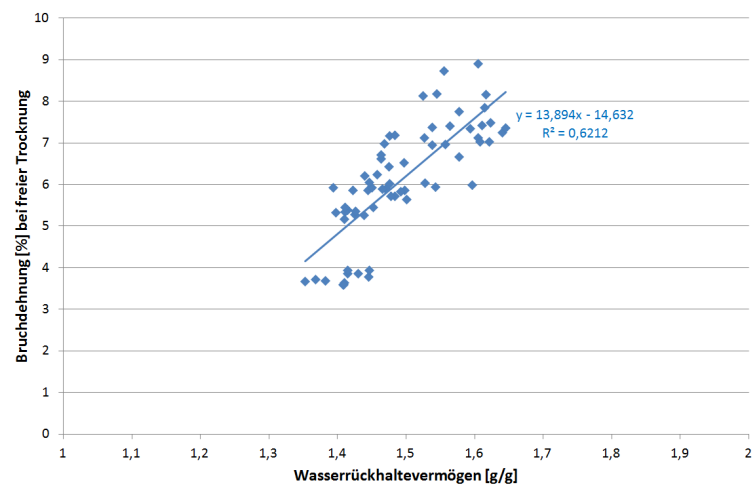


(c)

**Abbildung C.1** Einfluss der PFI-Mahlung von ungebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff bei verschiedenen Reihenfolgen der Hochkonsistenz (H)- und der Niederkonsistenz (N)-Mahlung auf das Wasserrückhaltevermögen, die Faserkräuselung und die Faserlänge.

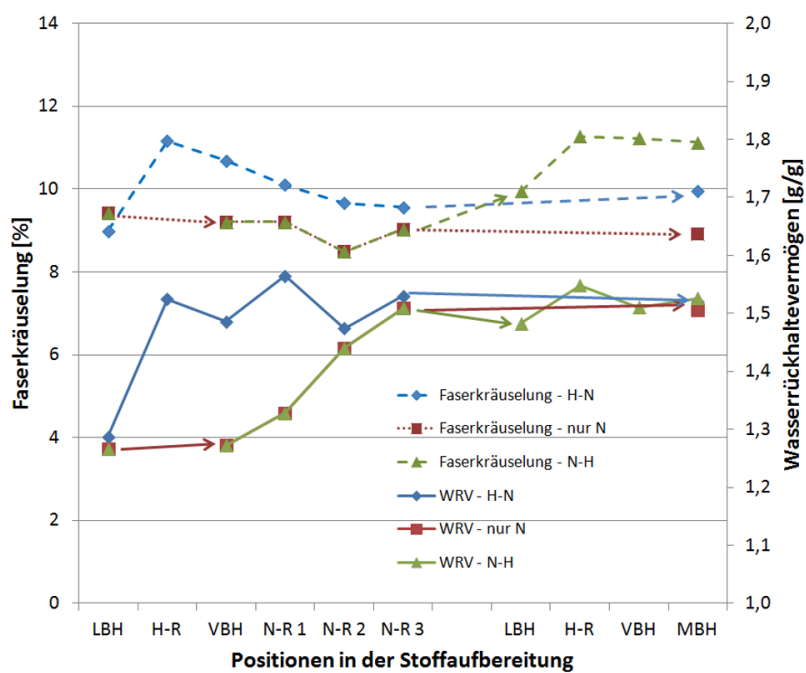


(a)



(b)

**Abbildung C.2** Zusammenhang zwischen der Faserkräuselung (a) und dem Wasserrückhaltevermögen (b) mit der Bruchdehnung von PFI-gemahlene Nadelholz-Sulfatzellstoffen. Die Daten stammen aus den Untersuchungen der Mahlreihenfolge.



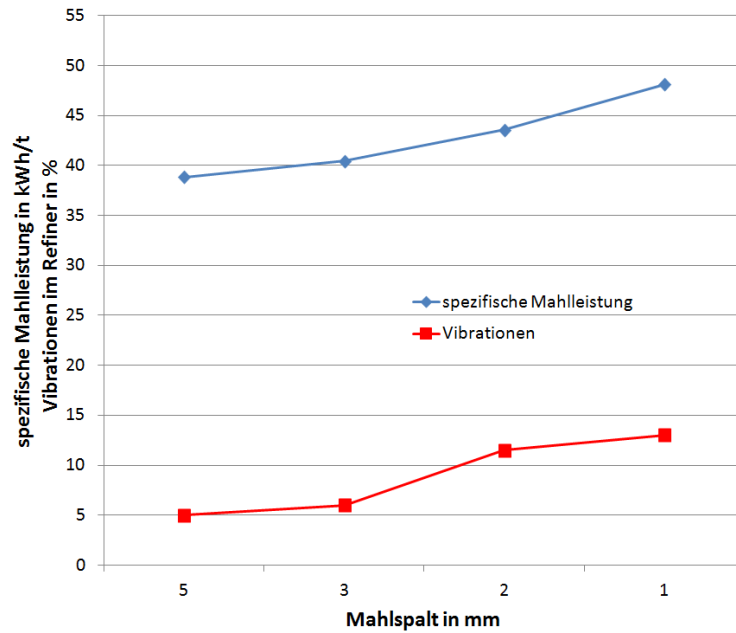
**Abbildung C.3** Einfluss der Mahlreihenfolge auf das Wasserrückhaltevermögen und die Faserkräuselung. Es wurden drei Fahrweisen miteinander verglichen: Hochkonsistenz- nach Niederkonsistenz-Mahlung (H-N), reine Niederkonsistenz-Mahlung (nur N) und Niederkonsistenz- vor Hochkonsistenz-Mahlung (N-H).

Mahlplatten	Spaltweite	Äste	Splitter	Faserlänge	Mahlgrad	Feinstoff	Kappa
	mm	[%]	[%]	[mm]	[SR]	[%]	[-]
Grob	Referenz	12,4	1,93	2,63	13	3,33	42,24
Grob	2 mm	7,54	0,64	2,63	12	3,39	44,5
Grob	1 mm	3,3	0,47	2,62	13	3,70	45
Grob	0,5 mm	3,02	0,23	2,58	13	3,64	k.A.
Fein	Referenz	19,6	2,2	2,75	12	3,09	44,2
Fein	2 mm	7,54	0,64	2,63	13	3,39	44,7
Fein	1 mm	3,3	0,47	2,62	12	3,7	45
Fein	0,5 mm	2,2	1,15	2,52	13	3,88	46,27

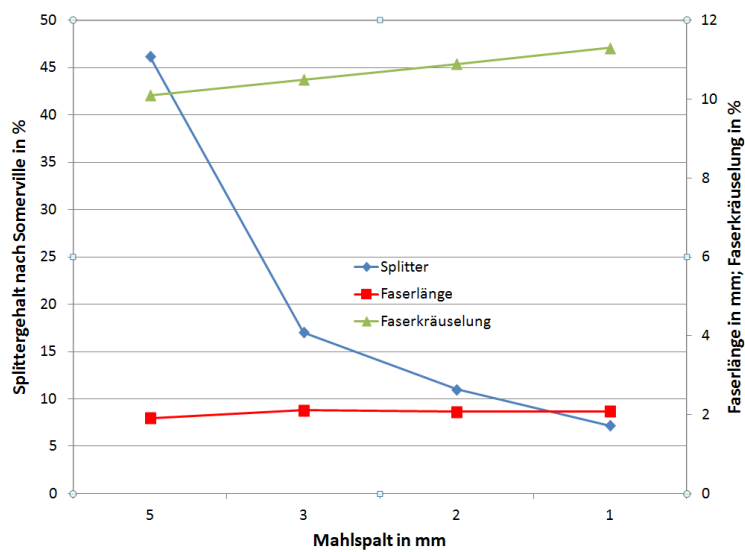
**Tabelle C.1** Vorversuche zur In-Line-Mahlung von Nadelholz-Sulfatzellstoff mit groben und feinen Mahlplatten. Mahlung bei drei verschiedenen Spaltweiten im drucklosen Refiner bei 95 °C. Die ungemahlten Proben wurden aus dem Werk in Frantschach an verschiedenen Produktionstagen entnommen.

## Ergänzende Daten zur In-Line-Mahlung

Für chemische Hochausbeute-Zellstoffe ist eine In-Line-Mahlung im Hinblick auf die Auslegung der Faserlinie, insbesondere auf die verschiedenen Sortierstufen, unerlässlich. Abbildung C.4 zeigt die Reduktion des Splittergehaltes eines Sulfatzellstoffes bei einer Kappa-Zahl von 90 als Folge des verringerten Mahlspaltes. Die Mahlung von unvollständig verkochten Hackschnitzel, auch Äste genannt, führt mit zunehmender spezifischer Mahlleistung zu einem Anstieg der Vibrationen. Die Faserlänge bleibt bis zu einem Spalt von 1 mm annähernd unverändert. Die Faserkräuselung steigt durch die auf die erweichten unverkochten Hackschnitzel wirkenden Scherkräfte im Einscheiben-Refiner stetig an. Durch die negativen Auswirkungen eines gestiegenen Mahlgrades auf die Druckwäsche und die Faserverluste liegt der Mahlspalt in industriellen Anlagen zwischen 2 und 3 mm. Tabelle C.1 zeigt eine Zusammenfassung der Vorversuche im Pilot-Refiner zur In-Line-Mahlung von Nadelholz-Sulfatzellstoff mit Kappa-Zahlen zwischen 42 und 47. Die Zellstoffe wurden an verschiedenen Tagen entnommen und mit zwei verschiedenen Mahlplatten gemahlen. Der Gehalt an Ästen und Splitter nahm - mit einer Ausnahme - mit kleiner werdendem Spalt ab. Der deutlich höhere Splittergehalt der feinen Mahlplatten bei 0,5 mm Spalt ist ein Ausreißer, der in den nachfolgenden Versuchen nicht mehr beobachtet wurde (siehe Abbildung 5.17 in Abschnitt 5.2.3). Die Faserlänge wurde beim feinen Plattendesign stärker reduziert als beim groben. Der Mahlgrad blieb unverändert, und der Feinstoffgehalt stieg tendenziell an. Tabelle C.2 zeigt eine Übersicht der Versuche im Pilot-Refiner zur In-Line-Mahlung von Sulfatzellstoffen aus dem Werk in Frantschach und aus dem Werk in Stambolijski. Im Hinblick auf die Ergebnisse aus Frantschach führte die Druckmahlung im Vergleich zur atmosphärischen Mahlung bei gleichem Mahlspalt zu keiner signifikant größeren Reduktion der Splitter und der Faserlängen.



(a)



(b)

**Abbildung C.4** Industrielle In-Line-Mahlung von Hochausbeute Nadelholz Sulfatzellstoff mit einer Kappa-Zahl 90 und einer Konsistenz von 11 % bei vier verschiedenen Spaltweiten. Einfluss auf die spezifische Mahlarbeit und Vibrationen im Refiner (a) und den Splittergehalt, die längengewichtete Faserlänge und die Faserkräuselung (b).



### C. Anhang zur 2. Hypothese

Probenpunkt	Äste	Splitter	Faserlänge	Mahlgrad	Feinstoff	Kappa
	[%]	[%]	[mm]	[SR]	[%]	[-]
Fran-Atmos-Referenz	12,4	1,93	2,63	13	3,33	42,24
Fran-Atmos-2 mm	7,54	0,64	2,63	12	3,39	44,5
Fran-Atmos-1 mm	3,3	0,47	2,62	13	3,70	45
Fran-Atmos-0,5 mm	3,02	0,23	2,58	13	3,64	k.A.
Fran-Druck-Referenz	12,4	1,93	2,63	13	3,33	42,24
Fran-Druck-2 mm	3,12	1,09	2,53	13	3,77	43,36
Fran-Druck-1 mm	2,33	0,84	2,58	13	4,08	44,22
Fran-Druck-0,5 mm	2,1	0,23	2,59	14	3,72	43,87
Stambo-Druck-Referenz	11,7	0,41	2,15	14	3,39	53,99
Stambo-Druck-2 mm	6	0,79	2,12	13	3,77	k.A.
Stambo-Druck-1 mm	4,1	k.A.	2,15	14	3,74	55,22
Stambo-Druck-0,5 mm	3,5	k.A.	2,15	13	3,71	55,18

**Tabelle C.2** Vorversuche zur In-Line-Mahlung von Sulfatzellstoff mit unterschiedlichen Kappa-Zahlen im atmosphärischen Refiner bei 95 °C und im Druck Refiner bei 85 °C und 6 bar. Es wurden zwei Zellstoffe aus dem Werk in **Frantschach** und in **Stambolijski** bei drei verschiedenen Mahlspalten untersucht. Bei allen Versuchspunkten wurden grobe Mahlplatten verwendet.

ge. Der Mahlgrad und der Feinstoffgehalt hat sich im Vergleich zur atmosphärischen Mahlung ebenfalls nicht aussagekräftig verändert. Aufgrund eines Probenahmefehlers resultierte die Mahlung des Stoffes aus Stambolijski bei einem Mahlspalt von 2 mm in einem höheren Splittergehalt. Der Anstieg der Kappa-Zahl in Folge der Mahlung kann darauf zurückgeführt werden, dass Äste und Splitter ausreichend gut vermahlen werden und somit zu einem höheren Anteil an stärker lignifizierten Fasern im Stoff führen. Der Weißgrad ist mit abnehmendem Spalt dadurch abgefallen.

## Anhang zur 3. Hypothese

### Vorversuche zum Knet- und Scheiben-Disperger

Im folgenden Teil sind die Vorversuche im Labormaßstab (siehe Abschnitt 3.1.1) zur knetenden Faserbehandlung angeführt. Es hat sich herausgestellt, dass für den Knet-Disperger 30 Gramm atro Zellstoff und für den Scheiben-Disperger 60 Gramm atro Zellstoff je Versuchspunkt optimal sind.

### Verwendung von Kunststoffeinsätzen im Knet-Disperger

Wie in Abbildung 3.1 im Kapitel 3.1 dargestellt wurde, konnte durch spezielle Kunststoffeinsätze ein gewisser Zwangsumlauf des Zellstoffes in der Mahlzone des Knet-Dispergers erreicht werden. Tabelle D.1 verdeutlicht den positiven Einfluss der Kunststoffeinsätze auf den Anstieg der Faserkräuselung.

Einstellung [ °C]	Umdrehungen [#]	Mahlgrad [ °SR]	Faserkräuselung in %	
			[Mittelw.]	[Std.-Abw.]
Referenz	0	10,8	9,1	0,4
ohne Einsätze	1760	10,8	16,5	0,5
mit Einsätze	1760	11	18,3	0,7

**Tabelle D.1** Auswirkung der Kunststoffeinsätze auf den Zwangsumlauf von Zellstoff im Knet-Disperger. Der Vergleich wurde mit 30 Gramm atro Zellstoff im Knet-Disperger bei einer Stoffdichte von 35 % bei einer Drehzahl von 60 Umdrehungen pro Minute für 30 Minuten durchgeführt (1800 Umdrehungen).

Temperatur [°C]	Umdrehungen [#]	Mahlgrad [°SR]	Faserkräuselung in %	
			[Mittelw.]	[Std.-Abw.]
<b>Unbehandelte Referenz</b>				
23	0	10,3	9,1	0,3
<b>30 Umdrehungen pro Minute</b>				
25,1	906	12,3	16,9	0,5
24,1	1812	12,8	17,8	0,3
<b>60 Umdrehungen pro Minute</b>				
22,5	896	11	16	0,2
23,8	1791	11	18,3	0,7

**Tabelle D.2** Einfluss der Drehzahl im Knet-Disperger auf den Mahlgrad und die Faserkräuselung. Der Vergleich wurde mit 30 Gramm atro Zellstoff im Knet-Disperger bei einer Stoffdichte von 35 % und unterschiedlichen Verweilzeiten unter der Verwendung von speziellen Kunststoffeinsätzen durchgeführt.

### **Einfluss der Drehzahl im Knet- und Scheiben-Disperger**

Die Drehzahl im Knet-Disperger konnte stufenlos zwischen 1 und 60 U/min. eingestellt werden. Tabelle D.2 macht deutlich, dass die Drehzahl im Bereich von 30 und 60 Umdrehungen pro Minute bei vergleichbaren Gesamtumdrehungen im Knetter keinen wesentlichen Einfluss auf den Anstieg der Faserkräuselung und den Mahlgrad hat. Aus praktischen Gründen wurde für die weiteren Versuche die maximale Drehzahl gewählt. Die Drehzahl im Scheiben-Disperger konnte stufenlos zwischen 1 und 1500 Umdrehungen pro Minute eingestellt werden. Ab einer Drehzahl von mehr als 1200 Umdrehungen pro Minute kam es durch die im Vergleich zum Deinking-Stoff hohe Stoffdichte von mehr als 25 % zu starken Vibrationen. Die erlangten Daten erlauben keine direkte Gegenüberstellung verschiedener Drehzahlen bei vergleichbaren Gesamtumdrehungen. Aus praktischen Gründen wurde die Drehzahl zwischen 800 und 1200 Umdrehungen pro Minute und die Verweilzeit zwischen ein und zwei Minuten variiert.

### **Art der Temperierung des Zellstoffes im Knet-Disperger**

Das Gehäuse des Knet-Dispergers konnte im Gegensatz zu jenem des Scheiben-Dispergers über ein Ölbad vorgeheizt werden. Tabelle D.3 zeigt, dass in Bezug auf den Anstieg der Faserkräuselung und des Mahlgrades bei vergleichbaren Bedingungen von rund 80 und 100 °C kein wesentlicher Unterschied in der Art der Temperierung von Zellstoff besteht.

### **Einfluss der Stoffdichte**

Abbildung D.1 zeigt den Einfluss der Stoffdichte im Knet- und Scheiben-Disperger auf den Anstieg der Faserkräuselung und des Mahlgrades. Die Faserkräuselung sinkt

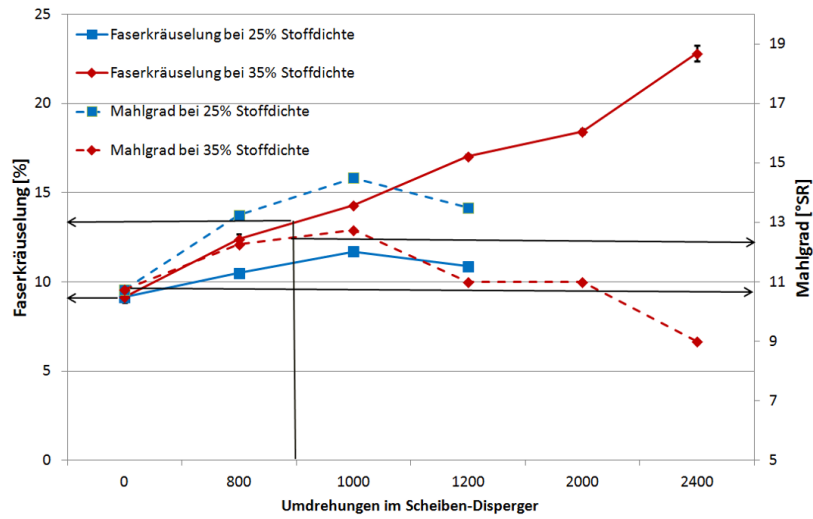
Temperatur [ °C]	Stoffdichte [%]	Mahlgrad [ °SR]	Faserkräuselung in %	
			[Mittelw.]	[Std.-Abw.]
<b>Unbehandelte Referenz</b>				
23	35,9	10,8	9,1	0,3
<b>Temperierung in Beuteln im Wasserbad</b>				
77,9	35,5	10,3	16,9	0,3
94,1	34,7	10	17,2	0,2
<b>Temperierung im vorgeheizten Gerät</b>				
81,5	38,2	10,5	17,5	0,5
99,8	39,3	10,5	17,7	0,4

**Tabelle D.3** Ansätze zur Temperaturbehandlung von ungebleichten Sulfatzellstoff im Labor Knet-Disperger. Der Vergleich wurde mit 30 Gramm atro Zellstoff im Knet-Disperger mit einer Drehzahl von 60 Umdrehungen pro Minute für eine Verweilzeit von 15 Minuten unter der Verwendung von speziellen Kunststoffeinsätzen durchgeführt.

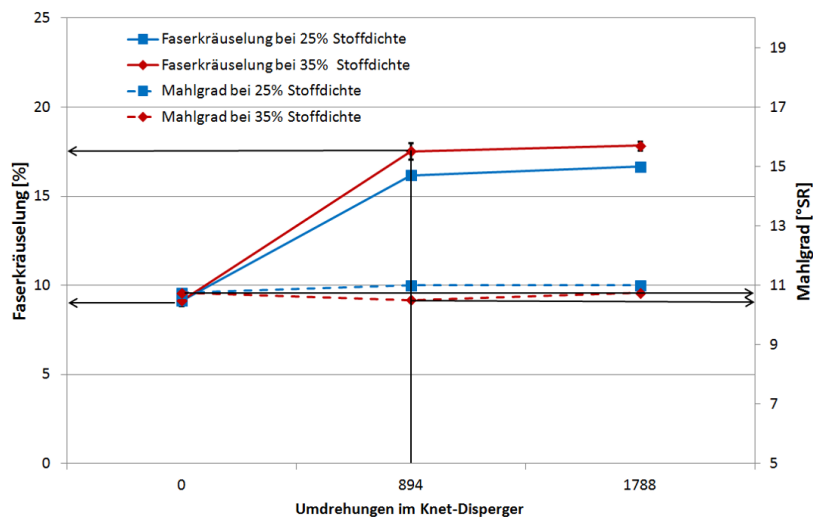
und der Mahlgrad steigt mit fallender Stoffdichte. Die Unterschiede sind jedoch abhängig vom Gerätetyp. Der Anstieg des Mahlgrades war beim Scheiben-Disperger am markantesten, wobei der Unterschied bei 1200 Umdrehungen mit 13,5 °SR bei 25 % Stoffdichte und mit 11 °SR bei 35 % Stoffdichte am größten war. Durch eine Austrocknung des Zellstoffes und der damit verbundenen Verhornung sowie der Bildung von unauflösbaren Faserbündeln (siehe Abbildung D.4) sank der Mahlgrad ab 1000 Umdrehungen wieder ab (siehe Abbildung D.3).

Abbildung D.1 stellt den Einfluss der Stoffdichte auf die Faserkräuselung und den Mahlgrad dar. Der Einfluss der Stoffdichte war beim Scheiben-Disperger ausgeprägter als beim Knet-Disperger. Im ersteren wurde bei 1000 Umdrehungen und einer Stoffdichte von 35 % eine Kräuselung von 14,3 % beobachtet. Durch eine Reduktion der Stoffdichte um 10 % sank diese um 2,6 % absolut auf 11,7 % ab. Dagegen war bei vergleichbaren Bedingungen im Knet-Disperger der Einfluss nur 0,9 %. Durch die offene Bauweise des Scheiben-Dispergers und dem damit verbundenen Anstieg der Stoffdichte während der Mahlung ist ein direkter Vergleich bei weniger als 1000 Umdrehungen sinnvoll. In diesem Zusammenhang kann festgehalten werden, dass die Faserkräuselung bei einer ähnlichen Anzahl an Umdrehungen im Knet-Disperger deutlich höher liegt als im Scheiben-Disperger.

## D. Anhang zur 3. Hypothese



(a) Scheiben-Disperger



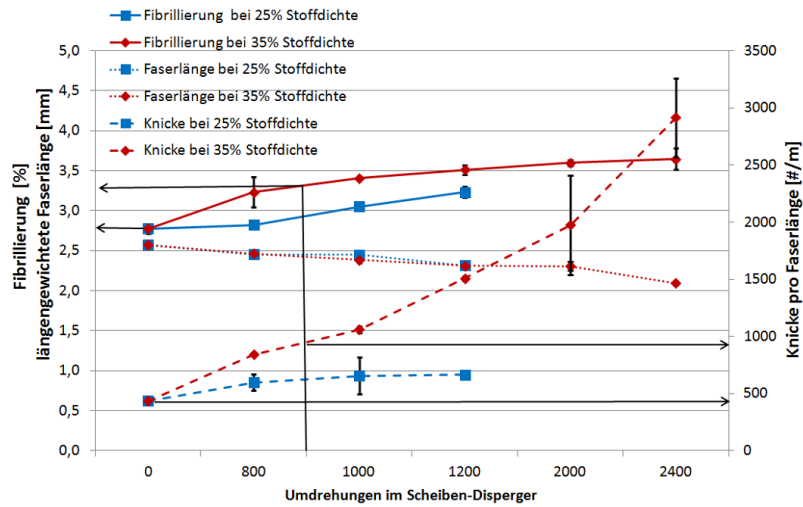
(b) Knet-Disperger

**Abbildung D.1** Einfluss der Stoffdichte auf den Anstieg der Faserkräuselung und des Mahlgrades von ungebleichtem Kraftzellstoff im Scheiben- und Knet-Disperger. Die Mahlung im Knet-Disperger erfolgte bei einer Stofftemperatur von 80 °C.

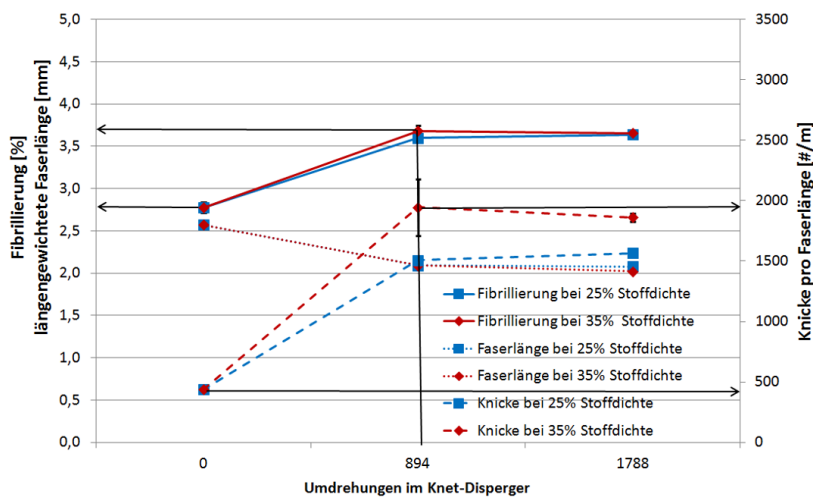
Abbildung D.2 veranschaulicht die Unterschiede zwischen dem Knet- und dem Scheiben-Disperger im Hinblick auf die Faserfibrillierung, die Anzahl der Knicke und die Faserkürzung. Die Anzahl der Knicke folgt im Wesentlichen der Faserkräuselung in Abbildung D.1. Beim Knet-Disperger wurde die geringfügig höhere Faserkräuselung bei 894 Umdrehungen durch eine größere Anzahl an Knicken hervorgerufen. Die Fibrillierung steigt wengleich auch in unterschiedlichem Ausmaß in beiden Geräten mit steigender mechanischer Behandlung an. Bei einer vergleichbaren Anzahl von

rund 900 Umdrehungen ist der Anstieg der Fibrillierung bei einer Stoffdichte von 35 % im Knet-Disperger mit 0,9 % am stärksten. Der Anstieg im Scheiben-Disperger betrug nur 0,54 %. Eine Reduktion der Stoffdichte um 10 % führt lediglich beim Scheiben-Disperger zu einem zwischen 0,2 und 0,4 % absolut geringeren Fibrillierungsgrad. Bei beiden Laborgeräten wurde unabhängig von der Stoffdichte eine beträchtliche Faserkürzung beobachtet. Die Reduktion der Faserlänge ist im Scheiben-Disperger wesentlich weniger ausgeprägt und nimmt nur langsam mit steigenden Umdrehungen zu. Bei einer vergleichbaren Anzahl von rund 900 Umdrehungen sinkt die Faserlänge von 2,57 mm im Scheiben-Disperger auf 2,41 mm bzw. um 6 %. Im Knet-Disperger nimmt die Faserlänge um 19 % ab. Bei beiden Geräten werden die Fasern im Zwangsumlauf an den scharfen Kanten der Knetelemente maßgeblich gekürzt. Durch die unüblich scharfkantige Geometrie der Knetelemente können wahrscheinlich keine gültigen Rückschlüsse auf Betriebsanlagen im Bezug auf die Faserkürzung getätigt werden.

## D. Anhang zur 3. Hypothese



(a) Scheiben-Disperger

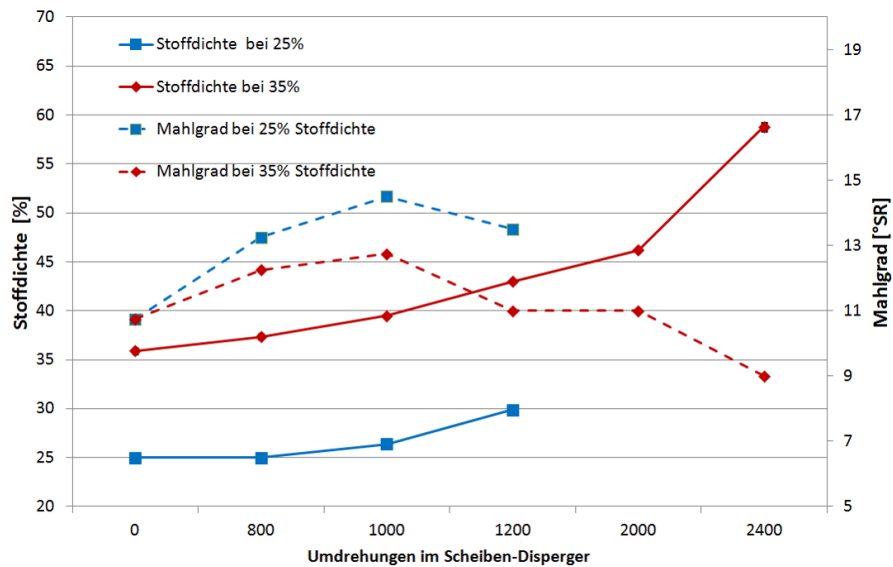


(b) Knet-Disperger

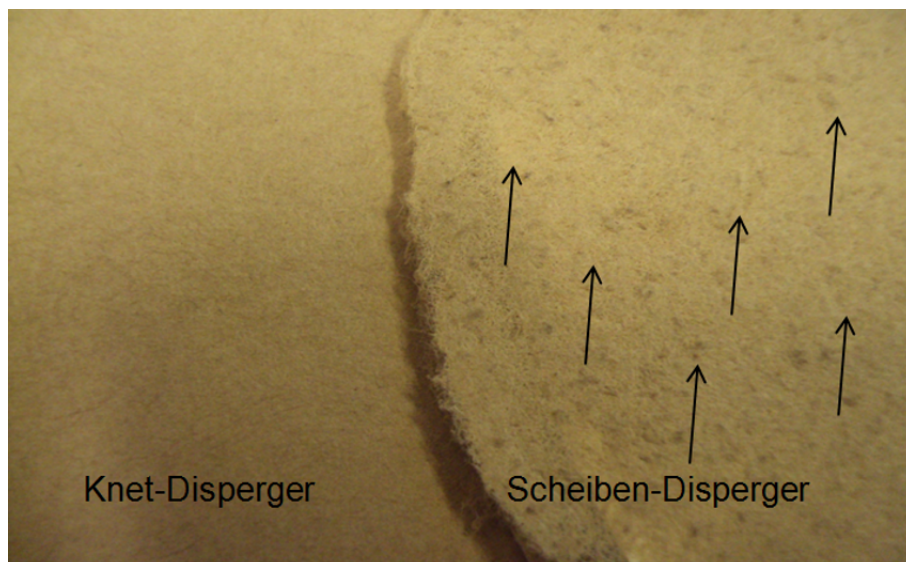
**Abbildung D.2** Einfluss der Stoffdichte auf den Anstieg der Fibrillierung, den Anstieg der Knicke und die Faserkürzung von ungebleichten Kraftzellstoff im Scheiben- und Knet-Disperger.

Abschließend kann festgehalten werden, dass bei einer Stoffdichte von 35% der Anstieg der Faserkräuselung, der Faserknicke und der Fibrillierung im Knet-Disperger jenen im Scheiben-Disperger um 27%, 204% und 9% übertraf (siehe Abbildungen D.1 und D.2). Im Gegensatz zum Scheiben-Disperger kam es im Knet-Disperger zu keinem Anstieg des Mahlgrades.

## D. Anhang zur 3. Hypothese

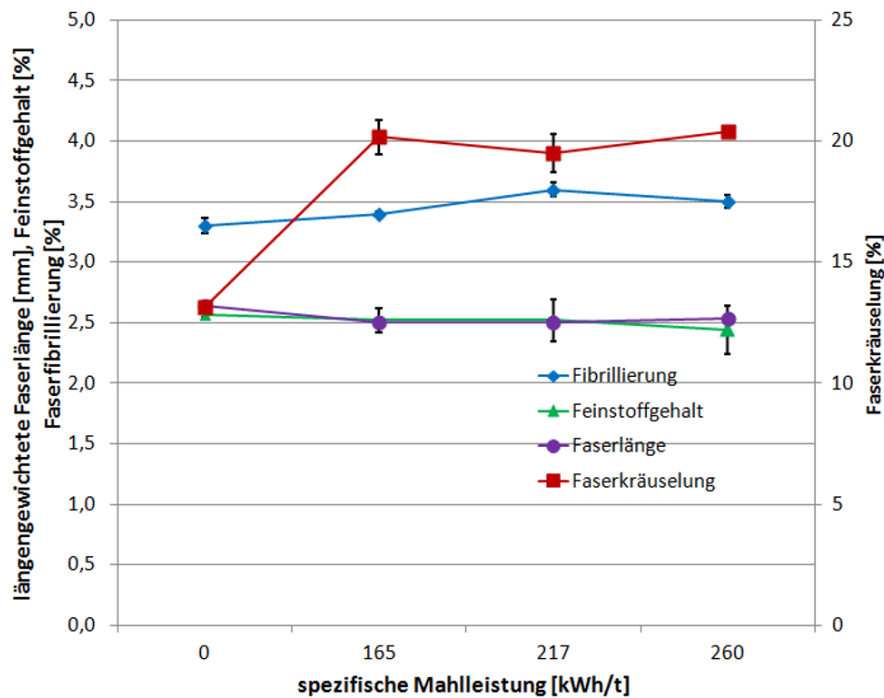


**Abbildung D.3** Anstieg der Stoffdichte im Scheiben-Disperger mit steigender Anzahl an Umdrehungen.



**Abbildung D.4** Faser- und Blattgefüge in Folge der Mahlung im Knet- und Scheiben-Disperger. Im linken Teilbereich ist ein stippenfreies Blatt aus dem Knet-Disperger ersichtlich. Im rechten Teilbereich zeigen die Pfeile Stippen im Blattgefüge nach der Mahlung im Scheiben-Disperger an.





**Abbildung D.5** Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf die Fasereigenschaften.

### Referenzmahlung an der PM8 zu den Versuchen in Darmstadt

Abbildung D.5 zeigt den Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf die Faserkräuselung und die Faserfibrillierung. Entgegen den Beobachtungen in Abbildung B.4 (d) kam es in diesem Fall zu keinem Anstieg der Faserkräuselung. Die Fibrillierung stieg vergleichbar zum Knet- und Scheiben-Disperger geringfügig an. Die Faserlänge fiel bereits bei einer Mahlleistung von 165 kWh/t geringfügig ab und blieb anschließend unverändert. In Abbildung D.6 wird der Anstieg der Zugfestigkeit (a) und der Verlauf der Bruchdehnung (b) einer nachfolgenden PFI-Mahlung bei 10 % Stoffdichte illustriert. Die Werte bei Null Umdrehungen stellen die mechanischen Eigenschaften der vorhergehenden Hochkonsistenz-Behandlung dar. Bei der Mahlung im Scheiben-Disperger mit 1200 bzw. mit 2400 Umdrehungen und im Knet-Disperger bei 100 °C kam es zu einem starken Abfall der Zugfestigkeit. Verglichen mit der unbehandelten Referenz fiel die Zugfestigkeit um 43 bzw. 85 % im Scheiben-Disperger und um 52 % im Knet-Disperger bei 100 °C ab. Mit Ausnahme der Proben aus dem Scheiben-Disperger nahm die Zugfestigkeit zunehmender Mahlung in ähnlicher Weise zu. Während der Kurvenverlauf bei 4000 Umdrehungen etwas abflacht nahm die Festigkeit der Proben vom Scheiben-Disperger mit 1200 Umdrehungen weiter zu. Aus dem Verlauf der Kurven in Abbildung D.6 wird deutlich, dass, mit Ausnahme der Probe vom Hochkonsistenz-Refiner der PM8, die Bruchdehnung

durch die Mahlung aktiviert werden musste. Die Bruchdehnung der Probe aus der betrieblichen Hochkonsistenz-Mahlung sank als einzige mit zunehmender Mahlung ab.

## **Versuche zur knetenden Mahlung im MSD RT Pressafiner**

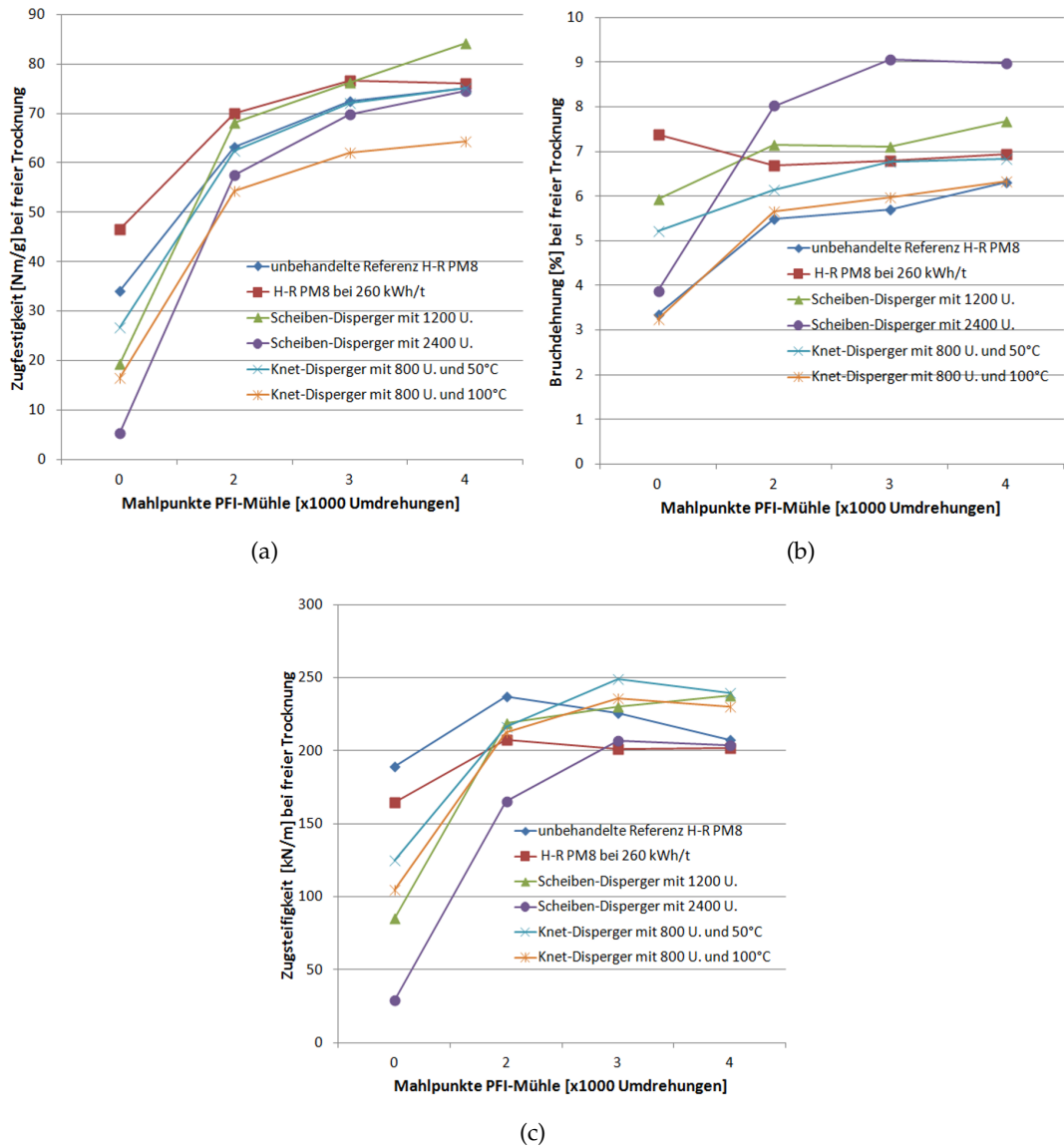
### **Erste Versuchsserie**

Abbildung D.7 veranschaulicht den Anstieg der Faserkräuselung mit steigender spezifischer Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8. In Übereinstimmung mit den Informationen aus Abbildung D.5 steigt die Faserkräuselung bis zu einer Mahlleistung von 100 kWh/t am stärksten und mit steigender Mahlleistung geringfügiger an. Der Mahlgrad und die Faserlänge bleiben nahezu unverändert. Abbildung D.8 stellt den Einfluss der Stofftemperatur im MSD RT Pressafiner auf die längengewichtete Faserlänge, die Faserkräuselung und den Mahlgrad bei einer anschließenden Mahlung in der PFI-Mühle bei 10 % Stoffdichte dar. Die um 2 % absolut höhere Faserkräuselung bei der knetenden Mahlung mit 74 °C bleibt auch nach der Mahlung in der PFI-Mühle erhalten. Durch die Entwässerung und die Entquellung des Zellstoffes sinkt der Mahlgrad im MSD RT Pressafiner auf 10 ab (siehe Abbildung D.8 bei Null Umdrehungen in der PFI-Mühle). Unter Betriebsbedingungen liegt der Mahlgrad vor der Hochkonsistenz-Mahlung zwischen 12 und 15 °SR.

### **Zweite Versuchsserie**

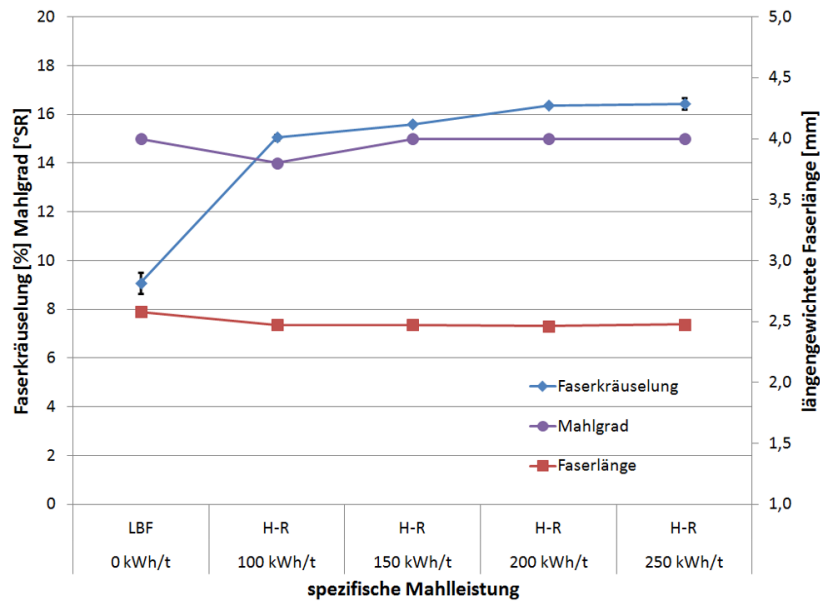
Die Abbildung D.9 veranschaulicht die Faserlänge, die Coarseness und die Entwässerbarkeit von Sulfatzellstoff bei der kombinierten Mahlung im MSD RT Pressafiner sowie im Hochkonsistenz-Refiner bei Andritz Ltd.

## D. Anhang zur 3. Hypothese

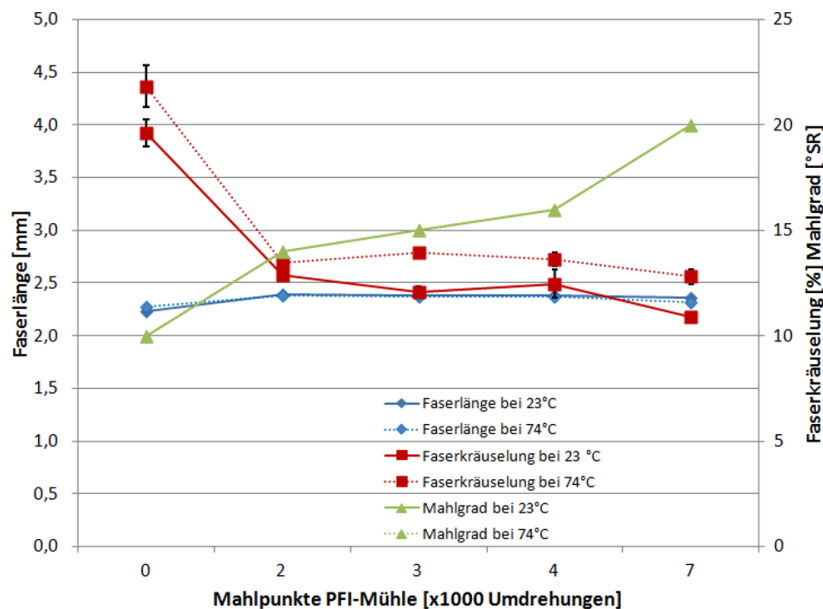


**Abbildung D.6** PFI-Mahlung bei einer Stoffdichte von 10% von ungebleichtem Sulfatzellstoff nach der Mahlung im Hochkonsistenz-Refiner sowie im Knet- und Scheiben-Disperger: Einfluss auf die Zugfestigkeit (a) auf die Bruchdehnung (b) sowie auf die Zugsteifigkeit (c).

## D. Anhang zur 3. Hypothese

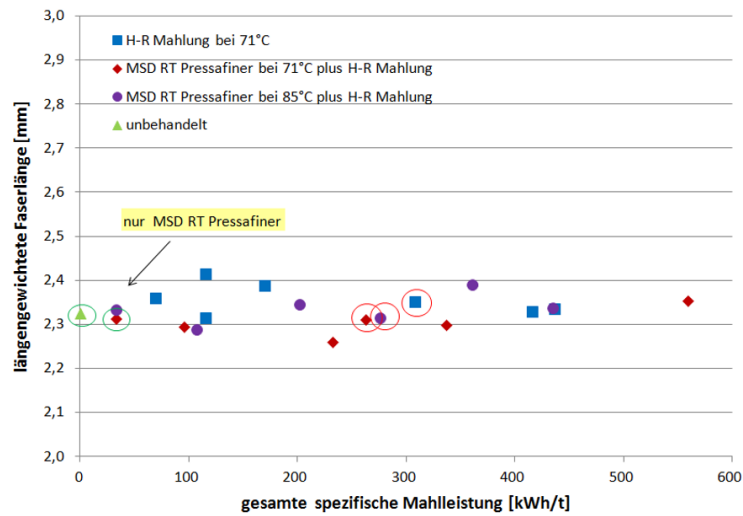


**Abbildung D.7** Einfluss der spezifischen Mahlleistung im Hochkonsistenz-Refiner der PM8 auf die Faserkräuselung, die längengewichtete Faserlänge und den Mahlgrad von ungebleichtem Kraftzellstoff.

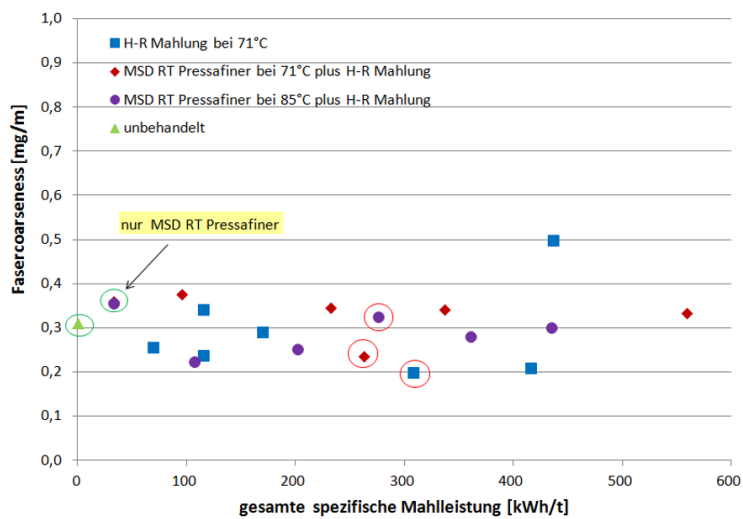


**Abbildung D.8** Mahlung von ungebleichtem Kraftzellstoff im MSD RT Pressafiner bei 23 und 74°C und anschließender Mahlung in der PFI-Mühle. Einflüsse auf die längengewichtete Faserlänge, die Faserkräuselung und den Mahlgrad. Letzterer wurde unabhängig von der Stofftemperatur mit fortschreitender PFI-Mahlung gleich entwickelt.

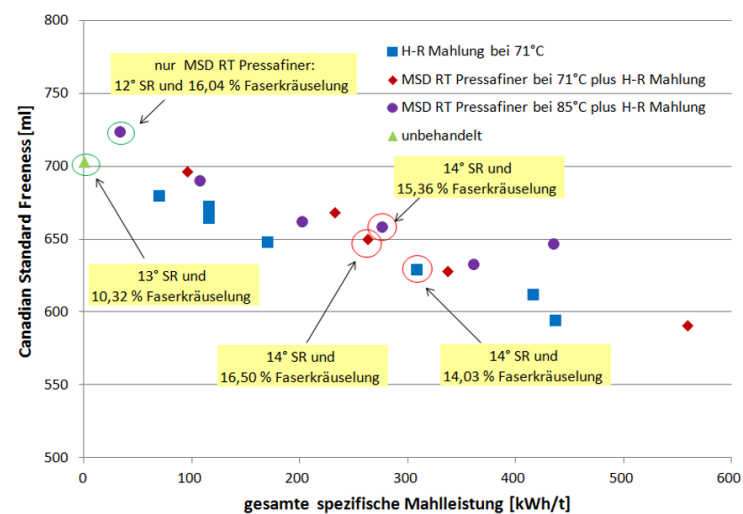
## D. Anhang zur 3. Hypothese



(a)



(b)



(c)

**Abbildung D.9** Einfluss der Stofftemperatur bei der Mahlung im MSD RT Pressafiner und im Hochkonsistenz-Refiner auf die längengewichtete Faserlänge, die Corarseness und Entwässerung sowie Faserkräuselung. Rot und grün eingekreiste Punkte wurden in der PFI-Mühle gemahlen.

## Veröffentlichungen

### Vorträge

- Effects of High Temperature Treatments on various chemical pulp and paper properties—a review. APV Papierfachtagung, Juni 2010.
- Exploiting the full strength potential of unrefined fibers by controlling the temperature in the pulp mill - lab trials. Pira International's 3rd Fibre Engineering, Mai 2011.
- Exploiting the full strength potential of unrefined kraft pulp - influence of process temperature in alkaline extraction of residual lignins from the fiber wall. Minisymposium der Verfahrenstechnik, Juni 2011.
- Treatment of Pulp in a Kneader and Disperger. COST Action FP1105, Mai 2014.

### Veröffentlichte Einträge

- Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by heat treatment without water removal: effects on tensile properties of unrefined kraft pulp. *Europ. J. Wood Prod.* Vol. 71(1) 2013.
- Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by a heat treatment without water removal: effects on fibre relaxation of PFI-beaten kraft fibers. *Europ. J. Wood Prod.* Vol. 71(6) 2013.
- On estimating local defects of softwood kraft fibers stained with congo red and assessed with a novel fiber analyzer. *Ind. Crops Prod.* Vol. 55 2014.

# Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by heat treatment without water removal: effects on tensile properties of unrefined kraft pulp

Johannes Leitner · Gerhard Zuckerstätter ·  
Franz Schmied · Andreas Kandelbauer

Received: 28 February 2012  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012

**Abstract** The effects of heating lab cooked never dried kraft pulp from pine and spruce at 5 % consistency to 80, 100 and 120 °C in a pressurized vessel were evaluated based on various fiber and sheet properties. The settings of pH and conductivity in the lab trial were chosen in accordance with operations such as oxygen delignification, alkaline extraction, washing or storage of pulp in an integrated paper mill. It was found that the tensile strength was reduced steadily with increasing temperature. Nuclear magnetic resonance spectroscopy showed that fiber crystallinity and pore size increased at high temperatures compared to the unheated reference. Crystallinity most likely affected the fiber flexibility and thus resulted in less and weaker fiber–fiber bonds. Atomic force microscopy indicated that the amount of precipitated lignin granules on

the fiber surface was reduced with increasing temperature. The roughness of the fiber surface did not significantly change with temperature and hence did not negatively influence the tensile strength. It was remarkable that a so called reversed latency was observed. Instead of a decrease in fiber curl with temperature, the fiber became significantly more curled. A large portion of the losses in tensile strength was attributed to the increase in fiber curl and leaching of hemicelluloses from the fiber wall.

## Modifikation der Zellwand und Oberfläche von ungebleichten lignocellulosischen Fasern infolge einer Temperaturbehandlung – Einflüsse auf die Zugfestigkeit von ungemahlenem Kraftzellstoff

**Zusammenfassung** In dieser Studie wurden die Effekte einer Temperaturbehandlung von ungebleichtem und ungemahlenem Kraftzellstoff bei 80 °C, 100 °C und 120 °C auf die Faser- und Papiereigenschaften in einer umfangreichen Laborstudie untersucht. Die Einstellungen von pH-Wert und Leitfähigkeit der 5 %igen Zellstofflösung wurden in Anlehnung an die industriellen Bedingungen in der alkalischen Wäsche, Extraktion oder Sauerstoff-Delignifizierung eingestellt. Es wurde gezeigt, dass die Zugfestigkeit mit zunehmender Temperatur im Laborreaktor signifikant geringer wurde. Nuklear Magnet Resonanz (NMR) Spektroskopie zeigte, dass im Vergleich zur unbehandelten Referenz die Faserkristallinität und der mittlere Porendurchmesser der Faserzellwand mit zunehmender Temperatur anstieg. Höchstwahrscheinlich führte die gestiegene Faserkristallinität zu einer geringeren Fasersteifigkeit, wodurch Anzahl und die Festigkeit der Faser-Faser-Bindungen abnahm. Atom Kraft Mikroskopie (AFM) belegte, dass die Anzahl der Lignin Granulate an der Faseroberfläche mit steigender Temperatur signifikant

---

J. Leitner (✉)  
Mondi Frantschach GmbH, Frantschach 5, 9413 St.,  
Gertraud, Austria  
e-mail: johannes.leitner@student.tugraz.at;  
johannes.leitner@mondigroup.com

G. Zuckerstätter  
Kompetenzzentrum Holz GmbH (Wood Kplus),  
Altenbergerstraße 69, 4040 Linz, Austria

F. Schmied  
Institute of Physics, Montanuniversität Leoben,  
8700 Leoben, Austria

F. Schmied  
CD-Laboratory for Surface Chemical and Physical  
Fundamentals of Paper Strength, Graz University  
of Technology, 8010 Graz, Austria

A. Kandelbauer  
School of Applied Chemistry, Reutlingen University,  
Reutlingen, Germany

abnehmen und somit die Festigkeit nicht negativ beeinflusste. Die Rauigkeit der Faseroberfläche wurde nur unwesentlich beeinflusst und hatte somit keine Auswirkungen auf die Zugfestigkeit der Laborblätter. Die Temperaturbehandlung einer 5 %igen Zellstofflösung führte zu einer umgekehrten Faserlatenz, das heißt die Faserkräuselung nahm mit zunehmender Temperatur zu anstatt ab. Die zunehmende Faserkräuselung und der abnehmende Anteil an Hemizellulosen in der Zellwand mit steigender Temperatur hatten ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden negativen Einfluss auf die Festigkeitsverluste.

## 1 Introduction

In an integrated pulp mill, the efficient removal of lignin from the fiber wall during washing and bleaching is very important. In bleaching applications, for example, lignin is usually detached by an alkaline extraction step. The typical alkaline extraction is performed at pH 10–11.5, at medium consistency and a temperature from 60 to 90 °C for 60–90 min (Pikka et al. 2000). The removal of lignin is often improved by using an oxidizing agent in the alkaline extraction stage. Furthermore, the leaching of lignin retained in the cell wall after pulp cooking is most effective at a temperature of 100 °C and at low consistency (Suess 2000).

Welf et al. (2005) investigated the effect of temperature on the development of the pulp properties in the pulp mill. They reviewed the similarities between drying and heating without water removal on the swelling, as shown by the water retention value (WRV) and the intrinsic viscosity of pulp. In their work bleached kraft pulp at different levels of pre-refining was used. The thermal treatment of the wet pulp suspension in a lab digester resulted in a slightly lower swelling compared to air dried pulp. No significant influence of temperature on swelling was found. However, Welf et al. (2005) found a strong reduction in the degree of polymerisation (DP) when the pulp was heated without water removal. Stockman and Teder (1963) postulated increased fiber brittleness when pulps were boiled without water removal. This was indicated by an unacceptable freeness after refining. They explained this phenomenon by a higher crystallinity of fibers after the heat treatment. A reduction of tensile strength at temperatures above 120 °C was also found by Stockman and Teder (1963).

The previous work in the area of cellulosic fiber treatment in the pulp mill indicated that there are several conditions which affect the pulp and paper properties of softwood kraft pulp: a high temperature, alkaline conditions or a harsh mechanical treatment were found to impair the pulp quality of never-dried refined and unrefined kraft pulps.

The present work focuses on the effects of temperature on the leaching of lignin in the pulp washing line as well as in the storage towers of an integrated kraft pulp mill. Preliminary studies showed a tremendous increase in the brittleness of pulp indicated by an increase in fiber cutting during PFI beating. The influence of the bulk and the surface properties of fibers such as the total fiber charge, the intrinsic viscosity of pulp, the fiber crystallinity, the fiber shape and the amount of hemicelluloses will be highlighted. Furthermore the importance of the fiber surface roughness and the amount of precipitated lignins on the fiber surface for the tensile strength and stretch of unbleached kraft paper is discussed.

## 2 Materials and methods

Unbleached softwood lab cooked kraft pulp from spruce, pine chips as well as pulp from a continuous industrial digester at given mixture of pine and spruce, taken after the washing line, were used in this study. The average kappa number, measured according to ISO 302: 2004b, was 39 where as the pulp yield was 49 %. All knots and shives larger than 0.15 mm were removed from the pulp. A consistency of 5 %, a pH of 8.5 and a conductivity of 14.4 mS cm<sup>-1</sup> was set to the pulp and then treated at 80, 100 or 120 °C for 1 h in a sealed rotating lab reactor. Unheated reference pulps were used for comparison. All pulps were then disintegrated with cold tap water at 1.5 % consistency for 2 min before sheet making.

### 2.1 Tensile properties

Restrained as well as freely dried sheets were made for further tensile tests. The swelling, described as water retention value (WRV), fiber morphology, rewetted zero span tensile strength and hemicelluloses content were also studied in the first round. Nuclear Magnet Resonance (NMR) spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM) as well as measurements of the intrinsic pulp viscosity and the bulk charge of the pulp were used to characterize and interpret the effects on the tensile properties.

The restrained dried sheets were made according to ISO 5269-2: 2004a. For the freely dried sheets, the wet fiber web was pressed between two metal wires and four sheets of plotting paper in a hydraulic press to a dry content of 40 %. The consolidated paper web was then dried on a Teflon plate in a convective oven at 105 °C. All sheets were tested according to ISO 1924-3: 2005.

The rewetted Zero-Span tests were made with a Pulmac 3000 tensile tester. Four sheets per trial point at a basis weight of 45 g m<sup>-2</sup> were made in a Rapid Köthen sheet former according to ISO 5269-2.



## 2.2 Fiber morphology and fiber swelling

The morphology of the fibers was analyzed using a Metso Kajaani Fiberlab. In order to increase the accuracy of the results, six samples containing roughly 8,000 fibers each were analyzed per trial point. For the water retention value, roughly 8–12 g oven dry mass of wet fibers were thoroughly rinsed with deionized water several times to a final conductivity  $<10 \mu\text{S cm}^{-1}$ . The pulp suspension was then set to pH 9.1 with a few drops of caustic soda and the liquid was allowed to stand for 30 min. The pulp was then dewatered to roughly 20 % oven dry mass in a suction strainer before the 4 probes per trial point were centrifuged at 4,000 rpm for 30 min.

## 2.3 Hemicelluloses content

The amount of hemicelluloses in the pulp was analyzed using acid hydrolysis and High Performance Liquid Chromatography (HPLC). A sample with 0.2 g of ground pulp was wetted with 2 ml 68 % sulphuric acid in a capped 50 ml flask at 40 °C for 90 min. The pulp was then diluted with 48 ml of deionized water. The hydrolysis was performed in an oven at 93 °C for 10 h. The sulfate ions in the solution were then removed with barium hydroxide (Bjerre et al. 1996). The solution was then filtered through 0.45  $\mu\text{m}$  nylon syringe filters and injected in a Dionex DX-600 HPLC with no additional treatment. The two columns, Carbowac PA20 3  $\times$  30 mm and Dionex Carbowac PA 203  $\times$  150 mm, have been flushed before analysis with deionized water and then with 0.1 M NaOH. For each temperature, two samples were analyzed.

## 2.4 Total fiber charge

The total charge measurements were based on the findings by Katz et al. (1984). The method is based on the titration of a fully protonated pulp from acidic conditions with a base to de-protonate the acidic groups in the pulp. The measured changes in the conductance are associated with changes in the concentration of the hydrogen and hydroxyl ions, the two most highly conductive ions. Thus the total charge per gram dry fiber can be calculated. Roughly 6–7 g oven dry mass of pulp was diluted with deionized water to a consistency below 1 %. The suspension was then adjusted with hydrochloric acid to pH 2 in order to protonate all the weak acidic groups originating from carboxylic acid and phenols in the pulp. In order to fully exchange the pulp to the hydrogen-form, the liquid was allowed to stand for 30 min before the pulp was filtered off and was thoroughly washed with deionized water to a conductivity below  $5 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Approximately 1 g of the filtered pulp in hydrogen form was then diluted with 10 ml of 0.001 M

NaCl, 5 ml of 0.01 M HCl and 485 ml deionized water. The suspension was titrated with 0.05 M NaOH according to Katz et al. (1984).

## 2.5 Pulp strength as measured by the intrinsic viscosity of pulp

In order to get an indication whether chain scissions occurred during the heat treatment analysis according to SCAN CM 15: 1999 was made. Approximately 0.4 g of oven dry pulp was diluted with 25 ml deionized water for 10 min. Then 25 ml of a 1 M copper ethylene diamine solution was added to the diluted pulp suspension. The solution was shaken for 15 min to dissolve the pulp. The intrinsic viscosity was analyzed with a capillary viscosimeter from Saveen & Werner AB.

## 2.6 Solid-state $^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR spectroscopy to investigate the crystallinity of pulp

Never-dried samples of treated kraft pulp were fitted into 4 mm zirconium oxide MAS rotors for subsequent  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR analysis. All spectra were acquired on a Bruker Avance DPX300 NMR spectrometer, operating at 75.46 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR resonance frequency. The spectrometer was equipped with a 4 mm  $^1\text{H}/\text{BB}$  CP-MAS probe, the sample spinning speed was 4 kHz, and  $^1\text{H}$  decoupling was afforded by the SPINAL-64 pulse sequence (Fung et al. 2000). NMR measurements were performed at room temperature ( $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and involved the following acquisition parameters: acquisition time 30 ms, cross-polarization (CP) contact time 1 ms, repetition interval 2 s, 2,048 accumulations. Chemical shifts were referenced to TMS = 0 ppm (TMS = Tetramethylsilane) using adamantane as external reference. All acquired FIDs were Fourier transformed without apodization. Zero- and first-order phase correction and linear baseline correction yielded the final spectra.

Cellulose  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra were analyzed by line-shape deconvolution of the AGU-C4 signal region. All line-shape analyses were performed with the Solver tool in Microsoft Excel<sup>TM</sup>. Line-fitting of the AGU-C4 resonance was afforded according to Larsson et al. (1997) with a modification as introduced by Zuckerstaetter et al. (2009).

## 2.7 $^2\text{H}$ $T_1$ NMR spectroscopy to investigate the pore size distribution of pulp

Never-dried samples of treated kraft pulp were soaked in an excess of deuterium oxide, centrifuged at 3,000g for 15 min, placed into 10 mm oven dry NMR tubes and sealed.  $^2\text{H}$   $T_1$  NMR experiments were conducted on a Bruker Avance DPX300 NMR spectrometer operating at

46.07 MHz  $^2\text{H}$  NMR resonance frequency. The spectrometer was equipped with a 10 mm  $^1\text{H}/\text{BB}$  observe probe. NMR measurements were performed at room temperature ( $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$ ) and  $^2\text{H}$   $T_1$  NMR relaxation times were determined using the inversion recovery technique. Relaxation profiles were recorded with 24 delay times and 8 accumulations per increment. The determination of the parameter and of average pore widths was afforded as described by Andreasson et al. (2003).

## 2.8 Atomic force microscopy

An Asylum Research MFP 3D AFM (Binnig et al. 1986) equipped with a closed loop scanner and an Asylum Research Fluid Cell in open configuration was employed. All measurements were performed in Tapping Mode (Bar et al. 1997) in water, where the fibers were kept constantly wet. The probes used were Olympus AC240TS AFM probes with a resonance frequency of 70 kHz in air and a driving frequency of 30 kHz in water. The typical tip radius is  $<10\text{ nm}$  and the cantilever stiffness is  $1\text{--}4\text{ N m}^{-1}$ . The fast scan axis along the cantilevers' long axis was set perpendicular to the direction of the main fiber axis with a scan speed of  $3.75\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$  for  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  scan sizes and  $3\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$  for  $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$  scan sizes. A hard tapping was applied with a damping ratio  $r_{\text{sp}} (=A_{\text{sp}}/A_0)$  lower than 0.5. To investigate the never dried kraft pulp fibers by AFM, single fibers had to be extracted from the pulp. The extraction was performed in distilled water by pulling a fiber out with fine tweezers. To ensure that the fiber would not dry, it was placed in a water droplet, so that the very ends stick out and were fixated afterwards with nail polish on a silicon substrate. The RMS roughness values were calculated after a subtraction of a third order polynomial background along the x-axis. This procedure eliminates the influence of local fiber curvature.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Effects on tensile properties

In an early report, Jayme (1958) pointed out the importance of the fiber morphology (e.g., the fiber length, the cell wall thickness, the fiber deformations and the amount of fines), the physical fiber properties (e.g., the average degree of polymerization), the chemical fiber properties (e.g., the content of cellulose, hemicelluloses and lignin), the topochemical fiber properties (e.g., the amount of hemicelluloses on the fiber surface) and the physico-chemical fiber properties (e.g., the swelling properties of pulp) with respect to the performance properties of paper products.

Although Welf et al. (2005) found strong similarities between the drying and the heating of moist pulp to temperatures between 125 and 175  $^\circ\text{C}$  without water removal as regarding the loss in the fiber swelling, however, no clear trend was found between the temperature and the water retention value. In another early study, Stockman and Teder (1963) investigated the thermal sensitivity of bleached and unbleached kraft and sulphite pulps at a given dry content by treating a sealed pulp pad at temperatures from 70 to 200  $^\circ\text{C}$ . It was found that bleached sulfate pulp became more brittle when treated at temperature above 120  $^\circ\text{C}$ , which indicated a potential loss in tensile strength above a critical temperature. This potentially detrimental effect of boiling unbleached kraft pulp at temperatures above 120  $^\circ\text{C}$  was experimentally investigated and verified by Leitner (2010): it was shown that the tensile strength was dramatically reduced at 175  $^\circ\text{C}$ . Similar effects were also found by Sjöberg and Höglund (2005) when unbleached kraft pulp was refined at 175  $^\circ\text{C}$ . However, the effects of moderate treatment temperatures have not yet been investigated in detail.

Hence in the present study, a series of unbleached never-dried pulps were subjected to temperature treatments far below this critical temperature. Figure 1 summarizes the effects on tensile strength of restrained dried sheets (Fig. 1a) and on tensile stretch of freely shrunken sheets (Fig. 1b) when unbeaten spruce, unbeaten pine and industrially cooked spruce and pine pulp were subjected to heat treatments at 80, 100 and 120  $^\circ\text{C}$  in a sealed lab vessel. As evident from Fig. 1a, the tensile strength of the dried sheets deteriorated significantly with increasing temperature in comparison to sheets obtained from pulps that were not heated at all. The significant losses in tensile strength appeared already upon heat treatments at temperatures far below 120  $^\circ\text{C}$ . However, the tensile stretch of paper sheets was not affected at all by the heat treatments (Fig. 1b).

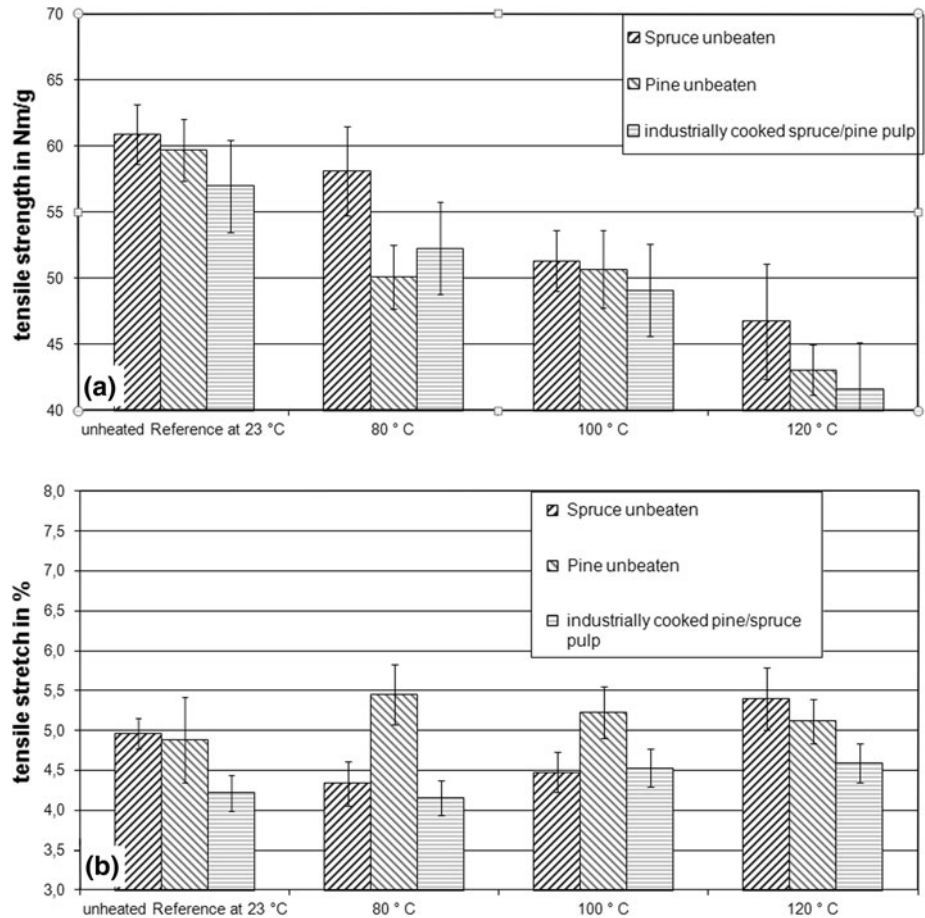
The observation of this decoupling of tensile strength and tensile stretch is highly remarkable, because it was earlier hypothesized that a significant increase of fiber curl with increasing temperature would supposedly positively affect the stretch (Mohlin et al. 1996).

Similar effects of decoupled tensile stretch and strength was observed in yet unpublished work, when pulp was mixed with a de-bonding agent; tensile stretch was not developed below a critical level of tensile strength. Since decoupling was observed for industrial- and laboratory cooked pulp, there may be a more fundamental reason of these paper properties

One possibility to explain the observed decoupling of the tensile properties is that leaching and re-precipitation of lignin particles onto the fiber causes the fiber–fiber bond strength to deteriorate and thereby affect the tensile

**Fig. 1** Effects of boiling unbleached never-dried kraft pulp in a sealed lab vessel at 80, 100 and 120 °C on tensile strength of restrained dried sheets (a) and tensile stretch of freely shrunken sheets (b)

**Abb. 1** Einflüsse der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem Kraftzellstoff in einem geschlossenen Behältnis auf 80 °C, 100 °C und 120 °C auf (a) die Zugfestigkeit von eingespannt getrockneten Laborblättern und (b) die Dehnung von freigeschrumpften Laborblättern



properties. To test this hypothesis, the amount of re-precipitated lignin was studied in dependence of the heat treatment conditions.

On the other hand, the pre-washed industrially cooked pulp also showed decoupled tensile properties after heat treatment, which means that also the increased fiber surface roughness (Schild Schild 2011) rather than the re-precipitated lignin granules may be the main cause for the observed altered bond strength. Hence the fiber surface roughness and morphology were studied after various heat treatment protocols.

Another possible explanation is a lower shrinkage during sheet drying due to stress relaxation of pulp fibers during the heat treatment. This and other possible hypotheses will be discussed later in the following sections.

### 3.2 Lignin leaching and re-precipitation

In a first series of measurements, the effect of heat treatment on the leaching of lignin, removal of lignin granules, degree of lignin re-precipitation on the fiber surface and amount of retained hemicelluloses was investigated.

The amount of leaching residual lignin was estimated by the change in kappa number and the amount of

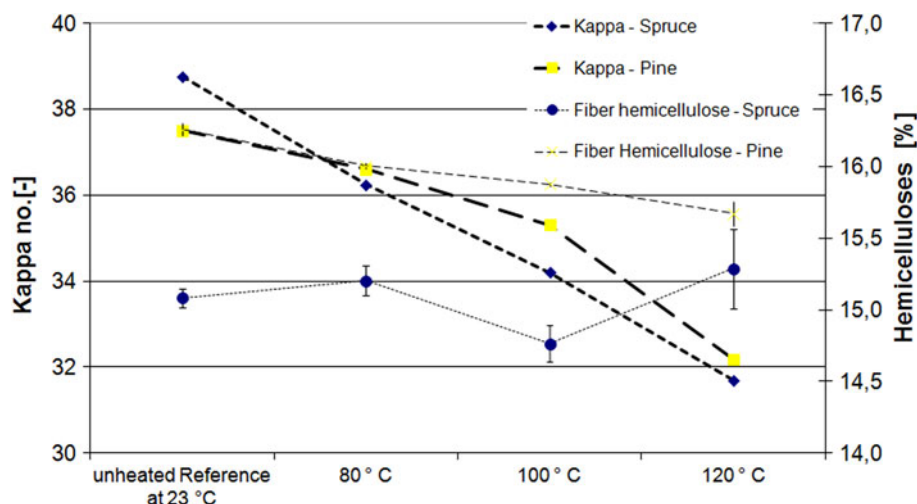
hemicelluloses. Atomic force microscopy was used to examine the amount of re-precipitated lignin on the fiber surface and to evaluate the effect of heat treatment on the surface roughness of the pulp.

The lab cooked pulps showed a linear decrease from kappa 39 to kappa 32 (Fig. 2). Most of the residual lignin particles were removed from the fiber wall and, due to hardly any changes in brightness, only an insignificant amount may have been re-adsorbed onto the fiber surface. The sum of arabinose, xylose, galactose and mannose retained in the fiber was significantly reduced from 16.25 to 15.67 % for the pine samples (Fig. 2). It is most likely that even more hemicelluloses were leached from the outermost layers and resulted in a less swollen fiber surface available for establishing fiber–fiber bonds. In contrast, no significant trend on the reduction of the hemicelluloses was found for spruce (Fig. 2).

The phenomenon of the leaching of residual lignin macromolecules from the fiber wall is well known (Eriksson and Gren 1997; Li and MacLeod 1993; Li et al. 1996; Favis et al. 1983a, b) and relevant for washing, storage and bleaching of pulp. The main driving factors for the rather slow extraction of residual lignin fractions from the fiber cell wall are temperature and treatment time

**Fig. 2** Effects of boiling unbleached never-dried kraft pulp fibers in a sealed lab vessel at 80, 100 and 120 °C on the kappa number and the amount of retained hemicelluloses

**Abb. 2** Einflüsse der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem Kraftzellstoff in einem geschlossenen Behälter auf 80 °C, 100 °C und 120 °C auf die Kappazahl und den Gehalt an Hemizellulosen



(Favis et al. 1983b), pH and conductivity which affect the fiber wall pore sizes (Favis et al. 1983a), the total amount of lignin as reflected by the initial kappa number (Eriksson and Gren 1997, Mishra et al. 2003) and the presence of oxygen influencing chemical peeling reactions (Li et al. 1996). The kinetics of the extraction of lignin from the fiber wall by diffusion depend on the molecular size of the lignin fragments, the pore size of the pulp fiber and the electrostatic interactions between lignin and the fiber wall components (Li et al. 1996).

### 3.3 Fiber surface roughness

Atomic force microscopy (AFM) was used to examine changes in the fiber surface roughness and to gather information related to lignin re-precipitation (Ganser 2011). From  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM scans, the surface root mean square (RMS) roughness was calculated and  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  scans were used to determine the diameter and the coverage of the lignin precipitations. Figure 3a shows a  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM topography image of a 100 °C treated pine fiber. Higher resolved AFM images  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  image, see Fig. 3b, clearly show some lignin granules on the microfibrils. The amount of lignin of the fiber surface of spruce (S1 layer) and pine (primary wall) tended to be reduced with increasing temperature in most observations. However, the high standard deviation of the results did not allow more precise conclusions. For the same reason, no significant trend was found for the RMS roughness.

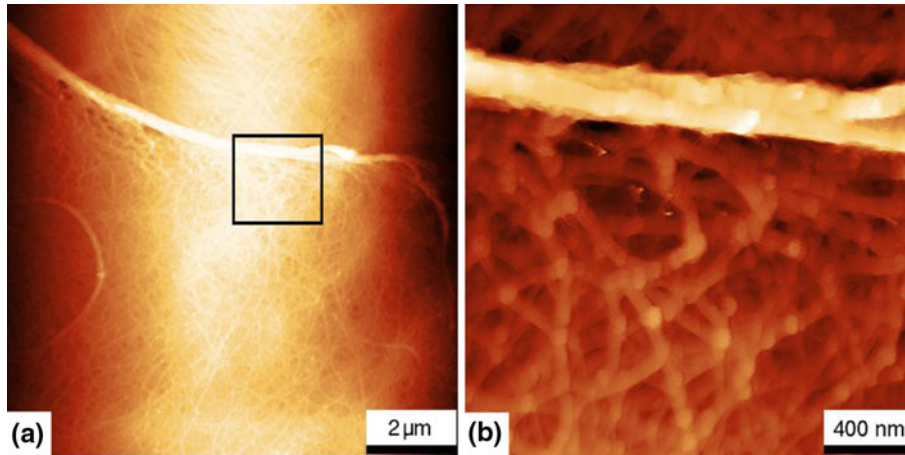
### 3.4 Bulk fiber properties

Figure 4 summarizes the effect of heat on the average fiber curl and the fiber crystallinity. In Fig. 5 the fiber swelling and the average pore size is shown.

The average fiber curl increased with increasing temperature for the spruce samples (Fig. 4). The pine fibers did not show such a steady increase in fiber curl. The phenomenon of stress relaxation is well known for mechanical pulps, where the fiber curl of high consistency refined pulps is reduced during an atmospheric heat treatment. The resulting fiber straightness after the so called latency-treatment of mechanical pulp is related to the softening of lignin and hemicelluloses (Htun et al. 1988) and the structural organization of the cell wall components (Salmen et al. 1985). It was remarkable that a reversed latency was observed when the unrefined pulp fibers became curlier after heat treatment (Fig. 4). As indicated by AFM microscopy, a possible cause for lower average fiber curl of pine in the present study could be the remainder of the primary wall.

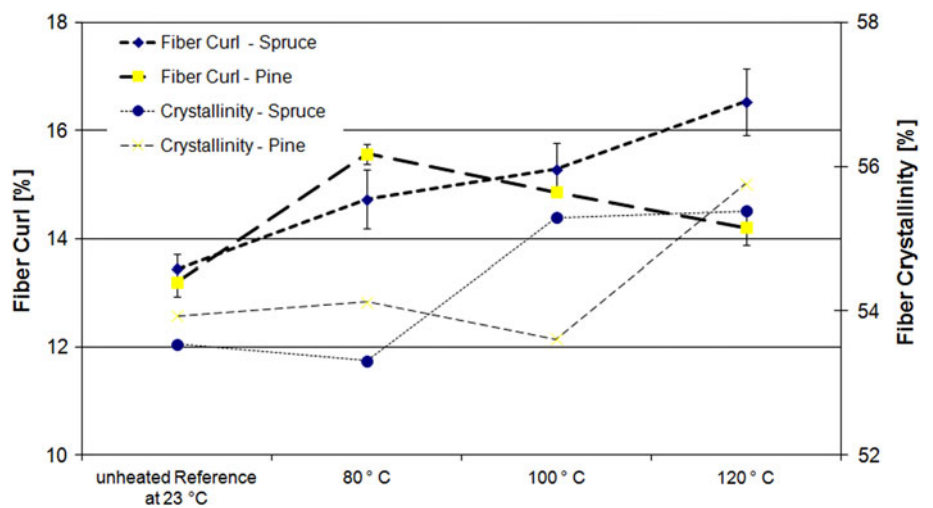
Figure 5 shows the fiber swelling as indicated by the water retention value and the average pore size. The swelling of pine and spruce correlated well with the amount of retained hemicelluloses in the pulp (see also Fig. 2). This effect is related to the high amount of weakly acidic groups in the hemicelluloses, which cause the fiber to swell, mainly due to the formation of a Donnan equilibrium. Figure 6 illustrates the total charge of pulp, as influenced by the acidic groups of oxidized lignin and hemicelluloses. A remarkably low total charge of around  $70\text{--}75 \mu\text{eq g}^{-1}$  was found in spruce and pine pulp (see Fig. 6) when compared to the results of Andreasson et al. (2003). In their study, it was also found that the total charge linearly decreased with the yield which was most likely related to the removal of hexene-uronic acid and lignin from the fiber wall during pulp cooking.

As evident from Fig. 2, there was a significant amount of weakly bound and temperature instable hemicelluloses that were removed from the primary wall of pine at 120 °C. The amount of arabinose, which is compared to other

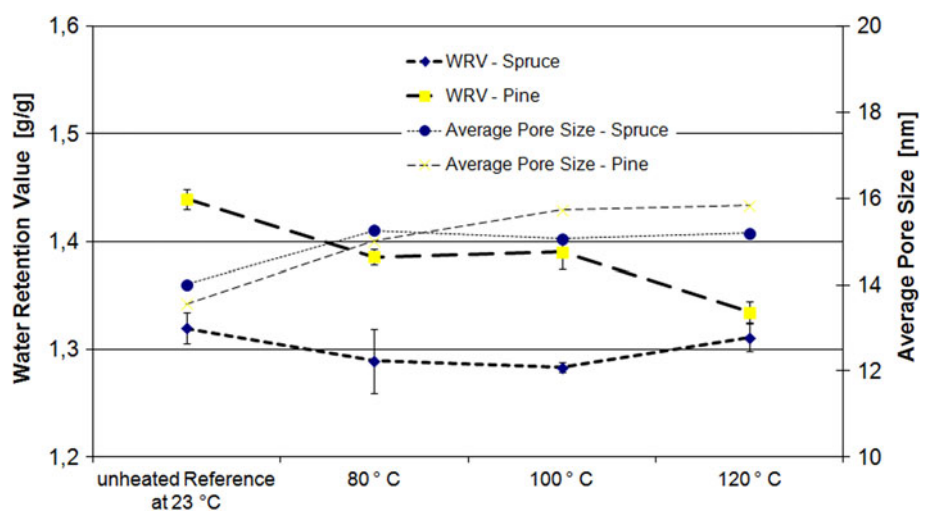


**Fig. 3** AFM topography images from a pine fiber surface. **a** 10 μm × 10 μm AFM scan, z-scale: 1,000 nm. The *black square* marks the position of **(b)**. **b** 2 μm × 2 μm AFM scan, z-scale: 250 nm. Image **(b)** was used to determine the diameter and the coverage of fibrils with precipitated lignin  
**Abb. 3** AFM Aufnahmen der Faseroberfläche von Kiefer. **(a)** 10 μm × 10 μm AFM Aufnahme bei eine Auflösung in z-Richtung von 1000 nm. Das schwarze Quadrat markiert die Position der zweiten Aufnahme **(b)**. **(b)** 2 μm × 2 μm AFM Aufnahme bei einer Auflösung in z-Richtung von 250 nm. Abbildung **(b)** wurde für die Bestimmung des Durchmessers und der Bedeckung der Faseroberfläche mit präzipitiertem Lignin herangezogen

**Fig. 4** Effects of boiling unbleached never-dried kraft pulp fibers in a sealed lab vessel at 80, 100 and 120 °C on the average fiber curl and the amount of crystalline domains in the pulp  
**Abb. 4** Einflüsse der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem Kraftzellstoff in einem geschlossenen Behältnis auf 80 °C, 100 °C und 120 °C auf die mittlere Faserkräuselung und auf die Faserkristallinität

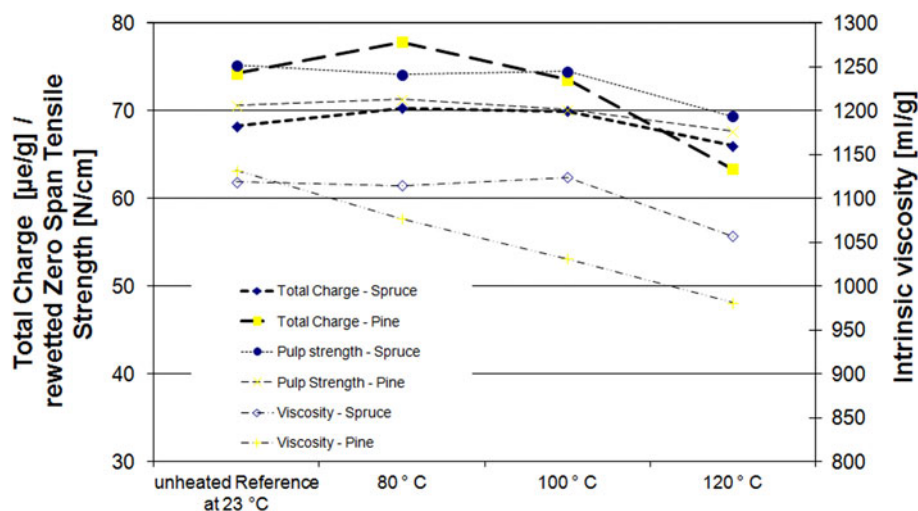


**Fig. 5** Effects of boiling unbleached never-dried kraft pulp fibers in a sealed lab vessel at 80, 100 and 120 °C on the water retention value and the average pore size of pulp  
**Abb. 5** Einflüsse der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem Kraftzellstoff in einem geschlossenen Behältnis auf 80 °C, 100 °C und 120 °C auf das Wasserrückhaltevermögen und die mittlere Porengröße der Faserwand



**Fig. 6** Effects of boiling unbleached never-dried kraft pulp fibers in a sealed lab vessel at 80, 100 and 120 °C on the fiber bulk charge, the intrinsic viscosity and the rewetted zero span tensile strength

**Abb. 6** Einflüsse der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem Kraftzellstoff in einem geschlossenen Behälter auf 80 °C, 100 °C und 120 °C auf Faserladung, die spezifische Viskosität und die Einzelfaserfestigkeit



sugars thermally more instable due to the furanolic structure, was removed to a higher extent. By the forming of oxalic acid at elevated temperatures, the leaching of arabinose might also have caused the significant decrease of the intrinsic viscosity of pine (Fig. 6).

Figure 5 shows the average pore size after the high temperature treatment. In the present study, the average pore size increased in a similar manner for both pulps from 14 to 15 nm. Andreasson et al. (2003) investigated the effect of removal of cell wall substances from spruce and pine during alkaline cooking on the swelling and the average pore size at any given yields down to 30 %. The resultant average pore size in the present study was in agreement with their values. Andreasson et al. (2003) also found a fairly good correlation between the average pore size and the swelling. However in the present study, the average pore size is a result of opening up the fiber structure by removing substances from the cell wall, as well as reducing the pore sizes by hornifying the fibers similar either to drying (Welf et al. 2005) or to high temperature treatment such as pressurized high consistency refining (Sjöberg and Höglund 2007). The combination of both effects might be the reason why no correlation was found between the average pore size and the swelling.

The swelling of fibers (Jayme 1958) as well as the fiber deformations (Mohlin et al. 1996) are very important parameters that significantly influence the tensile properties of paper.

In the present study, the swelling (Fig. 5), which is referred to the mass of water per mass oven dry fiber, was characterized by the water retention value. Other methods to determine the swelling are described elsewhere (Maloney et al. 1999; Luukko and Maloney 1999; Stone and Scallan 1967). Fiber swelling, for example, is influenced by the internal fiber structure (Somwang et al. 2002), the yield and the amount of charged groups in the fiber wall (Carlsson

et al. 1983; Andreasson et al. 2003), the chemical environment (Lindström 1980), the drying (Welf et al. 2005) and the mechanical beating (Mohlin and Salmen 2005). The swelling gives an indication regarding the conformability of fibers during sheet forming. Higher swollen fibers most likely result in higher number of fiber–fiber bonds as well as in a higher bonded area. As opposed to spruce, pine pulp in the present study showed a lower swelling after the heat treatment and thus explained to some extent the reduced tensile strength at increased temperature.

It is also commonly known that a high number of fiber deformations, such as nodes, microcompressions, kinks and fiber curl have a significantly negative influence on the tensile strength (Mohlin et al. 1996) due to a noticeably reduced number of fiber–fiber bonds at a given fiber length. However, the bulk, the porosity of paper and the tensile stretch is positively influenced by the number of fiber deformations. In the present study, pine pulp exhibited a decreased average fiber curl (Fig. 4) and a lower fiber swelling (Fig. 5) at 100 and 120 °C. Other reasons for the reduced tensile strength of pine at increased temperature than the reduced swelling will be further discussed later in the report.

However, the spruce pulp did not show such a behavior in curl and swelling compared to pine. Besides only minor changes in swelling, the fiber curl increased significantly with increasing temperature. A significant increase of curled spruce fibers by more than 2 % compared to the unheated reference sample was exhibited (Fig. 4). Such a great increase in fiber curl is usually observed when pulp is refined in a medium consistency mixer or in a high consistency refiner. It was found in the literature, that the increase in fiber curl has a very strong negative effect on the tensile strength (Mohlin et al. 1996). Hence it was concluded that the tensile strength of spruce pulp was to a very large extent solely affected by the fiber curl.

### 3.5 Effects on the intrinsic viscosity, the zero-span tensile strength and the fiber crystallinity

As shown in Fig. 1a, the decrease in tensile strength was quite similar for pine and spruce pulp. However at 120 °C, the fiber curl of spruce was significantly higher compared to pine whilst the swelling was nearly the same. Hence it was concluded for pine, that the fiber strength or the fiber–fiber bond strength must have been altered during the heat treatment. In order to shed some more light on these differences, the intrinsic viscosity, the rewetted zero-span tensile strength and the crystallinity of pulp was investigated.

The order of cellulose was also investigated using NMR spectroscopy. The crystallinity of pulp increased equally for both pulps boiled at 120 °C from 50 to 55 % (Fig. 4). The increase in crystallinity occurs from hornification, as observed for example in recycled pulps (Tschirner et al. 2007). In their study, it was concluded that the lower bond strength of hornified pulps was related to the lower fiber flexibility due to increased crystallinity. However, in the present study, spruce and pine showed a similar increase in crystallinity and hence a very similar negative effect on the fiber–fiber joint strength was expected.

Similarities have been found between the rewetted zero-span tensile strength and the intrinsic viscosity (see Fig. 6). Results from both methods showed a remarkable drop at 120 °C for spruce. The rewetted zero-span tensile strength is commonly used to estimate the strength of pulp and is, for example, influenced by the number of fiber defects (Mohlin et al. 1996), the order of cellulose (Mohlin et al. 2003) and the degree of polymerization (Wathen 2006). Mohlin et al. (1996) showed that the zero-span test is strongly influenced by the straightness of the fiber. Lower fiber straightness reduced the zero-span tensile index. Since the fiber curl differed significantly with temperature, the results from the rewetted zero-span have to be interpreted very carefully. In the present study, it was concluded that the pulp strength of pine had a strong effect on the lowering of tensile strength with increasing temperature. As already mentioned, the increase in fiber curl had a similarly negative effect on tensile strength of spruce.

## 4 Conclusion

The tensile strength of pulp treated under atmospheric and pressurized conditions showed a significant reduction in tensile strength and an unexpected behavior in tensile stretch. The first hypothesis here was that the tensile properties were negatively influenced by re-precipitated lignin particles on the fiber surface and an increase in surface roughness. However, none of the events occurred

during heat treatment of pine and spruce pulp and thus this theory was discarded.

Furthermore, the increase in fiber crystallinity was seen for both pulps and is commonly observed in recycling of chemical pulps. The increase in crystallinity relates to a decrease in fiber flexibility (Tschirner et al. 2007) and thus negatively influenced the structural density, the bonded area and tensile properties of pine and spruce.

Since pine and spruce differed in terms of fiber curl, swelling and intrinsic viscosity, it was concluded that two different mechanisms resulted in a similar decrease of mechanical properties.

Spruce did not exhibit a significant reduction in swelling nor severe changes in pulp strength as indicated by the intrinsic viscosity and the zero-span tensile strength. Hence it was concluded that the increased average fiber curl and the increased crystallinity resulted in decreased sheet density and in less and weaker fiber–fiber bonds.

As opposed to spruce, pine did not show a clear trend in the average fiber curl, which was most likely related to the remainder of the primary wall and the softening of cell wall components during heat treatment. Pine also showed a significant reduction in fiber swelling which was most likely influenced by predominantly removed hemicelluloses from the fiber surface. Thus it was assumed that pine exhibited a less swollen fiber surface which probably negatively influenced the bond strength. However a remarkable reduction of the pulp strength was also found with increasing temperature, which negatively influenced the tensile properties.

However, it remained remarkable that the tensile stretch was not increased for the industrial and laboratory cooked pulps. Similar effects occurred in an unpublished work, where pulp was mixed with a de-bonding agent and tensile stretch was not developed below a critical level of tensile strength. The reduced fiber flexibility, which most likely also affected the area in the fiber–fiber bonds, might have had a similar effect. The reduced shrinkage in the sheet drying due to stress relaxation of pulp fibers during heat treatment was another hypothesis that could explain the decoupled tensile properties.

**Acknowledgments** The financial support by the Austrian Federal Ministry of Economy, Family and Youth and the National Foundation for Research, Technology and Development is gratefully acknowledged. The technical support of Wood Kplus' Wood Analytikzentrum for the NMR studies as well as the Lenzing research group for performing the measurements of the pulp viscosity is gratefully acknowledged. The authors also want to thank the Montanuniversität Leoben, Institute of Physics and the Christian Doppler Laboratory for surface chemical and physical fundamentals of paper strength for providing the opportunity to perform the work with the AFM. Special thanks go to Mondi Frantschach GmbH for providing the laboratory equipment & wood chips and especially to Mrs. Yvonne Holzbauer for performing most of the tedious laboratory work.

## References

- Andreasson B, Forsström J, Wagberg L (2003) The porous structure of pulp fibres with different yields and its influence on paper strength. *Cellulose* 10:111–123
- Bar G, Thomann Y, Brandsch R, Cantow HJ, Whangbo MH (1997) Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy study of phase-separated polymer blends of poly(ethylene-co-styrene) and polydimethyl-1,4-phenylene oxide. *Langmuir* 13(14):3807–3812
- Binnig G, Quate C, Gerber C (1986) Atomic force microscope. *Phys Rev Lett* 56(9):930–933
- Bjerre AB, Plöger A, Simoneson T, Woidemann A, Schmidt AS (1996) Quantification of solubilized hemicelluloses from pretreated lignocellulose by acid hydrolysis and high performance liquid chromatography. Report Riso R-855 (EN), Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark. ISBN: 87-550-8137-2
- Carlsson G, Kolseth P, Lindström T (1983) Polyelectrolyte swelling behavior of chlorite delignified spruce wood fibers. *Wood Sci Technol* 17(1):69–73
- Eriksson G, Gren U (1997) Pulp washing: influence of temperature on lignin leaching of kraft pulps. *Nord Pulp Pap Res J* 12(4):244–251
- Favis BD, Willis JM, Goring DAI (1983a) The effect of electrolytes on the leaching of lignin from unbleached kraft pulp fibers. *J Wood Chem Technol* 3(1):9–16
- Favis BD, Willis JM, Goring DAI (1983b) High temperature leaching of lignin from unbleached kraft pulp fibers. *J Wood Chem Technol* 3(1):1–7
- Fung BM, Khitrin AK, Ermolaev K (2000) An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids. *J Magn Reson* 142:97–101
- Ganser C (2011) Surface characterization of cellulose fibers by atomic force microscopy in liquid media and under ambient conditions. Diploma thesis, Montanuniversität Leoben, Austria
- Htun M, Engstrand P, Salmen L (1988) The implication of lignin softening on latency removal of mechanical and chemimechanical pulps. *J Pulp Pap Sci* 14(5):J109–J113
- ISO Standard (2004a) 5269-2. Pulps—prep of lab sheets for physical testing, Part 2\_Rapid-Köthen method
- ISO Standard (2004b) 302. Determination of kappa number
- ISO Standard (2005) 1924-3. Paper and board—determination of tensile properties, Part 3\_Constant rate of elongation method 100 mm/min
- Jayne G (1958) Chemical and morphological factors influencing pulp strength properties. *Tappi J* 41(11):178A–180A
- Katz S, Beatson RP, Scallan AM (1984) The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps. *Svensk Papp* 6:R48–R53
- Larsson PT, Wickholm K, Iversen T (1997) A CP/MAS <sup>13</sup>C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. *Carbohydr Res* 302:19–25
- Leitner J (2010) Effects of high temperature treatments on various chemical pulp and paper properties—a review. In: Proceedings of the Zukunft Forum Papier—Die österreichische Papierfachtagung, Graz, Austria
- Li J, MacLeod JM (1993) Alkaline Leaching of kraft pulps for lignin removal. *J Pulp Pap Sci* 19(2):J85–J91
- Li T, Phoenix A, MacLeod JM (1996) Diffusion of lignin macromolecules within fibre walls of kraft pulp. Part I: Determination of the restricted diffusion coefficient under alkaline conditions. Pulp Washing Conference, pp 139–145
- Lindström T (1980) Der Einfluß chemischer Faktoren auf Faserquellung und Papierfestigkeit. *Das Papier* 34(12):561–568
- Luukko K, Maloney TC (1999) Swelling of mechanical pulp fines. *Cellulose* 6:123–135
- Maloney TC, Laine GE, Paulapuro H (1999) Comments of measurement of cell wall water. *Tappi J* 82(9):125–127
- Mishra BP, Bhargava GG, Thusu NK (2003) Alkali leaching of final washed B.S.W. pulp and its effect on bleached pulp quality. *Ind Pulp Pap Techn Ass J* 15(1):21–27
- Mohlin U-B, Salmen L (2005) Which are the important fibre properties? In: SPCI international conference, Stockholm, Sweden, pp 1–5
- Mohlin U-B, Dahlblom J, Hornatowska J (1996) Fiber deformation and sheet strength. *Tappi J* 79(6):105–111
- Mohlin U-B, Molin U, Waubert de Puiseau M (2003) Some aspects of using zero-span tensile index as a measure of pulp strength. In: International paper physics conference, Victoria, BC, Canada, Sept. 7–11, pp 107–113
- Pikka et al. (2000) Bleaching applications, Chapter 9. In: Gullichsen J, Fogelholm C-J (eds) Papermaking science and technology, Book 6A. ISBN: 952-5216-06-3
- Salmen L, Kolseth P, de Ruvo A (1985) Modeling the softening behavior of wood fibers. *J Pulp Pap Sci* 11(4):J102–J107
- Schild G (2011) Personal communication. Lenzing AG, Werksstraße 2, Lenzing, Austria
- Sjöberg J, Höglund H (2005) Refining system for sack paper pulp: part 1 HC refining under pressurised conditions and subsequent LC refining. *Nord Pulp Pap Res J* 20(3):320–328
- Sjöberg J, Höglund H (2007) High Consistency refining of kraft pulp reinforced paper based TMP furnishes. In: International mechanical pulping conference, vol. 2 of 2, Minneapolis, Minnesota, USA, May 6–9
- Somwang K, Enomae T, Isogai A, Onabe F (2002) Changes in crystallinity and re-swelling capability of pulp fibers by recycling. *Jpn Tappi J* 56(6):863–869
- SCAN Standard (1999) CM 15. Pulps-viscosity in cupriethylenediamine solution
- Stockman L, Teder A (1963) The effect of drying on the properties of papermaking pulps: part 2 The effect of heat-treatment on the mechanical properties. *Svensk Papp* 66(20):822–833
- Stone JE, Scallan AM (1967) The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. 2: Swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi J* 50(10):496–501
- Suess HU (2000) Pulp bleaching today. Walter de Gruyter Berlin, New York. ISBN: 978-3-11-020737-8
- Tschirmer U, Barsness J, Keeler T (2007) Recycling of chemical pulp from wheat straw corn stover. *BioRes* 2(4):536–543
- Wathen R (2006) Studies on fiber strength and its effect on paper properties. Dissertation—KCL Communications 11
- Welf ES, Benditti RA, Hubbe JJ, Pawlak JJ (2005) The effects of heating without water removal and drying on the swelling measured by water retention value and degradation as measured by intrinsic viscosity of cellulose papermaking fibers. *Prog Pap Recycl* 14(3):5–13
- Zuckerstaetter G, Schild G, Wollboldt P, Roeder T, Weber HK, Sixta H (2009) The elucidation of cellulose supramolecular structure by <sup>13</sup>C CP-MAS NMR. *Lenzinger Ber* 87:38–46



# Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by a heat treatment without water removal: effects on fibre relaxation of PFI-beaten kraft fibers

Johannes Leitner · Gerhard Seyfriedsberger ·  
Andreas Kandelbauer

Received: 14 September 2012  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

**Abstract** The effect of heating lab- and mill cooked refined and unrefined unbleached kraft pulp in a rotating lab reactor at different temperatures, pH and consistencies was evaluated based on sheet and fiber properties. The observed significant decrease in tensile strength with increasing temperature was attributed to the drop in fiber bendability and to the drastic increase in fiber curl. The increased fiber curl at increased temperature (labelled as “reversed latency”), was attributed to two potential mechanisms: (a) the removal of hemicelluloses from the fiber bulk and the re-aggregation of the fibrillar cell wall structure and (b) the local damage of the fiber surface and the presence of the fully softened hemicelluloses–lignin-matrix which caused the fiber to bend and kink.

**Modifikation der Zellwand und Oberfläche von ungebleichten lignocellulosischen Fasern infolge einer Temperaturbehandlung: Einfluss der Faserlatenz von PFI gemahlenem Kraftzellstoff**

**Zusammenfassung** In dieser Studie werden die Faser- und Papiereigenschaften von ungebleichtem ungemahlenem und PFI-gemahlenem Kraftzellstoff in Folge einer Behandlung

bei unterschiedlichen Temperaturen, pH-Werten und Konsistenzen untersucht. Die Ergebnisse zeigten beim gemahlene Zellstoff einen signifikanten Abfall der Zugfestigkeit mit steigender Temperatur. Die gesunkene Zugfestigkeit wurde mit einer geringeren Faserflexibilität und einem signifikanten Anstieg der Faserkräuselung mit steigender Temperatur begründet. Die steigende Faserkräuselung, gekennzeichnet als “reversed latency”, wurde zwei möglichen Mechanismen zugeschrieben: (a) dem Herauslösen von Hemicellulosen aus der Faserwand und der daraus resultierenden Reaggregation der fibrillären Zellwandstrukturen und (b) einer lokalen Schädigung der erweichten Faserwand in Folge der Temperaturbehandlung, wodurch die Fasern lokal knickten.

## 1 Introduction

The mechanical properties of paper are influenced by the properties of the pulp such as average length, flexibility or shape of the refined fibers as well as by the conditions during forming, wet pressing and drying of the fibrous network.

The characteristics of pulp are affected by the physical treatments during processing (e.g., harsh discharge from a digester, medium consistency treatments in pumps, low consistency refining or drying) and the chemical treatments (e.g., alkaline extraction in pulping and bleaching). The effects of hot alkaline extraction were summarized in a previous study (Leitner et al. 2013), where a strong negative effect of temperature on the tensile strength of unbeaten unbleached kraft paper was found. The deterioration of tensile strength with increasing temperature was related to the leaching of hemicelluloses, decreases in fiber bendability and swelling and in pulp strength of

---

J. Leitner (✉)  
Mondi Frantschach GmbH, Technical University of Graz,  
Frantschach 5, 9413 St. Gertraud, Austria  
e-mail: Johannes.leitner@mondigroup.com

G. Seyfriedsberger  
Kompetenzzentrum Holz, Wood Analytikzentrum,  
Altenbergerstraße 69, 4040 Linz, Austria

A. Kandelbauer  
School of Applied Chemistry, Reutlingen University,  
Reutlingen, Germany

pine. Loss in fiber bendability was indicated by the observation of a significant increase in fiber crystallinity. This phenomenon was referred to as the reversed latency effect of spruce, where the fiber curl increases with increasing temperature. The overall effects of the heat treatment displayed strong similarity of the hot alkaline extraction, i.e., storage of pulp at elevated temperature without removal of water, to the drying of paper (Welf et al. 2005).

Stockman and Teder (1963) reported an increased brittleness of kraft pulp fibers after heat treatment above 120 °C. This increased brittleness was indicated by a higher generation of fines after PFI beating. One specific goal of this present work is to investigate if the heat treatment influences the fiber bendability as measured by the STFI Fibermaster (Karlsson et al. 1999) and, hence, to show if there are strong similarities to drying (Welf et al. 2005).

In continuation of a previous study (Leitner et al. 2013), the present work focuses on the characteristics of slightly mechanically weakened unbleached sulphate pulp in the pulp washing stages of an integrated pulp mill. Such mechanical distortions in the fibers possibly originate from the digester discharge (Knutsson and Stockman 1958; MacLeod and Pelletier 1987; Nyholm et al. 2001), the inline-refining of high-kappa pulps or from harsh conditions in medium consistency treatments (Brännvall 2007; Ellis et al. 1997; Seth and Bennington 1995). Similar weakening of the fiber also occurred during enzymatic treatments of bleached kraft pulps (Mohlin and Pettersson 2002).

In order to simulate a mechanically weakened fiber, unbleached lab- and mill cooked pulps were refined at 2000 revolutions in a PFI mill and then diluted to low consistency before they were heat-treated in a rotating digester at 3 different temperatures (80, 100 and 120 °C). Beating results in a weaker outer fiber cell wall by locally shearing off some fines from the primary or even the secondary wall and also leads to internal delaminations causing the fiber wall to swell more at a given chemical environment (Lindström 1980). A higher amount of water in the pulp, meaning a higher degree of swelling, influenced the conversion of amorphous domains into crystalline domains of cellulose upon the heat treatment of spruce sulphite pulps (Roffael and Schaller 1971). Thus, a hypothesis was that the alteration in the degree of crystallinity and the local weakening of the fiber surface during the heat treatment would explain some of the effects from the reversed latency. Furthermore, the fiber flexibility was analyzed. To confirm the theory postulated in the preceding study (Leitner et al. 2013), PFI-beaten kraft fibers were compared to the response of unbeaten pulps.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Experimental

The heat treatment of unbeaten and beaten unbleached softwood kraft pulp (Kappa 40, yield 49 %, 6 % residual lignin) was carried out in a rotating lab reactor at temperatures between 80 and 120 °C. The laboratory experiments were split into three batches with only marginally different conditions.

For the first batch, the trials were carried out as described in a previous study (Leitner et al. 2013), where unbeaten and unbleached laboratory cooked kraft pulp from spruce and pine was treated at 80, 100 and 120 °C for 1 h in a rotating lab reactor. The pulp was adjusted with a buffer to pH 8.5 and set to 5 % consistency with deionized water before the heat treatment. After the heat treatment, the pulp was thoroughly washed through a funnel equipped with a conventional metal wire. Then the pulp was disintegrated at 1.5 % consistency for 2 min before sheet making. In the present study, the same pulp from pine, spruce and a mixture thereof as used in the previous study (Leitner et al. 2013), was beaten in a PFI-mill at 2000 revolutions before the heat treatment.

For the second batch, industrially washed unbleached kraft pulp from a given mixture of spruce and pine was taken immediately from the end of the washing line of a continuous Kamyr digester. PFI-refined and unrefined pulps were treated only at 120 °C as carried out in the first batch. This was done so because more material was needed to perform further analysis such as NMR spectroscopy, fiber bendability, scanning electron microscopy or fiber surface charge.

For the third batch, some of the remaining refined and unrefined pulp from the surface charge samples of the second batch was adjusted with the buffer to pH 8.5 and then diluted to 0.2 % consistency prior to the heat treatment at 120 °C in the rotating lab reactor. Well disintegrated flash dried pulp was also treated in the same way. This pulp was used to examine the fiber kinks and fiber bendability.

### 2.2 Tensile properties

Totally restrained as well as freely dried sheets were made only from the first batch of pulp. The restrained dried sheets were made according to ISO Standard (2004). For the freely dried sheets, the wet fiber web was pressed between 2 metal wires and 4 sheets of plotting paper in a hydraulic press to a dry content of 40 %. The consolidated paper web was then dried on a Teflon plate in a convective oven at 105 °C. All sheets were tested according to ISO 1924-3 (2005).

### 2.3 Fiber curl and fiber swelling

The samples for the fiber curl and the fiber swelling [i.e. the water retention value (WRV)] were taken from the pulp from the first batch. The morphology of the fibers was analyzed using a Metso Kajaani Fiberlab. The focus was drawn on the average fiber curl of the whole pulp which is the sum of bents and kinks in the fiber. In order to increase the accuracy of the results, 6 samples containing roughly 8,000 fibers each were analyzed per trial point. For the WRV, roughly 8–12 g oven dry mass of wet fibers were thoroughly rinsed with deionized water several times to a final conductivity less than  $10 \mu\text{s cm}^{-1}$ . The pulp suspension was then set to pH 9.1 with a few drops of caustic soda and the liquid was allowed to stand for 30 min. The pulp was then dewatered to roughly 20 % oven dry mass in a suction strainer before the 4 probes per trial point were centrifuged at 4,000 rpm for 30 min.

### 2.4 Scanning electron microscopy

A Hitachi S4000 scanning electron microscope with a cold cathode field emission electron source (FESEM) was used to examine the surface of the fibers. Two different sample preparations were used: freeze-drying in liquid nitrogen and freeze-drying from a water suspension.

A given part of the pulp was freeze-dried in liquid nitrogen, cut to yield suitable pieces for investigation and fitted with electrically conducting (carbon) sticky tapes. The other part of the pulp was freeze-dried from a water suspension, mounted on a stub with a double-sided adhesive tape and fully degassed in a vacuum oven at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h at 200 mbar.

Finally the samples were coated with a thin layer of gold. The samples were examined by high-resolution scanning electron microscopy up to a  $30,000\times$  magnification with a Hitachi S4000 FE-SEM using an acceleration voltage of 6 kV and a working distance of 8 mm.

### 2.5 Fiber bendability, fiber kinks and fiber shape factor

The fiber kinks and fiber flexibility of pulps from the second as well as the third batch were analyzed with a STFI Fibermaster (Karlsson et al. 1999). The fiber kinks are abrupt changes of the fiber axis and were detected by image analysis. The fiber bendability is the change in fiber curl at two flow speeds in a measurement cell. Karlsson et al. (1999) found reliable results for fibers in the length interval between 1.5 and 3.5 mm. The shape factor is roughly the inverse of the fiber curl. A totally straight fiber has a shape factor of 100.

Never-dried pulp from the second and third batch was diluted with deionized water to a consistency of 0.25 %

and mixed with a mixer for 50 s before the analysis in the STFI Fibermaster. In order to show the effect of hornification on fiber bendability and fiber kinks, some pulp from the unrefined and unheated reference of the second batch was manually shredded into small pulp flakes and then dried at room temperature for some days as well as dried at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in the oven overnight. These pulps were then gently disintegrated and prepared for the analysis in the STFI Fibermaster.

### 2.6 Fiber crystallinity and average pore size

Never-dried samples from the second batch were fitted into 4 mm oven dry zirconium oxide MAS rotors for subsequent  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR analysis. All spectra were acquired on a Bruker Avance DPX300 NMR spectrometer, operating at 75.46 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR resonance frequency. The spectrometer was equipped with a 4 mm  $^1\text{H}/\text{BB}$  CP-MAS probe, the sample spinning speed was 4 kHz, and  $^1\text{H}$  decoupling was afforded by the SPINAL-64 pulse sequence (Fung et al. 2007). NMR measurements were performed at room temperature ( $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and involved the following acquisition parameters: acquisition time 30 ms, cross-polarization (CP) contact time 1 ms, repetition interval 2 s, 2,048 accumulations. Chemical shifts were referenced to  $\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ ppm}$  [Tetramethylsilane (TMS)] using adamantane as external reference. All acquired FIDs were Fourier transformed without apodization. Zero- and first-order phase correction and linear baseline correction yielded the final spectra.

Cellulose  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra were analyzed by line-shape deconvolution of the AGU-C4 signal region. All line-shape analyses were performed with the Solver tool in Microsoft Excel<sup>TM</sup>. Line-fitting of the AGU-C4 resonance was afforded according to Larsson et al. (1997) with a modification as introduced by Zuckerstaetter et al. (2009).

### 2.7 Fiber surface charge

The charge of unbleached kraft pulp fibers from the second batch was characterized using polyelectrolyte titration according to a procedure from Winter et al. (1985) which was later optimized by Horvath (2003). In principal the charges were characterized by the absorbed amount of a non penetrating stiff and highly charged cationic polydiallyldimethylammonium chloride (pDADMAC) with well known charge density and molecular mass onto the fiber under certain conditions (Horvath 2003) that one cationic charge accounts for a charged group on the fiber surface. The absorbed amount of pDADMAC was indirectly calculated from the titration of the unabsorbed polymer with potassium polyvinyl sulphate.

Since the fiber charges and the conformation of the polymer in solution are sensitive to pH and conductivity, the titration was carried out at neutral pH by converting the pulp to its sodium form. In order to remove multivalent ions and to fully protonate the weak acidic groups, firstly roughly 10–20 g oven dry mass of wet pulp was brought into its hydrogen form by diluting the pulp with deionized water to a consistency below 1 %. The suspension was then adjusted with hydrochloric acid to pH 2. The liquid was allowed to stand for 30 min before the fibers were filtered off again. The pulp was then washed with deionized water several times until the conductivity of the filtrate was below  $5 \mu\text{s cm}^{-1}$ . Secondly, the pulp was transferred into its corresponding sodium form. The pulp was diluted with 0.001 m  $\text{NaHCO}_3$  and deionized water to a consistency below 1 %. The pH was then adjusted with NaOH to pH 9 and the suspension was again allowed to stand for 30 min. The pulp was then washed with deionized water several times until the filtrate reached conductivity below  $5 \mu\text{s cm}^{-1}$ . From the washed pulp, two measurements with roughly 1 g oven dry mass each were performed according to the procedure described by Horvath (2003).

### 3 Results and discussion

Some effects of the heat treatment on bleached and unbleached kraft- and sulfite-pulp with regard to fiber swelling and fiber beatability were reported earlier by Stockman and Teder (1963) and Welf et al. (2005). The effects of temperature on never-dried unbleached kraft pulp have been studied for the first time only recently (Leitner et al. 2013), where a hypothesis was put forward that the remarkable drop in tensile strength is related to a significant increase in fiber curl and a significant decrease in fiber bendability.

One specific aim of the present study was to investigate the cause and the effect of fiber damage on the increase in fiber curl and fiber kinks in the heat treatment and on the tensile properties, respectively. Another aim of this study was to verify the effect of the heat treatment on the fiber crystallinity and its consequences for the fiber bendability. In a recent study by Tschirner et al. (2007) it was concluded that the increase in fiber crystallinity negatively influences the fiber bendability and hence negatively affects the tensile sheet properties. The third aim of this study was to verify the effect of the heat treatment on the leaching of lignin and hemicelluloses from the fiber surface.

#### 3.1 Effects on tensile properties

Figure 1 summarizes the effects on tensile strength of the restrained dried sheets (Fig. 1a) as well as on tensile stretch

of freely shrunken lab sheets (Fig. 1b) when PFI-beaten kraft pulp from laboratory cooks of spruce, pine and industrially cooked spruce and pine pulp were subjected to heat treatments at 80, 100 and 120 °C in a sealed lab vessel. As evident from Fig. 1a, the tensile strength deteriorated significantly with increasing temperature in comparison to sheets obtained from pulps that were not heated at all. The tensile strength of unheated lab refined kraft pulp was higher than  $85 \text{ Nm g}^{-1}$  except for the industrially cooked pulp. However, the tensile properties were lowered by roughly 40 % when the pulp was treated for 1 h at 120 °C in the sealed lab vessel.

All pulps showed a slightly higher tensile stretch after the heat treatment at 80 °C when compared to the unheated reference (Fig. 1b). The tensile stretch of the lab cooked spruce pulp and the industrially cooked pulp with the major part of the pulp being from spruce was not affected by the increasing temperature in the heat treatment. However, the pulp from pine responded positively to the heat treatment. The stretch of the unheated reference increased by 1.5 % from 6.3 to 7.8 % at 120 °C.

Since the used industrially cooked pulp as well as the pine and spruce wood chips were exactly from the same source and the pulp was treated as described previously (Leitner et al. 2013) except for the PFI beating, a direct evaluation of the effect of beating on the deterioration of tensile strength properties of pulp subjected to the heat treatment was possible. The tensile strength of unbeaten unheated spruce and pine kraft pulp of ca.  $60 \text{ Nm g}^{-1}$  decreased linearly with increasing temperature. In some cases, the tensile strength had dropped below  $45 \text{ Nm g}^{-1}$  at 120 °C corresponding to a decrease by ca. 25 %. In contrast, the tensile stretch of freely shrunken sheets from unbeaten kraft was not affected by the heat treatment (Fig. 1b).

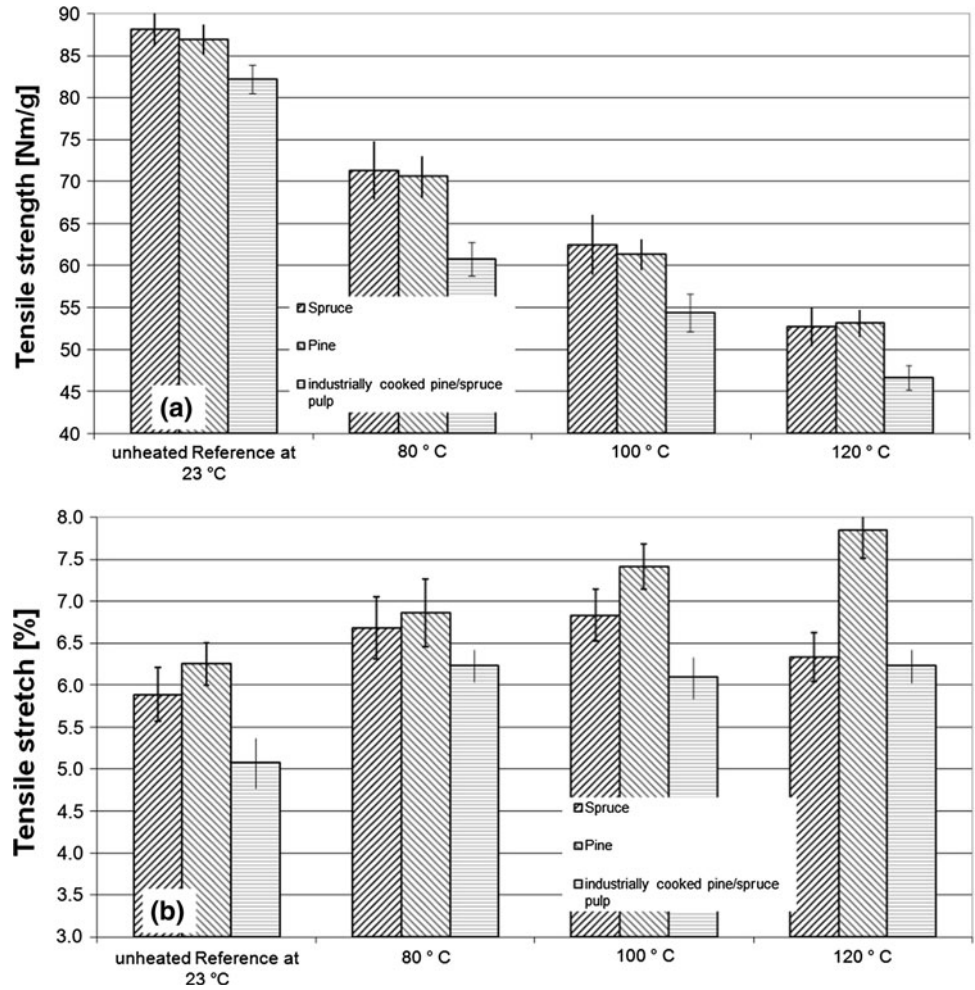
In the light of the present findings (Fig. 1) however, it was concluded that the internal cell wall delamination and external fibrillation of kraft pulp refined in the PFI mill nearly doubled the drop in tensile strength with increasing temperature. The effects of the reversed latency, fiber bendability and fiber surface properties will be discussed in the following sections.

#### 3.2 Reversed latency

The effect of the consistency on the increase in fiber curl upon heat treatment will be discussed with respect to the pulp properties of flash- and sheet dried pulp. In Figs. 2 and 3 the effects of heat treatment on the fiber deformations where the pulp slurry at 5 % consistency was treated in the sealed lab reactor are shown and compared to an unheated reference. Figure 4 summarizes the number of kinks of pulp that was heat treated at a consistency of roughly

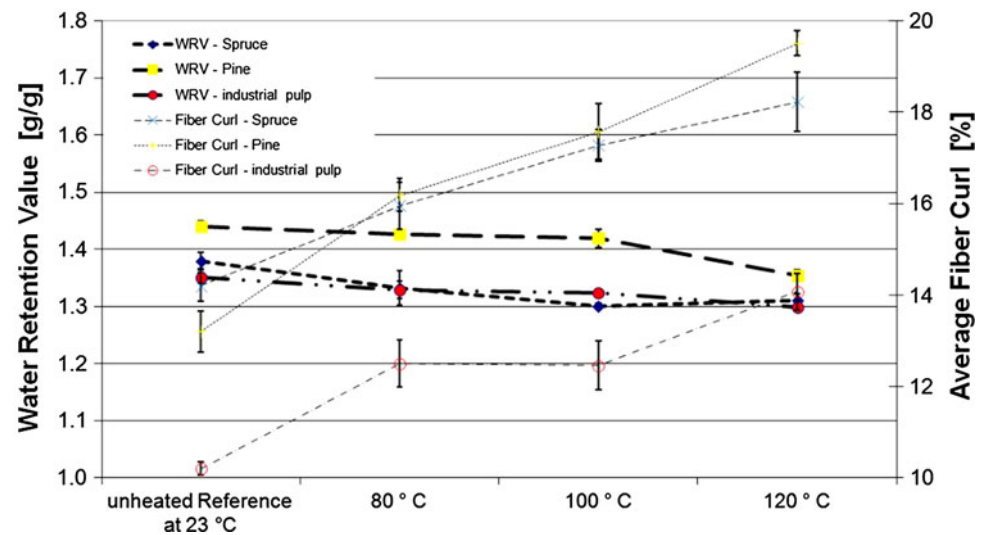
**Fig. 1** Effects of boiling unbleached never-dried refined kraft pulp from the first batch in a sealed lab vessel at 80, 100 and 120 °C on the tensile strength of restrained dried sheets (a) and on the tensile stretch of freely shrunken sheets (b)

**Abb. 1** Einflüsse der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem gemahlenem Kraftzellstoff in einem geschlossenen Behältnis auf 80, 100 und 120 °C auf (a) die Zugfestigkeit von eingespannt getrockneten Laborblättern und (b) die Dehnung von freigeschrumpften Laborblättern



**Fig. 2** Effects of boiling unbleached never-dried refined kraft pulp from the first batch in a sealed lab vessel at 80, 100 and 120 °C on the average fiber curl and the water retention value

**Abb. 2** Einflüsse der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem gemahlenem Kraftzellstoff in einem geschlossenen Behältnis auf 80, 100 und 120 °C auf das Wasserrückhaltevermögen und die Faserkräuselung



0.2 %. As shown in Fig. 2, the fiber curl of both refined pulp from pine and spruce was increased from around 14 % of the unheated reference to 18–19 % at 120 °C. The number of kinks was significantly increased when refined pulp from the second batch was heat treated (Fig. 3).

Although a similar trend was found earlier for unrefined lab cooked pulp (Leitner et al. 2013), the values for the fiber curl at a given temperature were 2 % lower than those for refined pulp. The fiber curl of the industrially cooked mixed softwood pulp differed significantly from the

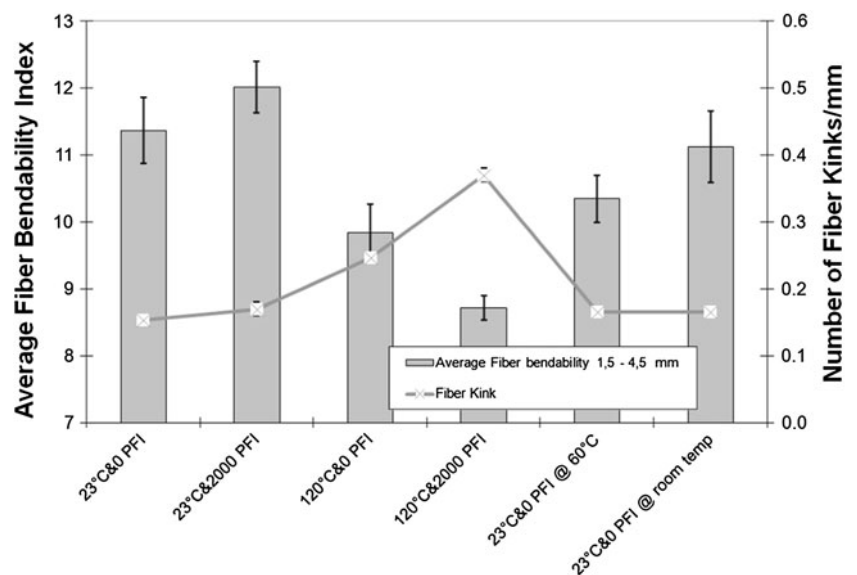
laboratory cooked pulp. The average fiber curl was increased from 10 % of the unheated reference to 14 % at 120 °C. The plateau at 80 and 100 °C was most unexpected and no evidence was found that could explain such a behaviour. The on average lower values for the industrially cooked pulp were unexpected since, for example, medium consistency pumps would introduce a significant amount of fiber deformation in the pulp (Ellis et al. 1997). However, Seth (2006) showed that the fiber curl can vary significantly between different positions along the bleaching line and highly depend on the unit operations.

Figure 3 shows the effect of the heat treatment of refined and unrefined pulp from the second batch on the number of fiber kinks per mm. A significantly increased number of kinks was observed when unrefined pulp was heat treated at 120 °C and the number nearly doubled when refined

pulp was boiled in the sealed lab reactor. The drying of the pulp pad at room temperature and at 60 °C did not result in an increased number of fiber kinks. A remarkable phenomenon is exhibited in Fig. 4 where pulp from the third batch was diluted with deionized water to a consistency of 0.2 % before the heat treatment. The pulp fibers did not show an increased number of kinks after the refining and the heat treatment. Thus the theory by Welf et al. (2005) where similarities between drying and heat treatment were hypothesized was discarded. It is important to note that the PFI refined and unrefined pulp of the third batch was set with hydrochloric acid to pH 2 for 30 min before the heat treatment. In a yet unpublished work, a significant decrease in the intrinsic viscosity was found for such a pulp. The consequences of such treatments are discussed later in the report.

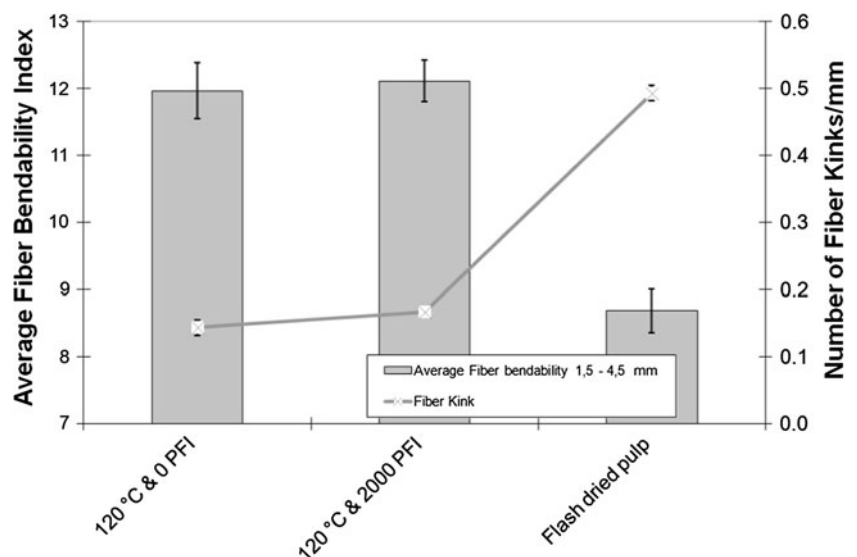
**Fig. 3** Comparison of boiling of unbleached never-dried refined and unrefined kraft pulp from the second batch in a sealed lab vessel at 120 °C and drying of a pulp pad at two temperatures on the average fiber bendability index and the number of kinks

**Abb. 3** Vergleich der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem gemahlenem und ungemahlenem Kraftzellstoff eines zweiten Versuchsansatzes auf 120 °C mit anschließender Trocknung bei 2 verschiedenen Temperaturen. Einfluss auf die Faserflexibilität und Anzahl der Faserknicke



**Fig. 4** Comparison of boiling of unbleached never-dried refined and unrefined kraft pulp from the third batch in a sealed lab vessel at 120 °C at a significantly lower consistency with reslushed flash dried kraft pulp on the average fiber bendability index and the average number of kinks

**Abb. 4** Vergleich der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem gemahlenem und ungemahlenem Kraftzellstoff eines dritten Versuchsansatzes auf 120 °C bei einer signifikant geringeren Konsistenz. Einfluss auf die Faserflexibilität und Anzahl der Faserknicke



The effects of the curl creation, latency removal and curl setting of mechanical pulps on the average fiber curl was intensively studied for mechanical pulps in the 1980s (Mohlin 1980; Harris and Karnis 1986; Page et al. 1984; Lunan et al. 1986; Htun et al. 1988) and in the early 1990s (Karnis 1993) whereas little information was published related to chemical pulps (Sjöberg and Höglund 2005; Leonhardt 2003) and thus this topic deserves a more intense discussion with respect to the results found in the present study.

Page et al. (1984) summarized the effects of the curl creation, curl removal (i.e. the latency treatment) and curl setting of mechanical pulps. The curl of mechanical pulp is created by the flow of the hemicelluloses–lignin matrix at their glass-transition temperature (Htun et al. 1988) under the curling stresses during kneading. The substantial elastic crystalline fibrils tend to resist the curling stresses. The stresses in the fiber were stored upon disintegration at low consistency in cold water and released again upon the hot latency treatment where the hemicelluloses–lignin matrix starts to flow again. If the mechanically refined fibers were not diluted to low consistency but heat treated at 150 °C under saturated steam for 1 h, the fibers would stay curled even upon hot disintegration. Page et al. (1984) explained the curl setting by the stress relaxation of the cellulose fibrils of pulp in the nodular form. For curled high- and low-yield chemical pulp, the straightening upon disintegration is severely influenced by the nature of the matrix polymers and the crystallinity of cellulose fibrils. For high-yield chemical pulps, Page et al. (1984) hypothesized that the hemicelluloses–lignin matrix is weakened by the pulping and thus cannot withstand the straightening stresses of the cellulose fibrils upon dilution. For low-yield chemical pulps, the straightening stresses in curled kraft pulp fibers just above the glass transition temperature of the matrix polymers are much smaller due to the conversion of paracrystalline domains to amorphous regions in the fibrils during chemical pulping. Thus, low-yield chemical pulp is insensitive to hot or cold disintegration due to the lack of forces that tend to straighten the fiber to its original shape. Leonhardt (2003) and Sjöberg and Höglund (2005) investigated the curling of moist kraft pulp well above the glass transition temperature of the hemicelluloses–lignin matrix. Both found that the kneading of kraft pulp in a pressurized equipment above 140 °C resulted in a significantly increased fiber curl, which was not removed by a conventional hot atmospheric latency treatment (Leonhardt 2003) or required more low consistency refining compared to an atmospherically curled pulp (Sjöberg and Höglund 2005). Leonhardt (2003) attributed the effects to the onset of cellulose plasticization.

Seth and Bennington (1995) summarized the effects of pulping and bleaching of commercial wood pulp in two

industrial chemical pulp mills on the average fiber curl. The increase in fiber was attributed to medium consistency pumping or similar equipments where high shear and compressive forces act on the fiber. However, Leitner et al. (2013) showed that the fiber curl of unbleached unrefined SWK pulp was also significantly increased when laboratory cooked kraft pulp from spruce was heat treated at temperatures between 80°C and 120 °C in a sealed lab reactor and thus no significant forces were acting on the fiber.

Possible causes for the increased fiber curl of refined heat treated kraft pulp (Figs. 2, 3) will be discussed with respect to (a) the fiber softening of the hemicelluloses–lignin matrix as well as the structural changes upon the heat treatment and (b) the local damages introduced by the slight refining in the PFI mill.

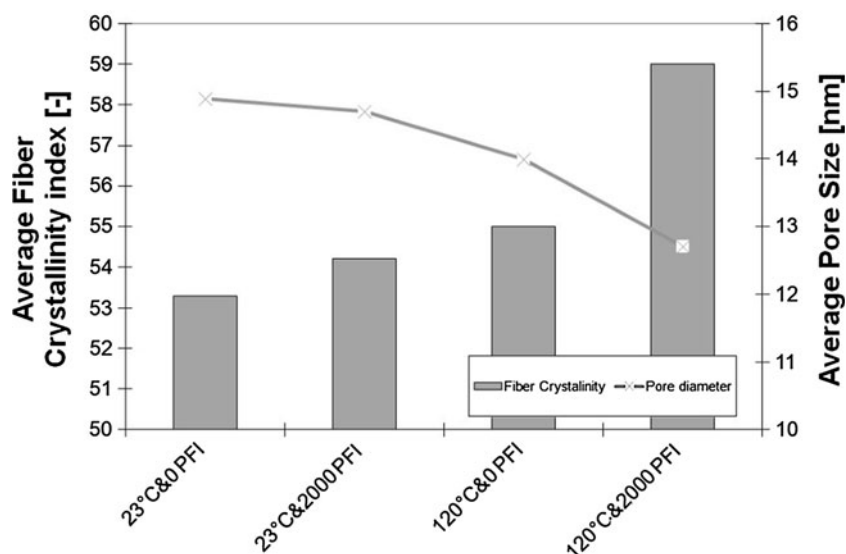
One possibility to explain the reversed latency is that the structural changes of the cellulose fibrils in the different layers and the softened hemicelluloses–lignin matrix in the fiber wall resulted in an increase of fiber curl.

For delignified dry pulp, xylan is promoting the softening where as glucomannan behaves more like the rigid cellulose (Salmen and Olsson 1998). Back and Salmen (1982) showed that native lignin at fairly low moisture content softens at about 115 °C and differs in the various cell wall layers (Östberg et al. 1990). The glass transition temperature of chemically modified wet lignin was significantly lower for NSSC pulp at 90 °C (Back and Salmen 1982) and negligible in alkaline pulping since alkali swells the lignin (Lindström 1979). Thus the lignin–hemicellulose-matrix of the heat treated kraft pulp was regarded as fully softened and the increase in fiber curl was related to structural changes of the cellulose in the fiber wall. Figure 5 shows that the heat treatment and the leaching of hemicelluloses from the fiber wall resulted in increased fiber crystallinity. This effect is also known from conventional kraft pulping up to a yield of 47 % (Evans et al. 1995; Hult et al. 2000a), where the crystallinity increases in the early stages of pulping by the strong removal of hemicelluloses and also in the later stages of pulping by the preferential removal of less ordered cellulose. In a recent study by Wan et al. (2010), the increase in cellulose crystallinity was confirmed for the progressive selective removal of hemicelluloses with caustic soda from unbleached eucalyptus pulp (yield ~45 %) at room temperature. A lower amount of hemicelluloses and increased average fiber crystallinity was also found for the heat treated unrefined softwood kraft pulps in a previous study (Leitner et al. 2013).

It was recently reported that the size of fibril aggregates is also affected by the removal of hemicelluloses from the fiber wall. By means of <sup>13</sup>C CP-MAS NMR, Hult et al. (2000b) exhibited an increase in the size of fibril aggregates at high yields (i.e. around 77 %) in the beginning of

**Fig. 5** Effects of boiling of unbleached never-dried refined and unrefined kraft pulp from the second batch in a sealed lab vessel at 120 °C on the average fiber crystallinity index and the average pore radius

**Abb. 5** Vergleich der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem gemahlenem und ungemahlenem Kraftzellstoff eines zweiten Versuchsansatzes auf 120 °C. Einfluss auf die Faserkristallinität und den Porenradius



gentle laboratory softwood kraft pulping, which remained nearly unchanged down to a yield of 55 %. Hult et al. (2000b) also performed three laboratory kraft cooks to yields between 44 and 54 % where hemicelluloses were selectively removed at a fairly low lignin content of ~2.5–4 %. They showed a positive influence of the hemicelluloses removal on the increase in fibril aggregate dimension. This effect was also recently confirmed by Wan et al. (2010) for leaching of hemicelluloses from unbleached eucalyptus kraft pulp at a yield of 45 %.

The hypothesis of this study, that the removal of less ordered substances such as hemicelluloses or amorphous cellulose results in the formation of larger fibril aggregates which is then promoting the increase in fiber curl is supported by yet unpublished results when bleached never-dried kraft pulp was heat treated in a sealed lab reactor at 120 °C, where a significantly increased fiber curl was observed. The increase in fiber curl was, as also proven for the unbleached kraft pulp, nearly doubled when PFI-refined kraft pulp was heat treated.

De Souza et al. (2002) showed, that alkaline oxygen delignification of fully bleached softwood kraft pulps at 95 °C and variable times leads to an initial increase in crystallinity (i.e. removal of amorphous cellulose), then to a sudden drop of the crystallinity (i.e. chain scission by oxygen or related radicals) and a further increase in crystallinity by the removal of low ordered substances. The hypothesis here is also supported by Halonen (2012), who has recently proven by means of CP/MAS <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, that an increase in crystallinity and an increase in the fibril aggregate width of various chemical pulps (e.g. TCF bleached softwood kraft pulp, sulfite dissolving pulp, etc.) is accomplished when a PFI-refined moist paper web is pressed at 170 °C and various pressures ranging between 2 and 45 MPa for 20 min. It was

postulated that the re-aggregation of the thermally mobile fibrils appears to be specific not only to the temperature but also to the externally applied pressure (Halonen 2012).

A remarkable effect is shown in Fig. 4 when refined and unrefined pulp from the third batch was heat treated at 120 °C in the lab reactor. The number of fiber kinks did not change for unrefined and refined pulp at the heat treatment at a consistency of 0.2 %. Since the pulp was adjusted with the buffer to pH 8.5 before it was diluted to 0.2 % with tap water, it was concluded that no hemicelluloses had been leached from the fiber wall at pH 7 and hence no fiber kinks developed.

Another possible explanation for the increased fiber curl of the heat treated softwood kraft pulp is that the PFI refining caused a local damage of the fiber wall and thus negatively influenced the integrity of the outer cell wall layers. As described elsewhere (Gullichsen and Fogelholm 1999), a wooden fiber is built of several concentric layers; the middle lamellae, the primary wall, the secondary walls S1, S2 and S3 as well as the warty layer. The several layers contain different amounts of lignin, hemicelluloses and crystalline and amorphous cellulose (Gullichsen and Fogelholm 1999). The chemical nature of the different cell wall layers of kraft pulp fiber surfaces was characterized by chemical (Bachner et al. 1993; Freese et al. 2006) and mechanical peeling (Dahlman et al. 2003). Both research groups around Bachner and Dahlman showed that there is a significantly higher amount of xylan and glucomannan on the outer fiber surfaces compared to the inner bulk fiber. Liitiä et al. (2001) also confirmed a higher amount of hemicelluloses, mainly xylan and glucomannan, on the fiber surface. They also found that, as indicated by <sup>13</sup>C CP-MAS NMR, the cellulose crystallinity increased towards the inner parts of the fiber. Bachner et al. (1993) postulated that the higher amount of hemicelluloses on the fiber surface



resulted from the precipitation of previously dissolved xylan at the end of the kraft cook, where the hemicelluloses fill the cavities between the cellulose microfibrils. As shown in a previous study (Leitner et al. 2013) the heat treatment partly removes the lignin rich middle lamellae and also precipitated hemicelluloses of the primary wall. Figure 6 summarizes the relative amount of the residual hemicelluloses of unrefined and refined laboratory and industrially cooked kraft pulp fibers which were analyzed previously (Leitner et al. 2013; Leitner 2010). Roughly 3–4 % of the attached hemicelluloses were leached at 120 °C from the laboratory cooked pine pulp as well as from the industrially cooked pulp from a mixture of spruce and pine. Laboratory cooked spruce kraft pulp did not show a significant trend in the leaching of hemicelluloses. However the slight beating of industrially cooked pulp in a PFI mill with succeeding heat treatment at 120 °C results in a significantly lower amount of hemicelluloses in the pulp (Fig. 6). However, the laboratory procedure did not allow for accurate determination of the yield that was reached by the heat treatment. A higher accessibility of other local fiber defects such as dislocation was also found by Hartler (1995) in operations such as pulp washing, bleaching or enzymatic treatment. Thus it was anticipated that the leaching of cell wall substances is also very likely to happen in the region where parts of the fiber wall were removed by the PFI-refining. As shown in Fig. 3 the increase in fiber curl was driven by the significant increased number of fiber kinks of the PFI refined and heat treated pulp. Representative SEM images (Fig. 7) of roughly 50 fibers showed that the fiber was kinked in the

region where the fiber was damaged by the PFI refining. Since the lignin–hemicelluloses-matrix was considered fully softened at 120 °C, it was hypothesized that the partly removal of the primary wall or the S1 caused the fiber to bend during the heat treatment or improved the leaching of hemicelluloses at the location of the fiber damage (Fig. 6). The kink was then “frozen” as the pulp was stored in a fridge after the heat treatment and was also persistent after disintegration of pulp with cold water prior to the sheet making.

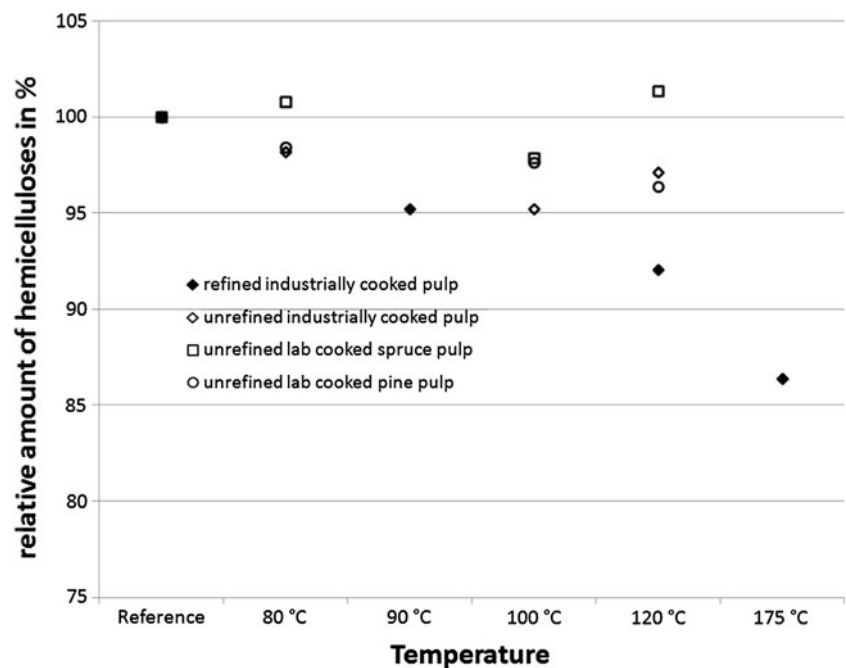
It remains yet unclear if the increase in fiber curl in the heat treatment is caused by changes in the fibril structure or rather local fiber damage. In case of the first hypothesis, it was expected that the change in the fibril structure would result in a more curved and less kinked fiber shape. Since fiber analyzers as for example Metso’s Fiberlab which was also used in this study just show the increase in the average fiber curl, which includes bents and kinks in the fiber, it is hard to judge which one of the hypothesis is more relevant. Further analysis would require a new image algorithm which evaluates the fiber curvature in the segments between the fiber kinks.

### 3.3 Fiber bendability

According to the preceding study by Leitner et al. (2013), in which an increase in fiber crystallinity was found for heat treated pulp, a given part of the significantly decreased tensile strength was attributed to the decreased fiber bendability. The result of the fiber flexibility measurement with pulp from the second batch using Lorentzen &

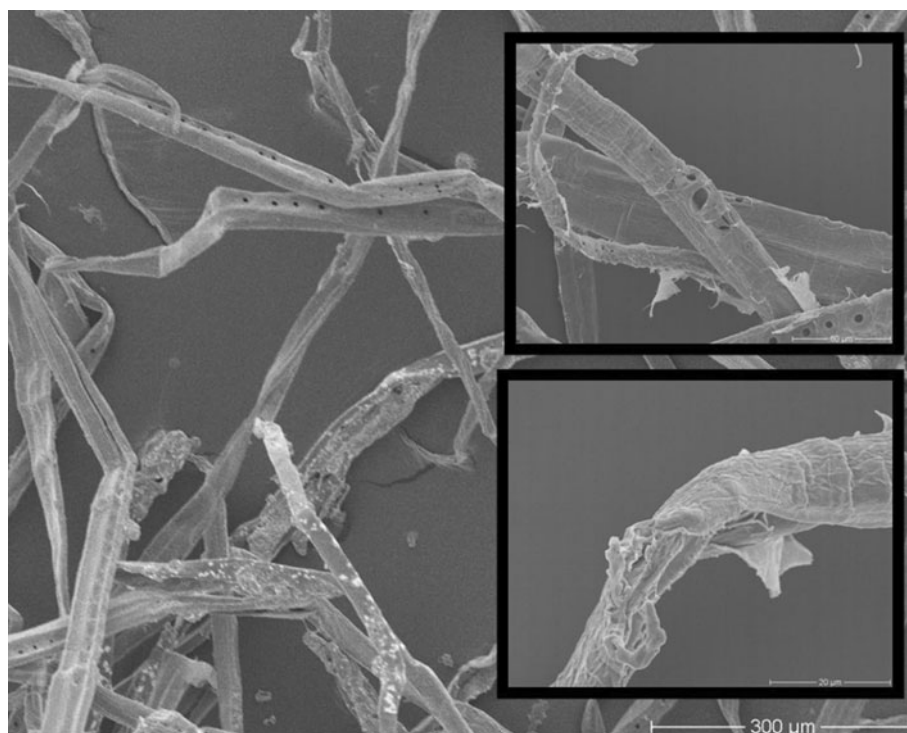
**Fig. 6** Relative amount of residual hemicelluloses compared to the untreated reference in each individual trial in the kraft pulp after the heat treatment at various temperatures

**Abb. 6** Laugen von Hemizellulosen aus gemahlenem und ungemahlenem temperaturbehandeltem Kraftzellstoff



**Fig. 7** Representative SEM images of refined and boiled industrially cooked mixed spruce and pine kraft pulp from the second batch. A severe cell wall delamination was often observed in the vicinity of fiber kinks and ray cell pits

**Abb. 7** Repräsentative REM Aufnahmen von gemahlenem und temperaturbehandeltem Kraftzellstoff des zweiten Versuchsansatzes. Gravierende Delaminationen der Zellwände waren oft in der Nähe von Faserknicken und der Tüpfel zu beobachten



Wettre's Fibermaster is shown in Fig. 3. The average bendability of fibers between 1.5 and 4.5 mm length was calculated from the average curl at two different flow speeds in a flow cell and is plotted for differently refined and heat treated pulps as well as for unrefined pulp which was dried at two different temperatures. The average fiber bendability most likely varies quite drastically between the fibers of a given stock and also changes, due to the presence of fiber damages such as fiber kinks and fiber microcompressions. As hypothesized in the preceding study (Leitner et al. 2013), the bendability decreased significantly when unrefined kraft pulp was treated in a sealed lab reactor. A further significant decrease was observed for the refined and subsequently heat treated kraft pulp (Fig. 3). The effects of the heat treatment were greater than the effect of drying of moist pulp pads at room temperature and 60 °C in an oven. Results from the third batch, where unrefined and refined kraft pulp was heat treated at a significantly lower consistency (i.e. 0.2 % dry content) and under acidic conditions compared to pulp from the second batch (i.e. 5 % dry content and slightly alkaline conditions), showed a totally different effect (Fig. 4). The results from the third batch were compared to reslushed commercial flash dried kraft pulp, where significantly decreased fiber bendability and a high amount of fiber deformations such as fiber kinks were expected.

If the fiber is considered as an elastic beam, its bendability is influenced by the moment of inertia and the modulus of elasticity. The moment of inertia is influenced by the wood species and its growing conditions (Pavalainen

1993), by the drying (Forsström et al. 2005), by the removal or weakening of the outer fiber surface during refining (Pavalainen 1993) and most likely also by the degree of fiber collapse, the amount of fiber deformations such as kinks or microcompressions and probably also by the fiber swelling (Pavalainen 1993). The modulus of elasticity is affected by the removal of cell wall substances from fibers during cooking and bleaching as it influences the pore structure and the swelling (Andreasson et al. 2003), the size of the fibrils (Wan et al. 2010; Bardage et al. 2004) and the crystallinity of pulp (Wan et al. 2010). Forsström et al. (2005) have shown an increase in wet fiber flexibility with increasing the yield with a maximum slope at the lower yields. Pavalainen (1993) has shown an increase in fiber bendability with bleaching and also concluded that the fiber is stiffer at a smaller fibril size, at a lower microfibril angle in the S2 fiber wall and at higher fiber crystallinity. The direct influence of the intrinsic viscosity of pulp on the flexibility of fibers is difficult to evaluate. The degree of polymerization of celluloses is changed in the pulping and bleaching where also lignin and hemicelluloses are removed and thus alter the size of fibrils and the degree of crystallinity which also affect the fiber flexibility.

In the present study, a significant drop in fiber bendability of the heat treated pulp from the second batch was found to not be influenced by the increase in fiber kink (Fig. 3). Despite a significantly increased number of fiber kinks, the fiber bendability decreased considerably when the pulp was heat treated. The swelling of refined pulp

from the first batch was slightly lower after the leaching of cell wall substances, however no abrupt changes were observed (Fig. 2). It seemed that the ultrastructural cell wall properties have changed during the hot extraction process. The ready decrease in the average pore size when removing fiber wall substances, which is in agreement with Wan et al. (2010) and the abrupt increase in fiber crystallinity (Fig. 5) have caused the significantly lower fiber bendability index of the heat treated pulp. Roffael and Schaller (1971) have shown that the increase in fiber crystallinity with increasing temperature depends on the swelling of pulp. Stockman and Teder (1963) have found an indirect increase in fiber brittleness for heat treated pulp. This was indicated by an unacceptable freeness after refining. The merge of smaller fibrils of the refined swollen pulp at higher temperatures to larger aggregates, which is in agreement with Wan et al. (2010), has somewhat counteracted the effects of the crystallinity on the fiber bendability.

However, the fact that the fiber bendability of heat treated pulp at significantly lower consistency (Fig. 4) was at the same level as the unheated reference from the second batch (Fig. 3) was remarkable. Unfortunately, no analysis of the fiber ultrastructural properties was available at this point. From Fig. 4 it was concluded, that the heat treatment of pulp at 0.2 w/w consistency is not comparable to flash drying, where single fibers or at least fiber bundles are dried in hot air. A similar conclusion was drawn when pulp pads of unrefined unheated kraft pulp were dried at room temperature and at 60 °C in the oven (Fig. 3). When pulp from the second batch, which was treated at 5 w/w consistency in the lab reactor, was diluted to a consistency below 0.2 % a nodular appearance similar to kraft pulp that has been refined under shear and compression forces in an atmospheric high consistency refiner was observed. The removal of hemicelluloses at alkaline conditions in the heat

treatment seems to play a more important role on the fiber bendability, the creation of fiber kinks and most likely also on ultrastructural fiber properties than the consistency in the heat treatment. However, as already mentioned before, no clear conclusions can be drawn at this point.

### 3.4 Fiber surface properties

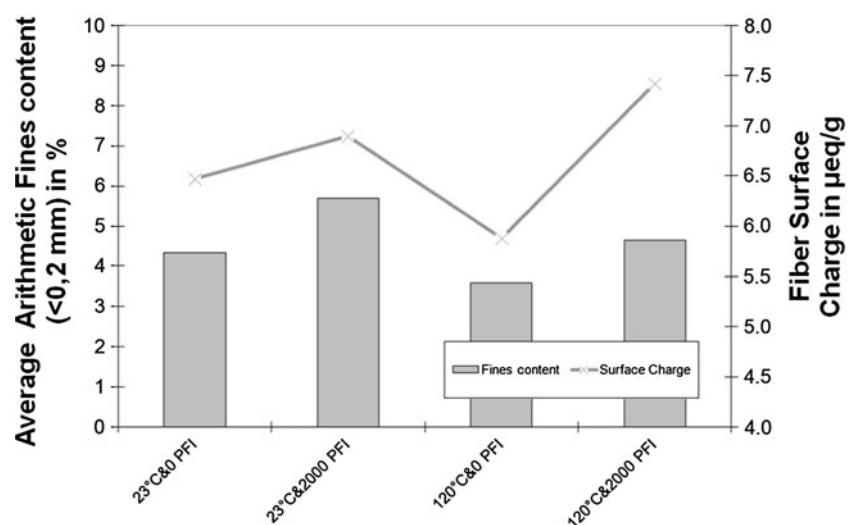
Images from the scanning electron microscopy, the poly-electrolyte titration of the fiber surface according to Horvath (2003) and the average pore size from the nuclear magnet resonance spectroscopy (Andreasson et al. 2003) were used to examine the effects of the heat treatment of refined and unrefined industrially cooked kraft pulp from the second batch.

Figure 8 summarizes the effects of the heat treatment on the fiber surface charge whereas in Fig. 7 some representative heat treated refined kraft pulp fibers were shown.

In Fig. 5 the drop in the fiber wall porosity of the refined and heat treated pulp is shown. As also evident from Fig. 8, the surface charge of the unrefined pulp decreased from 6.47  $\mu\text{eq g}^{-1}$  of the unheated kraft pulp to 5.88  $\mu\text{eq g}^{-1}$  of the heat treated pulp. The refining of the unheated reference pulp resulted in a significantly increased amount of fines and in a slight increase in surface charge by 0.5  $\mu\text{eq g}^{-1}$ . The significantly increased surface charge of the heat treated refined pulp was not anticipated. According to Bachner et al. (1993) it was reasonable to believe that the re-adsorbed hemicelluloses on the fiber surface in the industrial cook would be leached off in the heat treatment (Fig. 6) and thus strongly influence the surface charge. As opposed to the reference pulp the heat treatment requires an additional washing step and it was found that the amount of fines could be a possible cause for the significant increase in the surface charge of the heat treated refined kraft pulp to ca. 7.4  $\mu\text{eq g}^{-1}$  (Fig. 8). Unfortunately there is no

**Fig. 8** Comparison of boiling of unbleached never-dried refined and unrefined kraft pulp from the second batch in a sealed lab vessel at 120 °C on the amount of fines and the fiber surface charge

**Abb. 8** Vergleich der Temperaturbehandlung von ungetrocknetem gemahlenem und ungemahlenem Kraftzellstoff eines zweiten Versuchsansatzes auf 120 °C. Einfluss auf den Feinstoffgehalt und die Faserladung



additional information related to the yield that could support this theory. Thus the effects of leaching of hemicelluloses from the pulp and its effects on the surface charge will be discussed with respect to available literature later in this section.

The surface properties of pulp depend, among others, on the degree of refining (Banavath et al. 2011; Lyytikäinen et al. 2011), the pulp yield (Forsström et al. 2005; Andreasson et al. 2003), the chemical composition and the amount of fiber and fines materials (Liimatainen et al. 2009; Kangas and Kleen 2004; Sundberg et al. 2003) and the nanoporosity of pulp (Hubbe et al. 2007). The more and the smaller the fines, for example generated during the fibrillation of chemical pulp in a refiner, and the higher the amount of weak acidic groups in the pulp the greater will be the surface charge. As refining opens up the fiber surface, Banavath et al. (2011) have found individual linear relationships between the specific surface area of pulp and the surface charge of various pulps. In their study, the surface charge of bleached softwood kraft pulp refined at 2000 revolutions in the PFI mill increased by roughly  $1.5 \mu\text{eq g}^{-1}$  compared to the unrefined pulp. The higher increase in surface charge of bleached kraft pulp compared to the unbleached kraft pulp from the present study is also explained by the presence of the matrix polymer lignin resulting in a higher integrity of the fibrils. However, in the study by Banavath et al. (2011), the total charge remained unchanged independent of the degree of refining. Lyytikäinen et al. (2011) have recently investigated the effects of valley beating and leaching of hemicelluloses on the surface- and total charge from fines-free and fines-containing bleached birch pulp. The fines had a higher amount of polysaccharides and a higher surface- and total charge compared to the fines-free pulp. However upon leaching of hemicelluloses, the charge properties of the fines fraction were more efficiently reduced than those of the fiber fraction.

In the present study, the drop in the surface charge of the unrefined heat treated kraft pulp compared to its unheated reference was most likely due to the unintended removal of fines after the heat treatment (Fig. 8). However, the cause for the significantly higher surface charge of the refined and heat treated pulp remains unclear. According to Lyytikäinen et al. (2011) the surface charge at a given amount of fines material must be significantly lower after the removal of hemicelluloses in the heat treatment. Furthermore, the adsorption of the polyelectrolyte in the charge measurement is influenced by the fiber porosity (Hubbe et al. 2007). A more porous material has a higher specific surface and hence absorbs more polyelectrolyte. However, a strong decrease in the average pore size was found for the refined and heat treated pulp (Fig. 5).

## 4 Conclusion

Unbleached PFI refined kraft pulp treated under atmospheric and pressurized conditions showed a significant reduction in tensile strength which was explained by the increased single fiber stiffness, the fiber surface charge and the increase in fiber curl. The drop in tensile properties of refined kraft pulp from lab cooked spruce, pine and an industrially cooked kraft pulp was more pronounced compared to the unrefined heat treated kraft pulp from a previous study (Leitner et al. 2013).

As hypothesized in previous studies (Stockman and Teder 1963; Leitner et al. 2013) the heat treatment at 120 °C decreased the average fiber bendability considerably and thus negatively affected the tensile properties. The relative decrease in fiber bendability was most pronounced when slightly PFI-refined pulp was heat treated. It was shown that the increase in fiber stiffness was not influenced by the increased number of fiber kinks and it was concluded that the fiber stiffness increased due to structural changes in the fiber wall. The pore size decreased and the crystallinity of the refined heat treated samples from the second batch increased significantly. It was remarkable, that the heat treated pulp at 5 % consistency from the second batch showed a nodular structure when the pulp was diluted after the treatment to a consistency of below 0.2 %. Since the pulp heat treated at 0.2 % from the third batch did not show a nodular structure, it was concluded that the consistency played a yet unclear role for the fiber bendability.

The surface charge increased slightly upon PFI refining of unheated kraft pulp as expected to do so (Banavath et al. 2011). In a recent study by Hubbe et al. (2007) it was concluded that an increased nanoporosity of the fiber wall has a positive influence on the adsorption of polyelectrolytes. Since a decrease in nanoporosity with increasing temperature in the heat treatment was shown in the present study, the amount of fines was found to have a larger influence on the surface charge of the whole pulp. The significantly increased surface charge of the refined and heat treated pulp from the second batch was probably due to an error in the lab work.

The curl of refined and unrefined kraft fibers increased significantly with increasing temperature. Two hypothesis were discussed where (a) the removal of hemicelluloses from the fiber bulk and the re-aggregation of the fibrillar cell wall structure and (b) the local damage of the fiber surface and the presence of the fully softened hemicelluloses–lignin–matrix caused the fiber to bend and kink. The first hypothesis related to the structural change of the micro- and macro-fibrillar structure in the heat treatment is supported by yet unpublished data from bleached softwood kraft pulp. The second theory is supported by SEM images

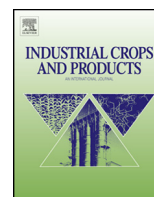
(Fig. 7) that clearly show that the kinks are often in the region where the fiber wall was weakened by the refining. However it remains unclear if the changes in the fibril structure or the local fiber damage caused the fiber to kink and bend.

**Acknowledgments** We want to thank for the technical support of Wood Kplus' Wood Analytikzentrum for the NMR studies as well as the laboratory staff of Södra Cell AB for the Fiber Master analysis. Special thanks are to Mondi Frantschach GmbH for providing the laboratory equipment and wood chips and also special thanks to Mrs. Yvonne Holzbauer for performing a large part of the tedious laboratory work.

## References

- Andreasson B, Forsström J, Wagberg L (2003) The porous structure of pulp fibres with different yields and its influence on paper strength. *Cellulose* 10:111–123
- Bachner K, Fischer K, Bäucker E (1993) Zusammenhang zwischen Aufbau der Zellwand und Festigkeitseigenschaften bei Faserstoffen von konventionellen und neuen Aufschlussverfahren. *Das Papier* 10A:V30–V40
- Back EL, Salmen L (1982) Glass transition of wood components hold implications for molding and pulping processes. *Tappi J* 65(7):107–110
- Banavath HN, Bhardwaj NK, Ray AK (2011) A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. *Bioresour Technol* 102:4544–4551
- Bardage S, Donaldson L, Tokoh C, Daniel G (2004) Ultrastructure of the cell wall of unbeaten Norway spruce pulp fibre surfaces. *N Pulp Pap Res J* 19(4):448–452
- Brännvall E (2007) Aspects on strength delivery and higher utilisation of the strength potential of softwood kraft pulp fibres. PhD thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm
- Dahlman O, Jacobs A, Sjöberg J (2003) Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. *Cellulose* 10:325–334
- De Souza IJ, Bouchard J, Methot M, Berry R, Argyropoulos DS (2002) Carbohydrates in oxygen delignification—part 1: changes in cellulose crystallinity. *J Pulp Pap Sci* 28(5):167–170
- Ellis MJ, Duffy JJ, Allison RW, Kibblewhite RP (1997) Fiber deformations during medium consistency mixing: role of residence time and impeller geometry. *Proc 51st Appita An Gen Conf* 2:643–649
- Evans R, Newman RH, Roick UC, Suckling ID, Wallis FA (1995) Changes in cellulose crystallinity during kraft pulping. Comparison of infrared, X-ray diffraction and solid state NMR results. *Holzforschung* 49(6):498–504
- Forsström J, Torgnysdotter A, Wagberg L (2005) Influence of fibre/fibre joint strength and fibre flexibility on the strength of paper from unbleached kraft fibres. *N Pulp Pap Res J* 20(2):186–191
- Freese M, Schmidt I, Fischer K (2006) Hemicellulose composition in the outer cell wall layers of paper grade and dissolving pulp. *Macromol Symp* 232:13–18
- Fung BM, Khitrin AK, Ermolaev K (2007) An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids. *J Magn Reson* 142:97–101
- Gullichsen J, Fogelholm C-J (1999) Chemical pulping, Chapter 2. In: Gullichsen J, Fogelholm C-J (eds) *Papermaking science and technology*, Book 6A. ISBN: 952-5216-06-3
- Halonen H (2012) Structural changes during cellulose composite processing. Doctoral thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm
- Harris G, Karnis A (1986) Storage of latent mechanical pulps. *J Pulp Pap Sci* 12(4):J100–J107
- Hartler N (1995) Aspects on curled and microcompressed fibers. *N Pulp Pap Res J* 1:4–7
- Horvath AE (2003) Appropriate conditions for polyelectrolyte titration to determine the charge of cellulosic fibers. Licentiate thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm
- Htun M, Engstrand P, Salmen L (1988) The implication of lignin softening on latency removal of mechanical and chemimechanical pulps. *J Pulp Pap Sci* 14(5):J109–J113
- Hubbe MA, Rojas OJ, Lucia LA, Jung TM (2007) Consequences of the nanoporosity of cellulosic fibers on their streaming potential and their interactions with cationic polyelectrolytes. *Cellulose* 14(6):655–671
- Hult E-L, Larsson PT, Iversen T (2000a) A comparative CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR study of cellulose structure in spruce wood and kraft pulp. *Cellulose* 7:35–55
- Hult E-L, Larsson PT, Iversen T (2000b) Cellulose fibril aggregation—an inherent property of kraft pulps. *Polymer* 42:3309–3314
- ISO 1924-3 (2005) Paper and board—determination of tensile properties, part 3—constant rate of elongation method 100 mm/min
- ISO Standard (2004) 5269-2. Pulps—prep of lab sheets for physical testing, Part 2—Rapid-Köthen method
- Kangas H, Kleen M (2004) Surface chemical and morphological properties of mechanical pulp fines. *N Pulp Pap Res J* 19(2):191–199
- Karlsson H, Fransson P, Mohlin U-B (1999) STFI Fibermaster. Swedish Association of pulp and paper science (SPCI) 6th international conference on new available technologies, Stockholm, pp 367–374
- Karnis A (1993) Latency in mechanical pulp fibres. *Paperi Ja Puu Pap Timber* 75(7):505–511
- Knutsson T, Stockman L (1958) The effect of mechanical treatment during the final stages of a cook on beating properties and strength of sulphate pulp. *Tappi J* 41(11):704–709
- Larsson PT, Wickholm K, Iversen T (1997) A CP/MAS <sup>13</sup>C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. *Carbohydr Res* 302:19–25
- Leitner J (2010) Effects of high temperature treatments on various chemical pulp and paper properties—a review. In: *proceedings of the Zukunft Forum Papier—Die österreichische Papierfachtagung*, Graz, Austria
- Leitner J, Zuckerstätter G, Schmied F, Kandelbauer A (2013) Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by a heat treatment without water removal—effects on tensile properties of unrefined kraft pulp. *Europ J Wood Prod* 71(1):101–110
- Leonhardt W (2003) Faserumformungen beim Kneten im “Hochtemperaturbereich”. *Wochenbl Papierfabrikation* 131(3):88–93
- Liimatainen H, Haapala A, Niinimäki J (2009) Retention of PCC and GCC fillers on chemical pulp fines surfaces. *Tappi J* 8(9):38–42
- Liitiä T, Maunu SL, Hortling B (2001) Solid state NMR studies on inhomogeneous structure of fibre wall in kraft pulp. *Holzforschung* 55(5):503–510
- Lindström T (1979) Polyelectrolyte and colloidal behaviour of technical lignins. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm
- Lindström T (1980) Der Einfluß chemischer Faktoren auf Faserquellung und Papierfestigkeit. *Das Papier* 34(11):561–568
- Lunan WE, Sferraza MJ, Franzen RG, May WD (1986) Curl-Setting during storage of thermomechanical pulp at high consistency. *J Pulp Pap Sci* 42(4):J108–J115

- Lyytikäinen K, Saukkonen E, Kajanto I, Käyhkö J (2011) The effect of hemicelluloses extraction on fiber charge properties and retention behavior of kraft pulp fibers. *BioResources* 6(1):219–231
- MacLeod JM, Pelletier LJ (1987) Basket cases: kraft pulps inside digesters. *Tappi J* 70(11):47–53
- Mohlin U-B (1980) Latency in thermomechanical pulps—contribution of the various pulp fractions. *Tappi J* 63(3):83–86
- Mohlin U-B, Pettersson B (2002) Improved papermaking by cellulose treatment before refining. In: Viikari L, Lantto R (eds) *Biotechnology in the pulp and paper industry*; 8th ICBPPI meeting, Elsevier, Amsterdam, pp 291–299
- Nyholm K, Ander P, Bardage S, Geoffrey D (2001) Dislocations in pulp fibres—their origin, characteristics and importance—a review. *N Pulp Pap Res J* 16(4):376–384
- Östberg G, Salmen L, Fält A (1990) The softening behavior of different cell wall layers. *J Pulp Pap Sci* 16(2):J58–J62
- Page DH, Barbe MC, Seth RS, Jordan BD (1984) The mechanism of curl creation, removal and retention in pulp fibres. *J Pulp Pap Sci* 5:J74–J79
- Pavalainen L (1993) Conformability, flexibility and collapsibility of sulphate pulp fibers. *Paperi ja puu Pap Timber* 75(9–10):689–702
- Roffael E, Schaller K (1971) Einfluß Thermischer Behandlung auf cellulose. *Holz Roh- Werkst* 29(7):275–278
- Salmen L, Olsson A-M (1998) Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure-property relationships. *J Pulp Pap Sci* 24(3):99–103
- Seth RS (2006) The importance of fiber straightness for pulp strength. *Pulp Pap Can* 107(1):34–42
- Seth RS, Bennington CPJ (1995) Fiber morphology and the response to medium consistency fluidization. *Tappi J* 78(12):152–154
- Sjöberg J, Höglund H (2005) Refining system for sack paper pulp: part 1 HC refining under pressurised conditions and subsequent LC refining. *N Pulp Pap Res J* 20(3):320–328
- Stockman L, Teder A (1963) The effect of drying on the properties of papermaking pulps. Part 2 the effect of heat-treatment on the mechanical properties. *Svensk Papperstid* 66(20):822–833
- Sundberg A, Pranovich AV, Holmbom B (2003) Chemical characterization of various types of mechanical pulp fines. *J Pulp Pap Sci* 29(5):173–178
- Tschirner U, Barsness J, Keeler T (2007) Recycling of chemical pulp from wheat straw corn stover. *BioResources* 2(4):536–543
- Wan J, Wang Y, Xiao Q (2010) Effects of hemicelluloses removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. *Bioresour Technol* 101:4577–4583
- Welf ES, Benditti RA, Hubbe JJ, Pawlak JJ (2005) The effects of heating without water removal and drying on the swelling measured by water retention value and degradation as measured by intrinsic viscosity of cellulose papermaking fibers. *Progr Pap Recycl* 14(3):5–13
- Winter L, Wagberg L, Ödberg L, Lindström T (1985) Polyelectrolytes absorbed on the surface of cellulosic materials. *J Coll Interface Sci* 111(2):537–543
- Zuckerstaetter G, Schild G, Wollboldt P, Roeder T, Weber HK, Sixta H (2009) The elucidation of cellulose supramolecular structure by  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR. *Lenzinger Ber* 87:38–46



## On estimating local defects of softwood kraft fibers stained with congo red and assessed with a novel fiber analyzer



Johannes Leitner<sup>a,\*</sup>, Matti Saren<sup>b</sup>, Kateryna Wöss<sup>c</sup>, Andreas Kandelbauer<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Mondi Frantschach GmbH, Frantschach 5, 9413 St. Gertraud, Austria

<sup>b</sup> Metso Automation Inc., PO Box 17, 7 FIN-87101 Kajaani, Finland

<sup>c</sup> Kompetenzzentrum Holz, Altenbergerstrasse 69, 4040 Linz, Austria

<sup>d</sup> School of Applied Chemistry, Reutlingen University, Austria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 August 2013

Received in revised form 1 February 2014

Accepted 8 February 2014

Available online 12 March 2014

#### Keywords:

Fiber dislocations

Zero span tensile strength kraft pulp

Staining

Congo red-stain

### ABSTRACT

The fiber deformations of once-dried, bleached and never-dried unbleached kraft pulps were studied with respect to their behavior in high- and low-consistency refining. The pulps were stained with congo red to experimentally highlight areas where the arrangement of the fibrils was altered by refining such as dislocated zones or slip planes. The stained fibers were analyzed with conventional Metso Fiberlab but also with a novel prototype measurement device utilizing a color imaging setup. The local intensity of the stain in the fiber was expressed as degree of overall damage (Overall fiber damage index, OFDI). The rewetted zero span tensile index (RWZSTI) was used to verify the OFDI with respect to the pulp strength. High consistency refining resulted in a clear increase in the number of kinks which negatively influenced the pulp strength. The OFDI which was used to detect the intensity of local fiber defects also responded accordingly. A higher OFDI resulted in a lower pulp strength. Low consistency refining removed a significant amount of kinks and resulted in an increase in fiber swelling. A slight increase in fibrillation and a significant increase in flake-like fines were also observed. The OFDI, however, was not reduced in low consistency refining as it would be expected by the removal of less severe dislocations. One reason proposed here is that low consistency refining created new fiber pores that allowed the dye to penetrate into the fiber wall similarly as it does in the zones of the dislocations.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The mechanical properties of paper are determined by the chemical and the physical properties of the pulp such as the average fiber length, the degree of external fibrillation or the shape of the treated fibers. For example, the digester discharge (Knutsson and Stockman, 1958), the medium consistency mixing (Ellis et al., 1997), the storage at elevated temperatures (Leitner et al., 2013) or the refining (Sjöberg and Höglund, 2005) of pulp introduces local fiber damage and, thus, alters the shape of the fibers and, in turn, the mechanical paper properties. Several authors (Seth, 2006; Mohlin et al., 1996) lately discussed the effects of kinked and curled fibers on the tensile stretch and tensile strength, but little attention was given to the importance of fiber dislocations on the physical pulp and paper properties.

Nyholm et al. (2001) have reviewed the large variety of axially compressed zones in the fiber wall, which are also named as dislocations, microcompressions, slip planes or minute compression failure. Slip planes and minute compression failures were described as small local failures of the fiber wall whereas dislocations are larger zones where the fiber is locally compressed in a range of several micrometers. According to the review of Nyholm et al. (2001), such axial compressed zones were more pronounced and more frequently found in thick-walled latewood tracheids. These local defects originate from the axial compression in the living tree, the axial compression during chipping, the digester discharge, the medium consistency mixing or from the high consistency refining of mechanical and chemical pulps (Nyholm et al., 2001).

Numerous researchers reported the positive effects of fiber dislocations on physical fiber and paper properties such as the tensile stretch (De Grace and Page, 1976; Page, 1966), the tear resistance (Page and Seth, 1980) or the fiber flexibility (Hartler, 1995; Page and Seth, 1980; Hartler and Nyren, 1968). Furthermore dislocations were also considered as favorable for the chemical reactivity of pulp (Hartler, 1995; Page and de Grace, 1967) in operations such as pulp

\* Corresponding author. Mondi Frantschach GmbH, Frantschach 5, 9413 St. Gertraud, Austria. Tel.: +43 4352 530 454; +43 4352 530 421.

E-mail address: [Johannes.Leitner@mondigroup.com](mailto:Johannes.Leitner@mondigroup.com) (J. Leitner).

washing, bleaching or enzymatic treatment. However, tracheids with large severe dislocations tend to rupture preferentially at the site of the wall failures during low consistency beating (Forgacs, 1961) but less severe dislocations are removed (Kibblewhite, 1976; Zeng et al., 2012).

Mechanical pulp treatments under papermaking conditions also affect the in-plane fiber properties. Many experimental strategies for the measurement of the strength of pulp fibers have been suggested. Among the most important methods are testing of single fibers, and zero span tensile tests.

An extensive amount of single fiber tests with a strong focus on wooden tissue were performed between 1960 and the early 1980's. Although the presence of defects such as natural fiber pits (Page et al., 1972) and dislocations (Hartler and Nyren, 1968) were investigated, back then research was mainly focused on the effect of the microfibril angle (El-Hosseiny and Page, 1975) and the radial position of the fibers in the stem (Mott et al., 2001) or in the year ring (Schniwind, 1966). Single fiber tests are generally very important to discover small-scale defects. However, they are very tedious, expensive and often lack statistical significance.

Dry zero span and especially rewetted zero span tensile tests are considered alternative tools for quantifying significant changes in the strength properties of pulp fibers. However, these methods also do have some drawbacks. The dry zero span tensile strength, for instance, was found to be only marginally affected by the fiber–fiber bonding and the fiber length, and hence may not yield meaningful results in many cases. Limitations of measuring the rewetted zero span tensile index (RWZSTI), on the other hand, include load transfer through the clamps, effects of lateral contraction and load transfer of single fibers (Wathen, 2006). Other limits of the RWZSTI originate from the straightness of the pulp fibers (Mohlin et al., 1996) or from the actual distance of the clamps which was estimated to be 0.1 mm (El-Hosseiny and Bennet, 1985). Despite the numerous difficulties of the zero span technique, the method is widely used in many pulp laboratories for estimating the morphological changes induced by, for example, pulp refining. Since the RWZSTI is considered a good measure for the pulp strength (Mohlin et al., 1996), it was extensively used to study the effects of local fiber defects.

Ellis et al. (1995, 1997) showed that the dislocations in kraft pulp introduced during medium consistency refining in the fiber line had a significantly negative influence on the RWZSTI of paper. Zeng et al. (2012) recently investigated the role of high- and low-consistency refining on the pulp strength. They found that the mechanical treatment resulted in fiber deformations which were reflected in their zero span strength values. Several researchers (Mohlin et al., 1996; Seth and Chan, 1999) also pointed out, that the RWZSTI was to a great extent influenced by the straightness of the fibers. However, results in contradiction with these findings were also published. For instance, it was shown that the curled and straight fibers have the same RWZSTI (Wathen, 2006) and that the structural arrangement of the fibrils as the structural elements of the fibers also affects the fiber properties (Joutsimo, 2004). Due to these ambiguities in the scientific literature the present study was intended to broaden the experimental data basis available for discussing the effect of mechanical treatments on fiber quality and to resolve some of the mentioned contradictions.

Besides the single fiber and zero span tensile tests that provide an indirect measure for the effects of fiber dislocations, several other approaches have been reported in the literature to directly analyze the number and/or the size of dislocations in pulp fibers: Polarized light microscopy (Hakanen and Hartler, 1995), optical light microscopy (Wardrop and Dadswell, 1947), balloon swelling (Ander and Daniel, 2007), enzymatic and acid cleaving (Suchy et al., 2009; Ander and Daniel, 2007) and differential staining (Simons, 1950; Yu et al., 1995). Polarized light microscopy uses the fact that

the locally different fibril angle in the dislocation results in a light-pink and dark red color when the cross polarizer filter is turned from the maximum light absorption of the fiber. Balloon swelling, acid and enzymatic cleaving and differential staining techniques are based on the locally higher chemical reactivity of the cell wall defects.

However, the microscopic techniques are tedious and usually only a comparatively small number of fibers can be studied which poses the potential problems of lack in representativeness of the analyzed sample and sometimes poor reproducibility. Measurements based on differences in the chemical reactivity on the other hand do not always provide the full picture in terms of number and size of the dislocations that would be required for a thorough discussion of the observed effects.

The analysis of dislocations are often indirect, tedious and time consuming measures of great designed studies which have to be made very accurately in order to get a reliable result. Hence such studies are typically rather performed by scientific institutions than by the pulp and paper industry during its daily business. Furthermore, Zeng et al. (2012) recently pointed out that there is yet no reliable method available which quantitatively determines the degree of dislocations. Some attempts to overcome these drawbacks by establishing an automated method to detect the number and size of dislocations have been made by Frölander et al. (1969); Nyström (1995); Thygesen and Ander (2005). However their attempts were not commercialized yet.

In the present contribution, it was focused on the use of stains to evaluate the effects of refining on the sum of the fiber wall defects. The most common approach, the differential Simons staining technique was developed to investigate the nature of refining of chemical pulps (Simons, 1950). The principle of this technique is based on the competitive adsorption of a high-molecular weight dye with a low affinity to cellulose and a second dye with a high affinity to cellulose of low-molecular weight (Yu et al., 1995). The low-molecular weight dye readily penetrates into all native and generated fiber pores by refining whereas the high molecular weight dye is only adsorbed at locally restricted regions of the fiber that are accessible for it. In regions where both large and small pores occur a mixed coloration of the fiber is typically observed. Jayme and Harders-Steinhäuser (1955) proved that the presence of hemi-celluloses on the fiber surface does not influence the staining. Dye adsorption was solely influenced by processing steps, that altered the packing density of the fibers such as chemical pulp refining or drying. Simons' staining was also used to evaluate the homogeneity of the fiber treatment in conventional TMP refining (Fernando and Daniel, 2010), in biomechanical pulping (Blanchette et al., 1992; Behrendt and Blanchette, 1997) or in enzymatic treatment of ligno-cellulosic substrates (Esteghlalian et al., 2001; Chandra et al., 2008). Dadswell and Wardrope (1946) showed that even lignin selective stains colored the dislocations of textile fibers which naturally contain very little lignin. They concluded that the staining is most likely not due to any chemical differences but rather to a physical difference. Other research groups proved that staining of TMP pulp fibers with only Rhodamine (Heinemann, 2008) or staining of softwood kraft fibers with only methylene blue (Zeng et al., 2012) are also feasible approaches to highlight wall disruptions such as dislocations. Green (1962) postulated that staining of bleached pulp fibers with congo red should result in a preferential coloration of the regions which contain cell wall defects. However, this hypothesis was never experimentally properly verified.

In the present study unrefined and industrially beaten, bleached and once-dried softwood kraft pulp and never-dried and unbleached softwood kraft pulp were colored with congo red-stain to study the influence of the sum of the small and the larger cell wall disruptions such as slip planes and dislocations on the pulp strength (RWZSTI). The novelty of the present study is that we have used a



newly developed prototype fiber analyzer from Metso Automations Inc. and began to study the degree of internal and external defects based on image-analysis and a novel algorithm.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Experimental

Unrefined, once-dried and bleached softwood kraft pulp (mixture of pine; *Pinus sylvestris* and spruce; *Picea abies*) and never-dried and unbleached softwood kraft pulp (Kappa 42) and industrially refined mill samples thereof were collected from the stock preparation of a sack paper mill. The once-dried bleached pulp contained a significant portion of flash-dried pulp. The sampling was carried out in a conventional high- and low-consistency refining concept (Sjöberg and Höglund, 2005) at various specific refining energies.

### 2.2. Fiber curl, kinks and fiber fibrillation

The morphology of the fibers was analyzed using a Metso Kajaani Fiberlab. The focus was drawn on the average fiber curl, the number of fiber kinks and the length-weighted fiber length of the whole pulp. Since especially low consistency refining results in a delamination of the outer fiber wall, the average degree of fibrillation in individual fiber classes and the amount of fines classified as Fines A (i.e. fibers shorter than 0.2 mm in length and thinner than 75  $\mu\text{m}$  in width) and Fines B (i.e., flake like fines, split fibers and detached fiber wall material at >0.2 mm in length and <10  $\mu\text{m}$  in width) were also measured with the Metso Kajaani Fiberlab. To increase the accuracy of the results, five repetitions of a sample were made, each of which covering a total of approximately 8000 fibers.

### 2.3. Fiber swelling

Samples from the high- and low-consistency refining stages were used to measure the water retention value. The water retention value (WRV) describes the amount of water that is present in the fiber wall. We used the WRV as an indication to evaluate the effects of refining (Sjöberg and Höglund, 2005) and drying (Sjöberg and Höglund, 2007) on the opening of the fiber pore structure. Wet fiber samples containing 2–3 g of dry mass as determined by drying in a drying chamber were thoroughly rinsed several times with deionized water to yield a final conductivity of the fiber sample of less than 10  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . The pulp suspension was then set to pH 9.1 by adding a few drops of caustic soda and the liquid was allowed to stand for 30 min. The pulp was then dewatered to roughly 20% of the original oven dry mass in a suction strainer before the samples were centrifuged at 4000 rpm for several minutes. The samples were weighed before and after drying at 105 °C to calculated amount of water in the fiber wall. Each sample was replicated three times (four measurements per sample level).

### 2.4. Average pore size

Selected high consistency refined samples were fitted into 4 mm oven dry zirconium oxide MAS rotors for subsequent  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR analysis. All spectra were acquired on a Bruker Avance DPX300 NMR spectrometer, operating at 75.46 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR resonance frequency. The spectrometer was equipped with a 4 mm  $^1\text{H}/\text{BB}$  CP-MAS probe, the sample spinning speed was 4 kHz, and  $^1\text{H}$  decoupling was afforded by the SPINAL-64 pulse sequence (Fung et al., 2007). NMR measurements were performed at room temperature ( $T=26^\circ\text{C}$ ) and involved the following acquisition parameters: acquisition time 30 ms, cross-polarization (CP) contact time 1 ms, repetition interval 2 s, 2048 accumulations. Chemical

shifts were referenced to  $\delta_{\text{TMS}}=0$  ppm (TMS = Tetramethylsilane) using adamantane as external reference. All acquired FIDs were Fourier transformed without apodization. Zero- and first-order phase correction and linear baseline correction yielded the final spectra.

Cellulose  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra were analyzed by line-shape deconvolution of the AGU-C4 signal region. All line-shape analyses have been performed with the Solver tool in Microsoft Excel™. Line-fitting of the AGU-C4 resonance was afforded according to Larsson et al. (1997) with a modification as introduced by Zuckerstätter et al. (2009).

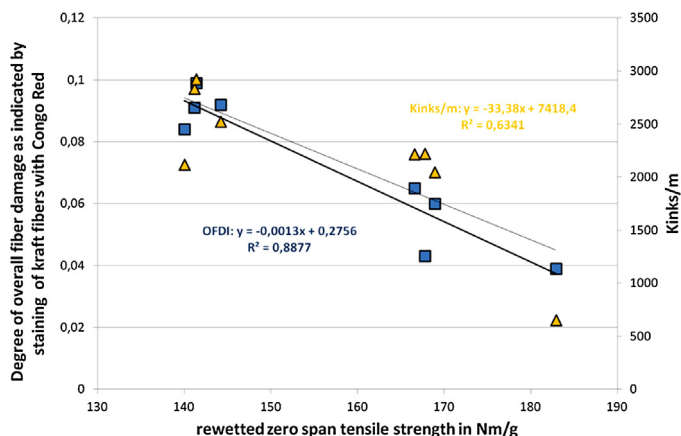
### 2.5. Pulp strength as measured by the rewetted zero span tensile test

The rewetted Zero-Span tests were made with a Pulmac 3000 tensile tester according to ISO 15361 (2000). The samples were stirred at low consistency to increase the fiber straightness. For the bleached samples, three sheets per trial point at a basis weight of 60  $\text{g m}^{-2}$  were used. Due to higher anticipated pulp strength of the unbleached samples, three sheets per trial point were made at a lower basis weight of 45  $\text{g m}^{-2}$ . The corresponding pulp strength was corrected for the applied basis weight of the bleached samples.

### 2.6. Congo red staining

A total of 14 samples were stained with congo red according to the following procedure. The dry content of the samples line was analyzed by determining the weight loss upon infrared heating using a commercial drying balance. Then, 40 mg of the oven dried pulp in its pristine form from the refiners were diluted with 2 ml of an aqueous solution of 2% (w/w) congo red (C.I. 22120 from Merck). The fibers were stained for 10 min before they were separated a common kitchen mixer (Braun 4148) with blunt mixer-edges. Samples were diluted with de-aerated water to a very low consistency using 1 g oven dry mass of dried fiber plus 10 l of water. The pulp was then pumped using peristaltic pump through the measurement flow cell. The measurement cell consisted of two parallel glass sheets in 2 mm distance to each other and the analyte solution was continuously pumped through. A white LED light source illuminated the sample from the same side of the cuvette as the digital camera detected the backscattered image. Due to the low fiber concentration used in the fiber analyte suspension and the frequency of image recording, a fiber was recorded only once. The resolution of the CCD (Charged-Coupled Device) camera sensor was 1360  $\times$  1024 pixels and optical magnification was set to be 6.84  $\mu\text{m} \times$  6.84  $\mu\text{m}$  per pixel. About 1500 images were collected for each sample. To compensate for uneven lighting from optics and LED, normalization was performed for each image (I) that was taken of the studied fiber samples. For normalization, a reference background image (B) was derived. Each pixel of this background image (B) had a color value that equaled the median color value of the total of all pixels of the corresponding original image. For image analysis the image-processing toolbox (R2012B, Matworks Inc) of Matlab was used. The following algorithm for measuring overall fiber damage index (OFDI) was derived and applied to the analysis.

From the images (I) and (B) a normalized image (N) was calculated. This was done by performing pixel-wise normalization, according to the equation:  $N(x,y)=I(x,y)/B(x,y)$ . Filamentary structures were distinguished from background and assigned to be fibers visible in the image (N) by comparison with an arbitrarily set threshold. A pixel was considered to represent background when its *R*, *G* and *B* values were larger than the semi-empirical threshold value of 0.92. The value yielded the most consistent results, where fibers were segmented clearly in the image and no mis-segmentations were observed. At lower values, the analyzed pixel



**Fig. 1.** Correlation of the degree of fiber damage, the number of kinks/mm fiber length and the pulp strength of high consistency refined kraft pulps at different specific energy input.

was considered to belong to a fiber and its co-ordinates were added to a list Q which represented the “fiber” constituents of each image. The normalized image (N) was then converted to the HSV color-space and a histogram H of hue values was calculated for all pixels belonging to list Q. This procedure was repeated for all images of a sample. By adding each new histogram to the existing set of histograms, a cumulative histogram  $\Sigma H$  was derived. From  $\Sigma H$ , areas of two bands, HR and HS, were calculated by  $HR = \int_{162^\circ}^{198^\circ} \Sigma H(H)dH$ , and  $HB = \int_{72^\circ}^{162^\circ} \Sigma H(H)dH$ , respectively. These bands represent the overall blue (HB) and red (HR) intensities of the fibers in images. Finally, for one sample, the overall fiber damage index (OFDI) was calculated as  $OFDI = HB/HR$ . The OFDI is a relative number for the zones in the fiber that take up more congo red stain and thus appear ruddier (Figs. 2 and 7).

### 3. Results and discussion

The tensile strength of paper is to a great extent influenced by the pulp strength of the fibers and the fiber–fiber-bond strength. It is commonly believed that a strong fiber is almost free of any great defects and has a small S2 microfibril angle. The analysis of fiber defects, for example, by the enzymatic- and acid-cleaving or the detection thereof using polarized microscopy bears a lot of difficulties in interpreting the results. The novel approach described in the present paper resolves the previously numbered problems. Furthermore it provides a fast and reliable way for the pulp and paper industry to evaluate the effects of stock treatment on the physical pulp properties.

#### 3.1. Effects of high consistency refining on OFDI and RWSTI

High consistency refining is known as a very gentle way of refining or kneading kraft pulp fibers. The fibers become curled, kinked and micro-compressed. These fiber wall features are important to create the desired stretch behavior of sack paper (De Grace and Page, 1976; Page, 1966).

Fig. 1 exhibits the effect of high consistency refining of bleached and unbleached kraft pulp on the rewetted zero span tensile index (RWZSTI), the number of kinks and the OFDI. The negative impact of fiber kinks on the pulp strength agrees with the results from several researchers (Zeng et al., 2012; Mohlin et al., 1996; Seth, 2006).

Ellis et al. (1995, 1997) showed that medium consistency treatment of kraft pulp induced significant changes that were measurable with the rewetted zero span test. They found a quite good

**Table 1**  
Effect of the average fiber pore size on the adsorption behavior of congo red.

Sample	Average pore size in nm	OFDI
bleached unrefined pulp	8.74	0.067
bleached high consistency refined pulp	9.56	0.099
unbleached unrefined pulp	10.54	0.039
unbleached high consistency refined pulp	9.89	0.065

correlation between the pulp strength and the number of dislocations which was measured using polarized light microscopy.

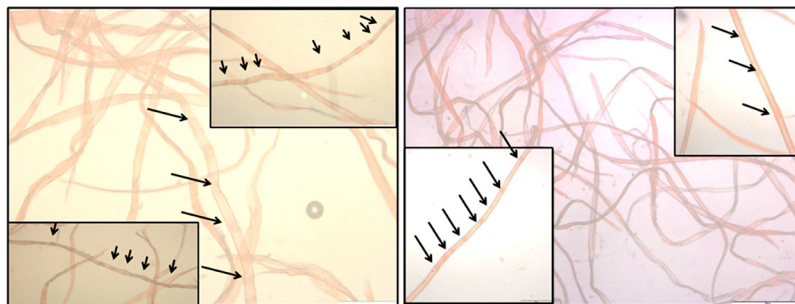
Zeng et al. (2012) recently investigated the effects of high consistency refining of softwood kraft pulp in a wing defibrator as well as in an E-compactor device and discussed the effects of fiber shape, cleavage index measured according to Ander et al. (2007, 2008) and pulp strength (RWZSTI). In their study, the presence of fiber dislocations was shown in light microscopic images where the fibers had been dyed with methylene blue. Zeng et al. (2012) found a neat correlation between the amount of dislocations and the wet zero span tensile strength. Hence, it was expected that the high consistency refining performed in the present study also introduced a given number of dislocations which negatively influenced the pulp strength. In contrast to the work of Zeng et al. (2012), the number of dislocations stained by congo red were reproducibly analyzed with our pilot equipment. Since the adsorption of a dye in dislocations was found to be affected by the pore size of mechanical pulp fibers (Fernando and Daniel, 2010) and atmospheric and pressurized high consistency refining of unbleached kraft pulp was reported to reduce the pore size (Sjöberg and Höglund, 2007), we employed  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR analysis to verify the porous structure of high consistency refined samples that were treated under similar conditions.

Table 1 summarized the correlation between the OFDI and the average pore size. In case of the once-dried bleached kraft pulp, high consistency refining opened the pores that were previously closed during the drying of the market pulp. When never-dried unbleached kraft pulp was refined under similar conditions compared to the bleached pulp, the pores were somewhat closed as reported by Sjöberg and Höglund (2007). The OFDI was significantly increased on both cases. We found, that the average pore size and had no significant influence on the adsorption of congo red. Fig. 2 shows several images of high consistency refined kraft pulp from once-dried bleached market pulp (left images) and never-dried unbleached kraft pulp (right images). The fibers in the sample collected immediately after high consistency refining (Fig. 2) were obviously much more curled than the ones in the sample that were collected after the low consistency refining (Fig. 7). In Fig. 2 the framed images taken at higher resolution show representative fibers that have a significant number of fiber dislocations (indicated by the arrow).

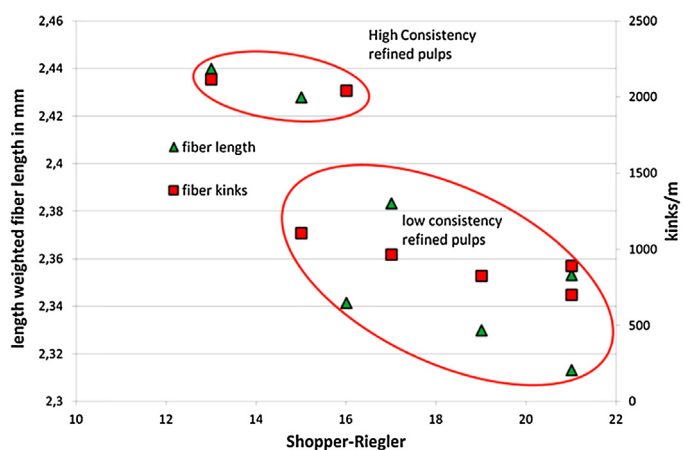
#### 3.2. Effects of low consistency refining on OFDI and RWSTI

High consistency refining is commonly known to introduce dislocations and to increase fiber curl (Sjöberg and Höglund, 2005; Gurnagul et al., 2009). In contrast, low consistency refining in a VALLEY beater results in straight fibers which also have a lower number of fiber dislocations (Zeng et al., 2012).

Fig. 3 illustrates that the high consistency refined pulp fibers, which contain a significant amount of curl and kink, tend to be straightened in several subsequent low consistency refining stages. The number of kinks generated in high consistency refining was reduced from 2000 kinks  $\text{m}^{-1}$  to roughly 500 kinks  $\text{m}^{-1}$  after low consistency refining to 21 Shopper Riegler. Fig. 3 also highlights that low consistency refining resulted in a minor reduction in fiber



**Fig. 2.** Bleached (right) and unbleached (left) high consistency refined kraft pulp where misaligned zones appear darker due to a more intense staining of congo red (highlighted by the arrows). The large scale images were taken at 50 fold magnification and all small images were taken at a 200 fold magnification. The small images show fibers having a significant amount of dislocations.

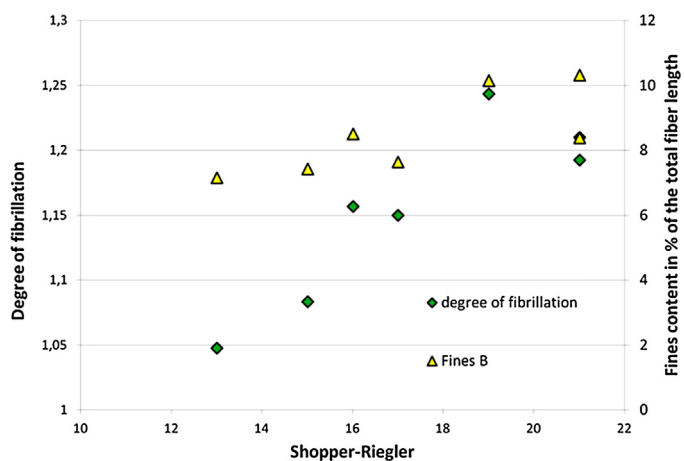


**Fig. 3.** Fiber characteristics of high- and further multi-stage low consistency refined kraft pulps with regards to the straightening of kinks created in the high consistency refiner and the fiber cutting.

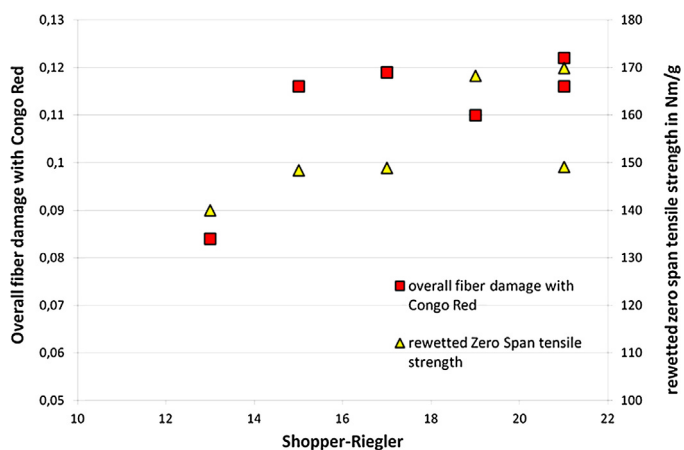
length, which to some extent was certainly due to a preferential fiber cutting at weak spots in the dislocated zones (Forgacs, 1961). Fig. 7 shows examples of such fibers that were cut at the dislocation as indicated by the bluntly cut fiber ends.

In principle, such blunt fiber ends may also already have been introduced during the chipping process. However, microscopic investigation of random samples taken at this stage of the process did not support this possibility.

In Fig. 4 the effect of refining on flake-like fines, labeled as Fines B, and on the degree of fibrillation is depicted. The corresponding

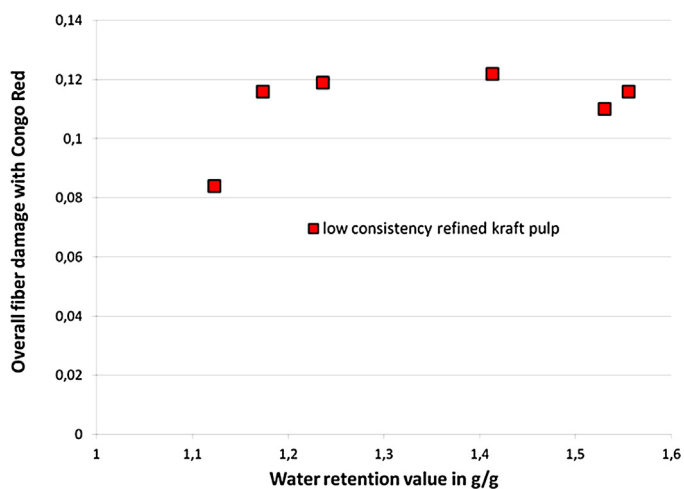


**Fig. 4.** Fiber characteristics of high- and further multi-stage low consistency refined kraft pulps with regards to the degree of fibrillation and the share of flake like fines.

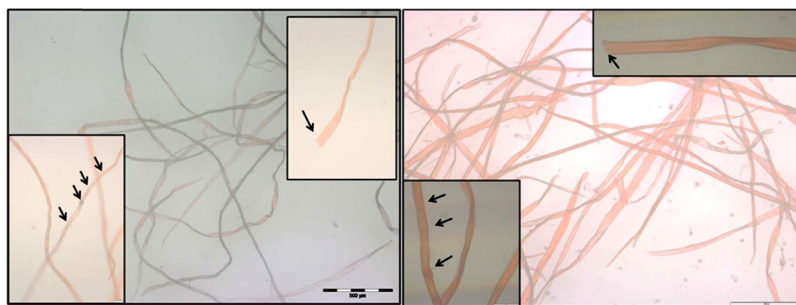


**Fig. 5.** Effect of low consistency refining on the rewetted zero span tensile strength and the degree of overall fiber damage.

relative increase of Fines B after the low consistency refining was significantly increased for both the unbleached and bleached pulp by ~21% and 17%, respectively. A definitive increase of fines and degree of fibrillation by the low consistency refining was found. The maximum fibrillation of unbleached low consistency refined pulp increased, compared to its high consistency refined reference, only by approximately 5%. The bleached pulp showed a slightly higher increase by roughly 14%. The increase in fibrillation was however lower compared to yet unpublished results from a previous investigation (Leitner, 2009). The differences in fibrillation compared to



**Fig. 6.** Effect of low consistency refining on the fiber swelling and the degree of overall fiber damage.



**Fig. 7.** Bleached (right) and unbleached (left) low consistency refined kraft pulp where misaligned zones appear darker due to a more intense staining of congo red (highlighted by the arrows). The large scale images were taken at 50 fold (right) and 100 fold (left) magnification and all small images were taken at a 200 fold magnification. The small images show fiber having a significant amount of dislocations and blunt cut fiber ends.

the present study were caused by a higher refining intensity and also by a higher specific refining energy. Both parameters depend on the design of the refiner plates as well as on the number of low consistency refiners that were used for a specific sack paper grade. Variations in pulping also possibly contribute to the tendency of pulp to be fibrillated in low consistency refining. [Molin and Daniel \(2004\)](#) found that kraft pulping to different intrinsic viscosities affects the tendency of a fiber to be fibrillated by PFI refining. A pulp that had a lower intrinsic viscosity appeared to be more fibrillated.

[Fig. 5](#) Low consistency refining is very effective in straightening the fibers ([Fig. 3](#)) which also improves the RWZSTI ([Mohlin et al., 1996; Seth, 2001](#)). An increase in pulp strength by low consistency refining was also often observed in Mondi sack paper mills. [Fig. 5](#) shows the increase in the RWZSTI and in the OFDI with increasing Shopper Riegler values. The simultaneous increase of the OFDI and RWZSTI indexes is in contradiction with the results of the high consistency refined pulps shown in [Fig. 1](#), where the OFDI was high when the RWZSTI was low. This might be due to several possible causes: (a) removal of less severe dislocations, (b) fiber cutting and a more intense staining at the fiber end or (c) penetration of the dye into other regions than the targeted dislocations.

[Kibblewhite \(1976\)](#) and [Zeng et al. \(2012\)](#) showed that less severe dislocations can be removed by low consistency refining. The latter showed that valley beating resulted in a cleavage index measured according to [Ander et al. \(2007, 2008\)](#) that was significantly decreased whereas the zero span tensile strength only marginally increased. If this phenomenon had also occurred in the present study, a significantly lower value for the OFDI should have been observed than it actually was. In contrast, the susceptibility towards staining was even increased. Hence, there is no reason to assume that annealing of dislocation should have occurred in the analyzed fiber samples.

In the second hypothesis, it is assumed that the cut fiber ends, where the entire cell wall is exposed to the staining solution, should become stained at least as intense as the intact dislocations. A lot of dyed low consistency refined fibers were examined using light microscopy to verify or falsify this hypothesis. None of the fibers responded as anticipated. [Fig. 7](#) shows one representative blunt cut fiber which appeared not at all darker at the fiber end.

[Fig. 6](#) The last hypothesis is based on the known effect that low consistency refining is capable of re-activating pores closed by hornification or creating totally new large pores on fiber surface where congo red was also able to penetrate. [Laine et al. \(2002\)](#) investigated the pore structure of low consistency refined bleached softwood kraft pulp fibers and found that the total pore volume of thick-walled fibers increased more than those of thin-walled fibers. However, the total pore volume of thin-walled earlywood fibers was significantly higher compared to thick-walled fibers. Earlywood fibers had naturally some very large pores in the range

between 391 and 587 nm and its total pore volume increased stronger by the refining compared to smaller pores of the same pulp. A similar response in refining of thin- and thick-walled fibers was also observed in terms of the fiber swelling ([Laine et al., 2002](#)). Hence, we also measured the fiber swelling of some selected samples in order to evaluate the effect of low consistency refining. [Fig. 6](#) shows the influence of the swelling (i.e. water retention value) on the OFDI. As low consistency refining alters the internal and external arrangement of fibrils in the fiber, it can be clearly seen that opened pores in the early phase of the beating favors the penetration of congo red. The increased accessibility of beaten fibers upon staining is in agreement with [Joutsimo et al. \(2006\)](#). In their study, classical Simons' staining of PFI refined bleached kraft pulp resulted in an increased adsorption of the orange dye, indicating that the pore structure was opened.

#### 4. Conclusion

Traditional sack paper refining consisting of a high consistency and several following low consistency refining stages affected the pulp strength (RWZSTI). The RWZSTI decreased in high consistency refining and increased in low consistency refining. These observations were related to the number of fiber kinks ([Mohlin et al., 1996; Seth, 2001](#)) but they were also connected with the removal of fiber dislocations ([Zeng et al., 2012](#)). The intensity of staining of local fiber defects such as dislocations or slip planes, which negatively affect the pulp strength, was labeled as overall fiber damage index (OFDI). There was an excellently good correlation found for the high consistency refined pulps ([Fig. 1](#)). A high OFDI resulted in a low RWZSTI. The adsorption of congo red on high consistency refined pulps was not significantly affected by the average fiber pore size. Light microscopic analysis revealed that high consistency refined pulp contained a significant number of curled and kinked fibers that were also heavily dislocated ([Fig. 2](#)). The number of those fibers and the intensity of the dislocation per fiber notably decreased by a high low consistency refining intensity ([Fig. 7](#)). Low consistency refining reduced the number of fiber kinks and also resulted in an increase in fines as well as in a higher degree of fibrillation. The pulp strength (RWZSTI) was expectably increased by the fiber straightening in low consistency refining. It was somewhat unexpected that the OFDI also increased by the low consistency refining. We postulated a hypothesis that the opening of the fiber pores in the early phase of low consistency refining also favored the penetration of congo red into the cell wall. The expected "healing" of some less severe microcompressions ([Zeng et al., 2012](#)) was not detected. It was hypothesized that the penetration of dye in newly formed pores masked the anticipated lower OFDI which would most likely had occurred when the fiber simply would have been straightened but not "refined".

## Acknowledgments

We want to thank for the technical support of Mr. Joni Hatuniemi, Mrs. Marita Niiranen and Mr. Tommi Niskanen and the staff of Metso's plant in Kajaani, Finland who performed the staining with congo red.

Special thanks are to Mondi Frantschach GmbH for providing the laboratory equipment and also special thanks to Mr. Bernd Ernst, Mr. Jürgen Kalcher, Mrs. Margit Kucher and Mrs. Zuzana Urbanova for performing a large part of the tedious laboratory work.

## References

- Ander P., Daniel G., 2007. Pulp fibre testing with the HCl-method and comparison with cellulose activity and phosphoric acid swelling. *Cost Action E53*. pp. 1–19. 25–26 April 2007. Opening Seminar in Riga, Lettland.
- Ander, P., Hilden, L., Daniel, G., 2008. Cleavage of softwood kraft pulp fibres by HCl and cellulases. *Bio. Res.* 3 (2), 477–490.
- Behrendt, C.J., Blanchette, R.A., 1997. Biological processing of pine logs for pulp and paper production with phlebiopsis gigantea. *Appl. Environ. Microb.* 63 (5), 1995–2000.
- Blanchette, R.A., Akhtar, M., Attridge, M.C., 1992. Using Simons stain to evaluate fiber characteristics of biomechanical pulps. *Tappi J.* 75 (11), 121–124.
- Chandra, R., Ewanick, S., Hsieh, C., Saddler, J.N., 2008. The Characterization of pretreated lignocellulosic substrates prior to enzymatic hydrolysis, Part 1: A Modified Simons Staining Technique. *Biotechnol. Prog.* 24, 1178–1185.
- Dadswell, H.E., Wardrope, A.B., 1946. Cell wall formations in wood fibres. *Nature* 158 (4005), 147–175.
- De Grace, J.H., Page, D.H., 1976. The extensional behavior of commercial softwood bleached kraft pulps. *Tappi J.* 59 (7), 98–101.
- El-Hosseiny, F., Page, D.H., 1975. The mechanical properties of single wood pulp fibres: Theories of strength. *Fibre Sci. Technol.* 8, 21–31.
- El-Hosseiny, F., Bennet, K., 1985. Analysis of the zero span tensile strength of paper. *J. Pulp Pap. Sci.* 11 (4), J121–J127.
- Ellis M.J., Duffy G.G., Allison R.W., Kibblewhite R.P., 1997. Fibre deformation during medium consistency mixing: Role of residence time and impeller geometry. 51st Appita Annual General Conference, Volume 2, pp. 643–650.
- Ellis, M.J., Allison, R.W., Kibblewhite, R.P., 1995. The effect of laboratory mixing at medium pulp concentration on radiate pine kraft pulp. *Appita* 48 (5), 358–362.
- Esteghlalian, A.R., Bilodeau, M., Mansfield, S.D., Saddler, J.N., 2001. Do enzymatic hydrolyzability and Simons' stain reflect the changes in the accessibility of lignocellulosic substrates to cellulose enzymes? *Biotechnol. Prog.* 17, 1049–1054.
- Fernando, D., Daniel, G., 2010. Characterization of spruce thermomechanical pulps at the fiber cell wall level: a method for quantitatively assessing pulp fiber development using Simons' stain. *Tappi J.* 9 (10), 47–55.
- Forgacs, O.L., 1961. Structural weaknesses in softwood pulp tracheids. *Tappi J.* 44 (2), 112–119.
- Frölander, U., Hartler, N., Nyren, J., 1969. Misaligned zones in cellulosic fibres. Part 4. Their influence of the rate of acid hydrolysis. *Cellulose Chem. Technol.* 3, 499–506.
- Fung, B.M., Khitrin, A.K., Ermolaev, K., 2007. An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids. *J. Magn. Reson.* 142, 97–101.
- Green, H.V., 1962. Compression-caused transverse discontinuities in tracheids. *Pulp Pap. Mag. Can.* 62 (3), T155–T168.
- Gurnagul, N., Shallhorn, P., Omholt, I., Miles, K., 2009. Pressurized high-consistency refining of kraft pulps for improved sack paper properties. *Appita* 62 (1), 25–30.
- Hakanen, A., Hartler, N., 1995. Fiber deformations and strength potential of kraft pulps. *Paperi ja Puu* 77 (5), 339–344.
- Hartler, N., 1995. Aspects on curled and microcompressed fibers. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 10 (1), 4–7.
- Hartler, N., Nyren, J., 1968. Misaligned zones in cellulosic fibres. Part 3: Their influence on the fibre stiffness. *Svensk Papperstidning* 71 (21), 788–789.
- Heinemann S., 2008. Characterization of TMP fiber wall structures by microscopic techniques. COST E54, Joint Meeting, April, Graz, Austria.
- ISO 15361, 2000. Pulp – Determination of zero-span tensile strength, wet or dry.
- Jayme G., Harders-Steinhäuser M., 1955. Über die Erkennung von Dichteunterschieden in Cellulosefasern durch Doppelfärbung. *Das Papier* 9(21/22):507–510.
- Joutsimo O., 2004. Effect of mechanical treatment on softwood kraft fibre properties. Doctoral thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- Joutsimo O., Wathen R., Robertsen L., Tamminen T., 2006 The influence of fibre ultrastructural damage on pulp and paper properties. In 60th Appita Annual Conference and Exhibition, Melbourne, Australia 3–5 April 2006: Proceedings (p. 191). Appita Inc.
- Kibblewhite, R.P., 1976. Fractures and dislocations in the walls of kraft and bisulphite fibres. *Cellulose Chem. Technol.* 10, 497–503.
- Knutsson, T., Stockman, L., 1958. The effect of mechanical treatment during the final stages of a cook on beating properties and strength of sulphate pulp. *Tappi J.* 41 (11), 704–709.
- Laine C., Varhimo A., Tenkanen M., 2002. How does the cell wall structure of fibers change during refining? KCL-STFI Research Seminar on fiber properties, April 23, Stockholm.
- Larsson, P.T., Wickholm, K., Iversen, T., 1997. A CP/MAS <sup>13</sup>C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. *Carbohydr Res.* 302, 19–25.
- Leitner J., 2009 Effects of specific energy consumption in low consistency refining on various fiber properties. Internal report—unpublished results.
- Leitner, J., Zuckerstätter, G., Schmied, F., Kandelbauer, A., 2013. Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by a heat treatment without water removal—Effects on tensile properties of unrefined kraft pulp. *Europ. J. Wood Prod.* 71 (1), 101–110.
- Mohlin, U.-B., Dahlblom, J., Hornatowska, J., 1996. Fiber deformation and sheet strength. *Tappi J.* 79 (6), 105–111.
- Molin, U., Daniel, G., 2004. Effects of refining on the fibre structure of kraft pulps as revealed by FE-SEM and TEM: Influence of alkaline degradation. *Holzforchung* 58 (3), 226–232.
- Mott, L., Urquhart, S., Eichhorn, S., 2001. Relationship between micro-fibril angle and strength of black spruce fibers. *J. Mater. Sci. Let.* 20, 1325–1326.
- Nyholm, K., Ander, P., Bardage, S., Daniel, G., 2001. Dislocations in pulp fibres—Their origin, characteristics and importance—A review. *N. Pulp Pap. Res J.* 16 (4), 376–384.
- Nyström, S., 1995. Detection of softwood fiber microcompressions using image analysis. Master of Science Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Page, D.H., 1966. The axial compression of fibres—a newly discovered beating action. *Pulp Pap. Mag. Can.* 67 (1), T2–T12.
- Page, D.H., de Grace, J.H., 1967. Delamination of fiber walls by beating and refining. *Tappi J.* 50 (10), 489–495.
- Page, D.H., El-Hosseiny, F., Winkler, K., Bain, R., 1972. The mechanical properties of single wood pulp fibres. Part I: A new approach. *Pulp Pap. Mag. Can.* 76 (8), 72–77.
- Page, D.H., Seth, R.S., 1980. The elastic modulus of paper Part 3: The effects of dislocations, microcompressions, curl, crimps and kinks. *Tappi J.* 63 (10), 99–102.
- Schniewind, P., 1966. On differences in the tensile strength of earlywood and latewood tracheids. *Holz Roh. Werkstoff* 24 (10), 502–506.
- Seth, R.S., Chan, B.K., 1999. Measuring fibre strength of papermaking pulps. *Tappi J.* 82 (11), 115–120.
- Seth, R.S., 2001. Zero-span tensile strength of papermaking fibres. *Paperi ja Puu* 83 (8), 597–604.
- Seth, R.S., 2006. The importance of fibre straightness for pulp strength. *Pulp Pap. Can.* 107 (1), 34–42.
- Sjöberg, J., Höglund, H., 2005. Refining system for sack paper pulp: Part 1 HC refining under pressurised conditions and subsequent LC refining. *Nord. Pulp Pap. Res J.* 20 (3), 320–328.
- Sjöberg, J., Höglund, H., 2007. High consistency refining of kraft pulp for reinforcing paper based on TMP furnishes. Tappi International Mechanical Pulping Conference, Minneapolis, Minnesota, USA. Volume 2 pp. 943–953.
- Simons, F.L., 1950. A stain for use in the microscopy of beaten fibers. *Tappi J.* 33 (7), 312–314.
- Suchy M., Hakala T., Kangas H., Kontturi E., Tammelin T., Pursula T., Vuorinen T., 2009. Effects of commercial cellobiohydrolase treatment on fiber strength and morphology of bleached hardwood pulp. *Holzforchung* Vol.63, pp. 731–736.
- Thygesen, L.G., Ander, P., 2005. Quantification of dislocations in spruce pulp and hemp fibres using polarized light microscopy and image analysis. *Nord. Pulp Pap. Res J.* 20 (1), 64–71.
- Wathen R., 2006. Studies on fiber strength and its effect on paper properties. Doctoral thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- Wardrop, A.B., Dadswell, H.E., 1947. The occurrence, structure and properties of certain cell wall deformations. *Council. Sci. Ind. Res. Bull.* 221, 14–40.
- Yu, X., Minor, J.L., Attala, R.H., 1995. Mechanism of action of Simon's stain. *Tappi J.* 78 (6), 175–180.
- Zeng, X., Retulainen, E., Heinemann, S., Fu, S., 2012. Fibre deformations induced by different mechanical treatments and their effect on zero-span strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 27 (2), 335–342.
- Zuckerstätter, G., Schild, G., Wollboldt, P., Röder, T., Weber, H.K., Sixta, H., 2009. The elucidation of cellulose supramolecular structure by <sup>13</sup>C CP-MAS NMR. *Lenzinger Ber.* 87, 38–46.

# Literaturverzeichnis

- P.R. Abitz. Effects of medium consistency mixing on paper and fiber properties of bleached chemical pulps. In Tappi Proceedings, 11th International Paper Physics Conference, 1991.
- P. Ander and G. Daniel. Pulp fibre testing with the HCl-method and comparison with cellulose activity and phosphoric acid swelling. In Cost Action E53 25 – 26 April 2007, page 1–19. COST Action Opening Seminar in Riga, Lettland, 2007.
- P. Ander, L. Hildén, and G. Daniel. Cleavage of softwood kraft pulp fibres by HCl and cellulases. Bioresources, 3(2):477–490, 2008.
- Anon. Malnin av kemisk massa - speciellt för liner och säckpaper. Technical Report STFI-meddelande Serie B Nr. 585, STFI (Innventia), 1980.
- A.P. Arlov and S. Hauan. Beating at high consistencies in PFI mill. Norsk skogind., 19(7):267, 1965.
- EL Back. Understanding the effects of hot calendering. Papier, 43(4):144–154, 1989.
- E.L. Back and L. Salmen. Glass transitions of wood components: hold implications for molding and pulping processes. Tappi J., 65:107–110, 1982.
- H.N. Banavath, N.K. Bhardwaj, and A.K. Ray. A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. Bioresource technology, 102(6):4544–4551, 2011.
- N.K. Bhardwaj, S. Kumar, and P.K. Bajpai. Effects of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 246(1):121–125, 2004.
- N.K Bhardwaj, T.D. Duong, and K.D. Ngyen. Effects of kappa number on fibre charge of radiata pine kraft pulps. Appita J., 59(4):321–325, 2006.
- E. Bohmer. The analogy between burst testing and conical shells. Norsk. skogind., 16(9):382–387, 1962.
- B.S. Boyer and A.W. Rudie. Measurement of delignification diversity within kraft pulping processes. Tappi Pulping Conf. Oct. 1-5 Chicago, 1995.
- O. Brauns. Frotapulper in mordern papermaking. Svensk Papperstidn., 75(3):81, 1972.

- W.J. Bublitz and D.P. Knutsen. Effects of deshive refining on high-yield kraft liner-board pulp. Tappi J., 65(5):109–113, 1980.
- J. Buchert, A. Teleman, V. Harjunpaa, M. Tenkanen, L. Viikari, and T. Vuorinen. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. Tappi J., 78:125–130, 1995.
- G. Carlsson, P. Kolseth, and T. Lindström. Polyelectrolyte swelling behavior of chlorite delignified spruce wood fibers. Wood Sci. Techn., 17(1):69–73, 1983.
- I.N. Chalandowsky and L.N. Laptew. Mahlung von ungebleichtem Laubholz-Sulfatzellstoff bei hoher Stoffdichte. Zellstoff und Papier, 21(10):313–317, 1972.
- D.W. Danforth. Analyzing stock preparation. Chemical, 26(11):30–35, 1968.
- J. Dekker. New insights in beating leading to innovative beating techniques. In PIRA 2003 refining conference, Stockholm, Sweden, 2003.
- J.M. Dinwoodie. The relationship between fiber morphology and paper properties: a review of literature. Tappi J., 48(8):440–447, 1965.
- D.P. Dumbleton. Longitudinal compression of individual pulp fibers. Tappi J., 55(1):127–135, 1972.
- R. Eckhart. A New Method for Single Fiber Flexibility Measurement in Flowing Suspension. PhD thesis, Inst. f. Zellstoff- Papier- und Fasertechnik, Techn. Univ. Graz, October 2009.
- D. Eklund and Tom T. Lindström. Paper chemistry: an introduction. 1991.
- M.J. Ellis, R.W. Allison, and R.P. Kibblewhite. The effect of laboratory mixing at medium pulp concentration on radiata pine kraft pulp. Appita J., 48(5):358–362, 1995.
- M.J. Ellis, C.G. Duffy, R.W. Allison, and R.P. Kibblewhite. Fibre deformation during medium consistency mixing: role of residence time and impeller geometry. Appita J., 51(1):29–34, 1998.
- P. Engstrand. FPIRC Course No 16 Mechanical Pulping and Refining Theory, Oktober 2009.
- O. Eriksen, O. Gregersen, and P.A. Krogstad. High-speed measurements of pressure and temperature in the refining zone of a high-consistency refiner. Nordic Pulp Paper Res. J., 20(4):459, 2005a.
- O. Eriksen, O. Gregersen, and P.A. Krogstad. Refining zone pressure in a mill-scale TMP refiner measured by fibre-optic sensors. Nordic Pulp Paper Res. J., 20(4):468–476, 2005b.

## E. Literaturverzeichnis

---

- C. Fellers. The significance of structure on the compression behaviour of paper. PhD thesis, KTH Stockholm, 1980.
- C. Fellers and L. Lason. New ways of improving sack paper. part 1. STFI Report CW 116, Dezember 202.
- D. Fernando and G. Daniel. Characterization of spruce thermomechanical pulps at the fiber cell wall level: A method for quantitatively assessing pulp fiber development using simons' stain. Tappi J., 9(10):47–55, 2010.
- J&L Fiberservices. A practical method for predicting high consistency refiner plate performance. Optima - Technical Solutions, 3(1), 2014. URL [http://www.jlfiiberservices.com/pdf/vol13\\_no1.pdf](http://www.jlfiiberservices.com/pdf/vol13_no1.pdf). (08. Juni 2014).
- R. Fuentes, J.F. Montufar, and R. Ortega. Combined high- and low-consistency refining of unbleached kraft pulp. Tappi J., 64(7):59–62, 1981.
- C. Ganser, U. Hirn, S. Rohm, R. Schennach, and C. Teichert. AFM nanoindentation of pulp fibers and thin cellulose films at varying relative humidity. Holzforschung, 68(1):53–60, 2014.
- E. Gilli, L. Kappel, U. Hirn, and R. Schennach. An optical model for polarization microscopy analysis of pulp fibre-to-fibre bonds. Composite Interfaces, 16(7-9):901–922, 2009.
- J. Görres, R. Amiri, M. Grondin, and J. Wood. Fibre collapse and sheet structure. products of papermaking. In Transactions of the 1993 Fundamental Research Symposium, BPBMA, Oxford, pages 285–310, 1993.
- D. Gorski, J. Hill, P. Engstrand, and L. Johansson. Review: Reduction of energy consumption in TMP refining through mechanical pre-treatment of wood chips. Nordic Pulp Paper Res. J., 25(2):156–161, 2010.
- E.J. Groome and T.D. Gerhardt. Fiber retention time in a disk refiner. In Int. Symp. Fund. Concepts Refining, pages 21 – 29, Appleton, WI, USA, September 1980.
- D. Guay, N.R. Sutherland, W. Rantanen, N. Malandri, A. Stephens, K. Mattingly, and M. Schneider. Comparison of fiber length analyzers. In TAPPI Practical Papermaking Conf. May, pages 22–26, 2005.
- J. Gullichsen and H. Paulapuro. Papermaking Science and Technology. Book 7: Deinking. Fapet OY., 1998a.
- J. Gullichsen and H. Paulapuro. Papermaking Science and Technology. Book 5: Mechanical Pulping. Fapet OY., 1998b.



## E. Literaturverzeichnis

---

- N. Gurnagul, D.H. Page, and R.S. Seth. Dry sheet properties of canadian hardwood kraft pulps. J. Pulp Paper Sci., 16(1):J37, 1990.
- N. Gurnagul, S. Ju, P. Shallhorn, and K. Miles. Optimizing high-consistency refining conditions for good sack paper quality. In 59th Appita Annual Conference and Exhibition: Incorporating the 13th ISWFPC (International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry), Auckland, New Zealand, 16-19 May 2005: Proceedings, page 379. Appita Inc., 2005.
- N. Gurnagul, P. Shallhorn, I. Omholt, and K. Miles. Pressurised high-consistency refining of kraft pulps for improved sack paper properties. Appita J., 62(1):25, 2009.
- A. Hakanen and N. Hartler. Fiber deformations and strength potential of kraft pulps. Paperi ja puu, 77(5):339–344, 1995.
- K. Harju and J. Hietanummi. Low and high consistency refining of reinforcement pulp. In Scientific and Technical Advances in Refining and Mechanical Pulping, 2003.
- N. Hartler and J. Nyren. Misaligned zones in cellulosic fibres. part 3: Their influence on the fibre stiffness. Svensk Papperstidn., 71(21):788–789, 1968.
- N. Hartler, O. Danielsson, and G. Ryrberg. Mechanical fiber separation in kraft pulping systems. Tappi J., 59(9):105–108, 1976.
- T. Hattula and H. Niemi. Sulphate pulp fibre flexibility and its effect on sheet strength. Paperi ja Puu, 2:356–361, 1988.
- U. Hirn and R. Schennach. A quantitative analysis of different fiber-fiber bonding mechanisms. In Progress in Paper Physics Seminar, Raleigh, North Carolina, USA September 8-11, 2014.
- U. Hirn, R. Schennach, C. Ganser, M.S. Magnusson, C. Teichert, and S. Östlund. The area of molecular contact in fiber-fiber bonds. In Advances in Pulp and Paper Reserach, Cambridge 2013: Transactions of the 15th Fundamental Research Symposium, pages 201–223, 2013.
- Y. Holzbauer. Anfärbung von Kraftfasern zur Veranschaulichung von Mikrokompressionen. Bachelorarbeit, Inst. f. Zellstoff- Papier- und Fasertechnik, Techn. Univ. Graz, Februar 2015.
- M. Htun and A. De-Ruvo. Relation between drying stresses and internal stresses and the mechanical properties of paper. Fiber-Water Interactions in Paper-Making, 1: 477–487, 1978.

## E. Literaturverzeichnis

---

- M. Htun and A. De-Ruvo. The influence of drying strategies on the relationship between drying shrinkage and strain to failure of paper. Role of Fundamental Research in Papermaking, Mechanical Engineering Publications, Ltd., London, page 385, 1983.
- M. Htun and C. Fellers. The invariant mechanical properties of oriented handsheets. Tappi J., 65(4):113–117, 1982.
- M. Htun, P. Engstrand, and L. Salmen. The implication of lignin softening on latency removal of mechanical and chemimechanical pulps. J. Pulp Paper Sci., 14(5):J109–J113, 1988.
- M.A. Hubbe, O.J. Rojas, L.A. Lucia, and T.M. Jung. Consequences of the nanoporosity of cellulosic fibers on their streaming potential and their interactions with cationic polyelectrolytes. Cellulose, 14(6):655–671, 2007.
- C.B. Ihrman and O.E. Ohrn. Extensible paper by the double-roll compacting process. In Cambridge Symposium, Consolidation of the Paper Web, volume 1, pages 410–434, 1966.
- ISO-15361. Pulps - Determination of zero-span tensile strength, wet or dry., 2000.
- ISO-1924-3. Paper and board - Determination of tensile properties - Part 3: Constant rate of elongation method (100 mm/min)., 2005.
- ISO-1974. Paper - Determination of tearing resistance (Elmendorf method)., 1990.
- ISO-302. Pulps - Determination of Kappa Number., 2004.
- ISO-5264-2. Pulps - Laboratory beating - Part 2: PFI-mill method., 2011.
- ISO-5267-1. Pulps - Determination of drainability - Part1:Schopper-Riegler method., 1999.
- ISO-5269. Pulps - Preparation of laboratory sheet for physical testing - Part 2: Rapid-Köthen method., 2004.
- ISO-536. Paper and Board - Determination of grammage., 1995.
- ISO-554. Standard atmospheres for conditioning and testing and procedure to monitor the atmosphere and conditioning of samples., 1990.
- ISO-5636. Paper and Board - Determination of air permeance and air resistance (medium range) - Part 5: Gurley method., 2003.
- M. Jackson. High consistency refining - a literature survey. Svensk Papperstidn., 70 (16):507, 1967.

## E. Literaturverzeichnis

---

- G. Jayme. Chemical and morphological factors influencing pulp strength properties. Tappi J., 41(11):178A–180A, 1958.
- G. Jayme and M. Harders-Steinhauser. Über die Erkennung von Dichte Unterschieden in Cellulosefasern durch Doppelfärbung. Das Papier, 9(21/22):507–510, 1955.
- F. Jöbstl. Meisterarbeit über HCR. Interner Bericht (Meisterarbeit) der Firma Mondi Frantschach GmbH, Dezember 1999.
- O. Johansson and J. Richardson. The effect of refining zone temperature on refining efficiency and pulp quality. In Proceedings of International Mechanical Pulping Conference, Oslo, Norway, pages 50–58, 2005.
- O. Joutsimo and L. Robertsén. The effect of mechanical treatment on softwood kraft pulp fibers. fiber wall. Paperi ja Puu, 87:41–45, 2005.
- T. Kang. Role of external fibrillation in pulp and paper properties. Lab. Paper Printing Techn., Helsinki Univ. Techn., Report Series A28, 2007.
- T. Kang and H. Paulapuro. Effect of external fibrillation on paper strength. Pulp Paper Canada, 107(7/8):51, 2006.
- H. Kangas and M. Kleen. Surface chemical and morphological properties of mechanical pulp fines. Nordic Pulp Paper Res. J., 19(2):191–199, 2004.
- L. Kappel, U. Hirn, W. Bauer, and R. Schennach. Measuring the bonded area of individual fiber-to-fiber bonds. COST Action E54 Characterisation of the fine structure and properties of papermaking fibres using new technologies, page 247, 2008.
- L. Kappel, U. Hirn, W. Bauer, and R. Schennach. A novel method for the determination of bonded area of individual fiber-fiber bonds. Nordic Pulp Paper Res. J., 24(2):199–205, 2009.
- H. Karlsson, P.I. Fransson, and U.-B. Mohlin. STFI fibermaster. In 1999 SPCI International Conference on New Available Technologies, pages 367–374, 1999.
- A. Karlström, K. Eriksson, D. Sikter, and M. Gustavsson. Refining models for control purposes. Nordic Pulp Paper Res. J., 23(1):129–138, 2008.
- A. Karnis. High-consistency refining of bleached sulfate pulps. Tappi J., 72(6):97–102, 1989.
- R.J. Kerekes. Characterizing refining action in PFI mills. Tappi J., 4(3):9–13, 2005.
- R.J. Kerekes and C.J. Schell. Characterization of fibre flocculation regimes by a crowding factor. J. Pulp Paper Sci., 18(1):J32–J38, 1992.

## E. Literaturverzeichnis

---

- R.P. Kibblewhite. Effects of beating on radiata pine kraft properties: effects of beaters. Appita J., 27(6):418–423, 1974.
- R.P. Kibblewhite and D. Brookes. Factors which influence wet web strength of commercial pulps. Appita J., 28(4):227–231, 1975.
- M.J. Korteoja, A. Lukkarinen, K. Kaski, D.E. Gunderson, J.L. Dahlke, and K.J. Niskanen. Local strain fields in paper. Tappi J., 79:217–224, 1996.
- M.J. Korteoja, K.J. Niskanen, M.T. Kortschot, and K.K. Kaski. Progressive damage in paper. Paperi ja puu, 80(5):364–372, 1998.
- A. Kriebel and R. Sigl. Beeinflussung von fasereigenschaften durch scheiben-disperger und knet-disperger. Wochenblatt für Papierfabrikation, 126(23-24):1212–1217, 1998.
- J. Kritzinger. Automated serial sectioning applied to the analysis of coating layerstructures and fiber cross section properties. PhD thesis, Inst. f. Zellstoff-Papier- und Fasertechnik, Techn. Univ. Graz, Oktober 2010.
- J. Kritzinger, M. Donoser, M. Wiltsche, and W. Bauer. Examination of fiber transverse properties based on a serial sectioning technique. Inst. f. Zellstoff- Papier- und Fasertechnik, Techn. Univ. Graz, 2010.
- J.A. Kurdin. Developments in refining of high-yield kraft pulps. Pulp and Paper, pages 92–95, September 1975.
- K.A. Kure, G. Dahlqvist, M.J. Sabourin, and T. Helle. Development of spruce fibre properties by a combination of a pressurized compressive pretreatment and high intensity refining. In 1999 International Mechanical Pulping Conference, pages 24–26, 1999.
- K.A. Kure, M.J. Sabourin, G. Dahlqvist, and T. Helle. Adjusting refining intensity by changing refiner plate design and rotational speed-effects on structural fibre properties. J. Pulp Paper Sci., 26(10):346–351, 2000.
- J. Lahti, F. Schmied, and W. Bauer. A method for preparing extensible paper on the laboratory scale. Nordic Pulp Paper Res. J., 29(2):317–321, 2014.
- C. Laine, A. Varhimo, and M. Tenkanen. How does the cell wall structure of fibers change during refining? In KCL-STFI Research Seminar on fiber properties, April 23, Stockholm, 2002.
- J. Leitner, G. Seyfriedsberger, and A. Kandelbauer. Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by a heat treatment without water removal: effects on fibre relaxation of PFI-beaten kraft fibers. Europ. J. Wood Prod., 71(6):725–738, 2013a.

## E. Literaturverzeichnis

---

- J. Leitner, G. Zuckerstätter, F. Schmied, and A. Kandelbauer. Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by heat treatment without water removal: effects on tensile properties of unrefined kraft pulp. Europ. J. Wood Prod., 71(1):101–110, 2013b.
- J. Leitner, M. Saren, K. Wöss, and A. Kandelbauer. On estimating local defects of softwood kraft fibers stained with congo red and assessed with a novel fiber analyzer. Ind. Crops Prod., 55:123–129, 2014.
- W. Leonhardt. Faserumformung beim Kneten im Hochtemperaturbereich. Wochenblatt für Papierfabrikation, 131(3):88–93, 2003.
- B. Li, H. Li, Q. Zha, R. Bandekar, A. Alsaggaf, and Y. Ni. Review: effects of wood quality and refining process on TMP pulp and paper quality. BioResources, 6(3): 3569–3584, 2011.
- H. Lichtenegger, A. Reiterer, S. E. Stanzl-Tschegg, and P. Fratzl. Variations of cellulose microfibril angles in softwoods and hardwoods - a possible strategy of mechanical optimization. J. Struct. Biology, 128:257–269, 1999.
- H. Liimatainen, A. Haapala, and J. Niinimäki. Retention of PCC and GCC fillers on chemical pulp fines surfaces. Tappi J., 8(9):38–42, 2009.
- T. Lindström. Der Einfluß chemischer Faktoren auf Faserquellung und Papierfestigkeit. Das Papier, 34(12):561–568, 1980.
- Y.U.E Liu, R.R. Gustafson, J.B. Callis, and W.T. Mc-Kean. A novel method to measure fiber kappa number. Tappi J., 82(9):107 – 111, 1999.
- S.-O. Lundqvist. Application of silviscan for optimal utilization of forests in sweden. In Presentation at the Marcus Wallenberg Prize Seminar, 2001.
- K. Lyytikäinen, E. Saukkonen, I. Kajanto, and J. Kayhko. The effect of hemicellulose extraction on fiber charge properties and retention behavior of kraft pulp fibers. BioResources, 6(1):219–231, 2010.
- M. MacLeod. The top ten factors in kraft pulp yield. Paperi Ja Puu, 89(7):417 – 424, 2007.
- W.D. May, M.R. McRae, K.B. Miles, and W.E. Lunan. An approach to the measurement of pulp residence time in a chip refiner. J. Pulp Paper Sci., 14(3):J47–J53, 1988.
- R. McKinney. Technology of paper recycling. Springer Science & Business Media, 1995.
- K.B. Miles. Refining intensity and pulp quality in high-consistency refining. Paperi ja puu, 72(5):508–514, 1990.

## E. Literaturverzeichnis

---

- K.B. Miles. The essence of high consistency refining. In Marcus Wallenberg Foundation Symposia Proceedings (Sweden), 1998.
- K.B. Miles and A. Karnis. The response of mechanical and chemical pulps to refining. Tappi J., 74(1):157–164, 1991.
- K.B. Miles and W.D. May. The flow of pulp in chip refiners. J. Pulp Paper Sci., 16(2): J63–J72, 1990.
- K.B. Miles and W.D. May. Predicting the performance of a chip refiner; a constitutive approach. J. Pulp Paper Sci., 19(6):J268–J274, 1993.
- K.B. Miles, W.D. May, and A. Karnis. Refining intensity, energy consumption, and pulp quality in two-stage chip refining. Tappi J., 74(3):221–230, 1991.
- P.R. Miller. Fibre and sheet properties resulting from refining stock concentration variation. Appita J., 42(2):125–130, 1989.
- M. L. Minton. Pulp treatment method. US Patent 4,976,819, 1990.
- H. Münster. Energieeffiziente Stoffmahlung. Interner Bericht vom 2.10.2010, dezember 2010.
- U.-B Mohlin. Fiber deformations affect sheet properties. In Fiber Properties - Research Seminar KCL-STFI Joint Chemical Pulp Research Program, 2002.
- U.-B. Mohlin. Beyond the refining intensity concept - Part 1. Fiber property development in LC-refining of chemical pulps. Bis Ende 2016 vertraulicher Bericht der Firma Innventia; zugänglich für Mondi Frantschach GmbH, Dezember 2011a.
- U.-B. Mohlin. Beyond the refining intensity concept - Part 2. LC-refining mechanism and LC-refining practices. Bis Ende 2016 vertraulicher Bericht der Firma Innventia; zugänglich für Mondi Frantschach GmbH, Dezember 2011b.
- U.-B. Mohlin and C. Alfredsson. Fibre deformation and its implications in pulp characterization. Nordic Pulp Paper Res. J., 4:172–179, 1990.
- U.-B. Mohlin, J. Dahlbom, and J. Hornatowska. Fiber deformation and sheet strength. Tappi J., 79(6):105–111, 1996.
- U. Molin and G. Daniel. Effects of refining on the fibre structure of kraft pulps as revealed by FE-SEM and TEM: Influence of alkaline degradation. Holzforschung, 58(3):226–232, 2004.
- L. Mott, S. Urquhart, and S.J. Eichhorn. Relationship between micro-fibril angle and strength of black spruce fibers. J. Materials Sci. let., 20(14):1325–1326, 2001.

## E. Literaturverzeichnis

---

- C.E. Murray and B.B. Thomas. Papermaking characteristics of cedar fibre. Tappi J., 44:625–633, 1961.
- H. Nanko and J. Wu. Mechanisms of paper shrinkage during drying. In Proceedings. 1995 International Paper Physics Conference, pages 159–171, 1995.
- K.J. Niskanen. Paper physics (book 16 of series on papermaking science and technology). Fapet OY, Helsinki, Finland, 1998.
- H. Nisser and W. Brecht. Zwei neue Messkriterien von aufgeschwemmten Fasern zur Beurteilung der Blattfestigkeit. Svensk Papperstidn., 66(2):37–41, 1963.
- J. Olson, B. Allison, T. Friesen, and C. Peters. Fiber fractionation for high-porosity sack kraft paper. Tappi J., 84(6):66, 2001.
- D. Ouellet, C.P.J. Bennington, J.J. Senger, J.F. Borisoff, and J.M. Martiskainen. Measurement of pulp residence time in a high-consistency refiner. J. Pulp Paper Sci., 22(8):J301–J305, 1996.
- D.H. Page. The axial compression of fibres- a newly discovered beating action. Pulp Paper Canada, pages 2–12, 1966.
- D.H. Page and F. El-Hosseiny. Mechanical properties of single wood pulp fibres. Part4: Fibril angle and the shape of the stress-strain cpart. Pulp Paper Canada, 84:99, 1983.
- D.H. Page and R.S. Seth. The elastic-modulus of paper. Part 3: The effects of dislocations, microcompressions, curl, crimps, and kinks. Tappi J., 63(10):99–102, 1980a.
- D.H. Page and R.S. Seth. The elastic-modulus of paper. Part 2: The importance of fiber modulus, bonding, and fiber length. Tappi J., 63(6):113–116, 1980b.
- D.H. Page and P.A. Tydeman. A new theory of the shrinkage, structure and properties of paper. In F. Bolam, editor, The formation and structure of paper, volume 1, pages 397–425. 1962.
- D.H. Page, F. El-Hosseiny, K. Winkler, and R. Bain. The mechanical properties of single wood-pulp fibres. Part 1: A new approach. Pulp Paper Canada, 73(8):72–77, 1972.
- D.H. Page, R.S. Seth, and J.H. De-Grace. Elastic-modulus of paper. Part 1: Controlling mechanisms. Tappi J., 62(9):99–102, 1979.
- D.H. Page, M.C. Barbe, R.S. Seth, and B.D. Jordan. The mechanism of curl creation, removal and retention in pulp fibres. J. Pulp Paper Sci., 10(3):J74–J79, 1984.
- D.H. Page, R.S. Seth, B.D. Jordan, and M.C. Barbe. Curl, crimps, kinks and microcompressions in pulp fibres: Their origin, measurement and significance. In Proceedings 8th Fundamental Research Symposium Oxford, pages 183–227, 1985.

## E. Literaturverzeichnis

---

- H. Pakarinen. Papermaking science and technology. Book 7: Recycled Fiber and Deinking. Jyväskylä, Finland: Gummerus Printing. Pg, 2000.
- D.E. Peakes. Combined high and low consistency refining of bleached kraft pulps. Tappi J., 50(9):38A –42A, 1967.
- L.J. Pelletier, R.S. Seth, M. Barbe, and D.H. Page. The effect of high-consistency mechanical treatment on the properties of sulphite pulps. J. Pulp Paper Sci., 13(4): J121–J125, 1987.
- T. Pettersson. On-line crill measurements for improved control of refining. Control Systems, SPCI, Stockholm, 2010.
- E. Poppel and C. Turtureanu. Some considerations about MC refining. Celuloza si hartie, 49(2):13 – 18, 2000.
- A. Potthast and A.W. Krottschek. Handbook of pulp. 2, 2006. Kapitel Chemical Pulping Processes.
- O. Ramezani and M.M. Nazhad. The effect of coarseness on paper formation. Paper Science and Industry Dept., African Pulp and Paper Week, pages 1–5, 2004.
- E. Retulainen and K. Nieminen. Fibre properties as control variables in papermaking. Part 2: Strengthening interfibre bonds and reducing grammage. Paperi ja puu, 78 (5):305–312, 1996.
- W. RUF. Mahlung von Zellstoff bei verschiedenen pH-Werten. Interner Bericht der Firma Mondi Frantschach GmbH Nr. 8711, April 1981.
- W. RUF. Zellstoffkochungen bei verschiedenen Kappa-Zahlen. Interner Bericht der Firma Mondi Frantschach GmbH No. 9619, April 1984.
- W. RUF. Zellstoffmahlung in der PFI-Mühle bei verschiedenen Konsistenzen. Interner Bericht der Firma Mondi Frantschach GmbH, Jänner 1991.
- M. Rodhammar and P. Larsson. Fukthaltsförsök TM i Mörrum. FM-2.01/I-02.01. Unveröffentlichter Bericht Södra Report PA-07.11 Quality aspects of dry content in market pulp and resulting storage issues – a literature review von C. Fechter, 2001.
- L. Salmén and J. Berthold. The swelling ability of pulp fibres. Fundamentals of Papermaking, pages 683–701, 1997.
- L. Salmen et al. Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials. Royal Institute of Technology Stockholm, 1982.
- A.M. Scallan. The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review. Tappi J., 66(11):73–75, 1983.



## E. Literaturverzeichnis

---

- SCAN-622002. Water retention value of chemical pulps., 2000.
- SCAN-C26. Pulps - Laboratory Sheets - Determination of physical properties.
- SCAN-CM15. Pulps-viscosity in cupriethylenediamine solution., 1999.
- SCAN-T-275. Screening of pulp (Somerville-type equipment),, 2007.
- F.J. Schmied, C. Teichert, L. Kappel, U. Hirn, W. Bauer, and R. Schennach. What holds paper together: Nanometre scale exploration of bonding between paper fibres. Scientific reports, 3, 2013.
- P. Schniewind. On differences in the tensile strength of earlywood and latewood tracheids. Holz Roh. Werkstoff, 24(10):502506, 1966.
- E. Schwaiger. Grundlagen und Technologien zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Kraftpapieren. PhD thesis, PhD Tesis Universität für Bodenkultur, Wien, 2009.
- C. Scott-Kerr. Manufacture of multiwall sack papers. Pulp Paper Canada, 98(5):T159–T162, 1997.
- J.J. Senger, D. Ouellet, and C.P.J. Bennington. Effects of pulp furnish and refiner speed on residence time in a high-consistency refiner. Tappi J., 81(4):152–158, 1998.
- R.S. Seth. Fibre quality factors in papermaking— Part 2: The importance of fibre coarseness. In MRS Proceedings, volume 197, page 143. Cambridge Univ Press, 1990.
- R.S. Seth. Optimizing reinforcement pulps by fracture toughness. Tappi J., 79(1): 170–178, 1996.
- R.S. Seth. The response of never-dried and dried chemical pulps to refining. In 6th PIRA International Refining Conference, Cincinatti, Ohio, March 2001, 2001a.
- R.S. Seth. Zero-span tensile strength of papermaking fibres. Paperi ja puu, 83(8): 597–604, 2001b.
- R.S. Seth. The measurement and significance of fines. Pulp Paper Canada, 104(2): 41–44, 2003.
- R.S. Seth. Understanding sheet extensibility. In ANNUAL MEETING-PULP AND PAPER TECHNICAL ASSOCIATION OF CANADA, volume 90, pages 51–60. Pulp and Paper Technical Association of Canada; 1999, 2004.
- R.S. Seth. The importance of fibre straightness for pulp strength. Pulp Paper Canada, 107(1):34, 2006.

## E. Literaturverzeichnis

---

- R.S. Seth and C.H.P. Bennington. Fiber morphology and the response of pulps to medium-consistency fluidization. Tappi J., 78(12):152–154, 1995.
- R.S. Seth and D.H. Page. Fracture resistance: a failure criterion for paper. Tappi J., 58(9):112–117, 1975.
- V. Setterholm and E.W. Kuenzi. Fiber orientation and degree of restraint during drying. Tappi J., 53(10):1915–1920, 1970.
- P. Shallhorn and N. Gurnagul. A simple model of the air permeability of paper. In 14th Fundamentals Research Symposium, Oxford, pages 475–489, 2009.
- P. Shallhorn and N. Gurnagul. A semi-empirical model of the tensile energy absorption of sack kraft paper. BioResources, 5(1):455–476, 2010.
- D. Sikter, A. Karlström, P. Engstrand, and J. Czmaidalka. Using the refining zone temperature profile for quality control. In 2007 International Mechanical Pulping Conference, pages 7–9, 2007.
- J. Silvy. Effects of drying on web characteristics. Part 2: Conditioning of structure during drying-effects on web characteristics. Paper Techn. Ind., 12(6):445, 1971.
- F.L. Simons. A stain for use in the microscopy of beaten fibers. Tappi J., 33(7):312–314, 1950.
- J.C. Sjöberg and H. Höglund. Refining system for sack paper pulp. Part 1: HC refining under pressurised conditions and subsequent LC refining. Nordic Pulp Paper Res. J., 20(3):320–328, 2005.
- J.C. Sjöberg and H. Höglund. High consistency refining of kraft pulp for reinforcing paper based on TMP furnishes. In International Mechanical Pulping Conference, Minneapolis, Minnesota, USA, 2007a.
- J.C. Sjöberg and H. Höglund. Plug screw and bisulfite treatment under pressurized conditions and subsequent LC refining. Nordic Pulp Paper Res. J., 22(1):61–71, 2007b.
- E. Sjöström. The origin of charge on cellulosic fibres. Nordic Pulp Paper Res. J., 4: 90–93, 1989.
- E. Stephansen. Beating of cellulose. Norsk skogind., 2:207–222, 1948.
- J.E. Stone and A.M. Scallan. The effect of component removal on the porous structure of the cell wall of wood. Part 2: Swelling in water and the fibre saturation point. Tappi J., 50(10):T288, 1967.
- A. Sundberg, A.V. Pranovich, and B. Holmbom. Chemical characterization of various types of mechanical pulp fines. J. Pulp Paper Sci., 29(5):173–178, 2003.

## E. Literaturverzeichnis

---

- B. Svensson. Frictional studies and high strain rate testing of wood under refining conditions. FSCN, Mid Sweden Univ., 2007.
- J.L. Thorpe. Paper as an orthotropic thin plate. Tappi J., 64(3):119–121, 1981.
- E. Tiikkaja. Fibre dimensions: their effect on paper properties and required measuring accuracy. Pulp Paper Canada, 100(12):114–116, 1999.
- B. Vikström. Defibration in high-yield kraft pulping. influence of degree of washing on the physical properties of cooked wood chips and on the results of the defibration. Tappi J., 62(8):69–72, 1979.
- B. Vikström and L.-A. Hammar. Defibration in chemimechanical pulping. viscoelastic properties of kraft, sulfide/sulfite and bisulfite cooked spruce wood. Svensk Papperstidn., 6:171–177, 1979.
- H. Vomhoff and M. Bouveng. Permeansvariationer hos papersark - analys- och provningsdagrar. In Beyond, No 4, ISSN 1652 - 6503, volume xx, page xx. STFI-Packforsk, 2008.
- L. Wallbäck, U. Edlund, B. Nordén, T. Iversen, and U.B. Mohlin. Multivariate characterization of pulp. Part 2: Interpretation and prediction of beating processes. Nordic Pulp Paper Res. J., 6(3):104–109, 1991.
- A.B. Wardrop and H.E. Dadswell. The occurrence, structure and properties of certain cell wall deformations. J. Coun. Sci. Ind. Res. Aust., 221(5):14–32, 1947.
- A.J. Watson, F.H. Phillips, R.B. Bain, and J.S.M. Venter. Beating at high stock concentrations in PFI mill. Appita J., 20(2):267–277, 1966.
- W.B. West. High consistency refining of fibres. Tappi J., 47(6):313–317, 1964.
- P. Widsten, J.E. Laine, P. Qvintus-Leino, and S. Tuominen. Effect of high-temperature fiberization on the chemical structure of softwood. J. Wood Chem. Techn., 21(3): 227–245, 2001.
- M. Wiesinger. Temperatureinfluss bei der Niederkonsistenz-Mahlung. Interner Bericht der Mondi Frantschach GmbH, März 2007.
- L. Wong, M.T. Kortschot, and C.T.J. Dodson. Effect of formation on local strain fields and fracture of paper. J. Pulp Paper Sci., 22(6):J213–J219, 1996.
- G. Zeng. Review of the technology of producing sack paper with high yield kraft pulp. Zhong guo zao thi (China Pulp Paper), 15(1):1127–1123, 1996.