

LENZINGER BERICHTE

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zellstoffherstellung und Recycling von Roh- und Hilfsstoffen nach dem Lenzinger Mg-Bisulfitverfahren Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG/ Lenzing, Austria	5
Herstellung von Kunstfaserzellstoff nach dem Organosolv-Aufschlußverfahren Dr. Dipl.-Ing. W. Peter, O. Höglinger, Lenzing AG/Lenzing, Austria	12
Graphitinkorporierte Viskosefaser zur Herstellung von Dichtungen Adalbert Wimmer, Lenzing AG/ Lenzing, Austria	18
Brennkasten nach 50050 — Einfluß des Belüftungsspaltens auf das Ergebnis von Brennversuchen Dr. G. Faltlhansl, Lenzing AG/ Lenzing, Austria	22
Begriffe auf dem Gebiet des Brandverhaltens — Weiterentwicklung von DIN 50060 Dr. Martin Rieber, Kronberg, Bundesrepublik Deutschland	29
Der Einfluß eines Zusatzstoffes und einer Aktivierung auf das Fließverhalten der Viskose und auf die Fadeneigenschaften Dr. Nadia Shukry, Zenat A. Nagieb, National Research Centre, Kairo, Ägypten	33
Inhaltsverzeichnis	37

Zellstoffherstellung und Recycling von Roh- und Hilfsstoffen nach dem Lenzinger Mg-Bisulfitverfahren

Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, Lenzing/Österreich

Bei der Herstellung von Zellstoff aus Holz können nur knapp 40% des Ausgangsstoffes als verkaufsfähiges Produkt genutzt werden.

Der nichtcellulosische Teil des Holzes ist nach der Aufschlußreaktion zusammen mit den dabei benötigten Chemikalien in einer wäßrigen Lösung geringer Konzentration enthalten. Die Emission der nicht als Produkt verwertbaren Holzinhaltstoffe bedeutet eine nahezu irreversible Belastung der jeweiligen Vorfluter.

Aus diesem Grunde wurde bereits in den fünfziger Jahren ein neues Verfahren entwickelt, mit dem es möglich war, einen Großteil der nichtflüchtigen, nichtcellulose Fraktion energetisch zu nutzen und die eingesetzten Chemikalien zurückzugewinnen.

Nach erfolgreichen Pilot- und Großversuchen wurde Anfang der sechziger Jahre auf dieses neue Verfahren (Lenzinger Magnesiumbisulfitverfahren) umgestellt. In den nachfolgenden Jahren gelang es, durch Verfahrensoptimierung die Rückgewinnungsraten deutlich zu erhöhen. 1979 wurden knapp 85% des nicht-cellulose Anteils des Holzes energetisch genutzt. Die beim Holzaufschluß entstehenden flüchtigen Verbindungen, wie Essigsäure, Furfural, Methanol u.a., belasteten aber weiterhin den Vorfluter.

Die siebziger Jahre und die ersten achtziger Jahre brachten schließlich den Erfolg einer intensiven Forschungsarbeit: Es gelang, die mengenmäßig bedeutsamsten Abwasserinhaltsstoffe Essigsäure und Furfural mit Hilfe eines in Lenzing entwickelten Verfahrens selektiv aus dem Abwasser zu extrahieren und zu einer verkaufsfähigen Form aufzubereiten. 40% der ursprünglichen Gesamtwasserfracht werden als Wertstoffe zurückgewonnen. Damit können derzeit bereits 95% des Holzes oder 91,6% der nicht-cellulose Holzbestandteile verwertet werden. Eine weitere Erhöhung der Rohstoffausbeute auf insgesamt 97,5% ermöglicht die anaerobe Reinigung der restlichen Zellstoffabwässer.

During pulp production from wood nearly 40% of the basic material may be used as product suitable for sale.

After digestion the non-cellulose part of the wood is contained in an aqueous solution of low concentration with the chemicals used for that reaction. Thus, the emission of substances contained in the wood which cannot be used as a product represents a nearly irreversible pollution load of the respective drainage channels.

For this reason a new process was developed already in the 50s by means of which it was possible to utilize energetically the major part of the non-volatile, non-cellulose fraction and to recover the chemicals used.

After successful tests on a pilot and industrial scale this new method was adapted at the beginning of the 60s (Lenzing Magnesium Bisulfite Process). In the years that followed it was possible to increase significantly the recovery rates by optimization of the process. In 1979 a little less than 85% of the non-cellu-

losic wood fraction was utilized energetically. However, the volatile compounds produced during wood digestion such as acetic acid, furfural, methanol, etc. still represent a pollution load for the drainage channel.

The 70s and 80s finally produced a successful outcome due to intensive research work. It was possible to extract selectively components from the waste water present in major amounts, i.e. acetic acid and furfural, by means of a process developed in Lenzing and to recover them into a form that was suitable for sale. 40% of the original waste water load are recovered as valuable substances. Thus, at present already 95% of the wood or 91.6% of the non-cellulose wood components may be utilized. A further increase of the raw material recovery to a total of 97.5% will be possible by anaerobic treatment of the remaining pulp waste water.

1. Einleitung

Unsere Hauptprodukte sind die Viskose- und die Modalfaser. Weitere Produkte sind: Papier, SF-Maschinen, synthetische Folien, Schnittholz, Natriumsulfat, Essigsäure, Furfural und Zellstoff. Da Zellstoff als Rohprodukt zur Herstellung von Papier, Viskose- und Modalfaser dient, ist es mengenmäßig unser Hauptprodukt. Es werden jährlich über 125 000 t Zellstoff nach dem sauren Magnesiumbisulfitverfahren erzeugt. Knapp über 90% davon ist Kunstfaserszellstoff auf Buchenholzbasis, der in der Viskosefaserproduktion weiterverarbeitet wird.

2. Verfahrensbeschreibung — Zellstoffherstellung nach dem Magnesiumbisulfitverfahren

Kunstfaserszellstoff besteht zu über 90% aus Cellulose (α -Cellulose), die im Buchenholz zu 38—40% enthalten ist.

Die restlichen 60—62% des Holzes bestehen zur einen Hälfte aus Verbindungen, die aufgrund der chemischen und strukturellen Zusammensetzung dem Holz die notwendige Festigkeit verleihen (Lignin) und zur anderen Hälfte aus kurzkettigen und uneinheitlich zusammengesetzten »zuckerähnlichen Verbindungen« (Hemicellulosen).

Zusammensetzung des Buchenholzes:

- 25,0% Lignin,
- 38,0% α -Cellulose,
- 20,3% Pentosen,
- 14,0% sonstige Hemicellulose,
- 2,3% Alkohol-Benzolextrakt,
- 0,4% Asche.

Die Isolierung oder Trennung der Cellulose von den beiden organischen Begleitsubstanzen des Holzes ist nicht leicht, da die reaktiven Stellen der Moleküle (Funktionalitäten) in den drei Holzbestandteilen sehr ähnlich sind und außerdem sowohl chemische als auch physikalische Bindungen zwischen den einzelnen Substanzklassen bestehen. Die reaktiven Verbindungen der Aufschlußflüssigkeit beim *sauren Magnesiumbisulfitverfahren* sind das Hydrogensulfit, physikalisch gelöstes Schwefeldioxid und Magnesiumoxid. Das Hydrogensulfit reagiert bei erhöhten Temperaturen und Drücken mit dem Lignin, aber auch mit speziellen funktionellen Gruppen der Hemicellulosen zu salzartigen Verbindungen, die unter dem Einfluß der Säure $\text{SO}_2 \cdot \text{aq}$ zu wasserlöslichen Verbindung reagieren (Abb. 1).

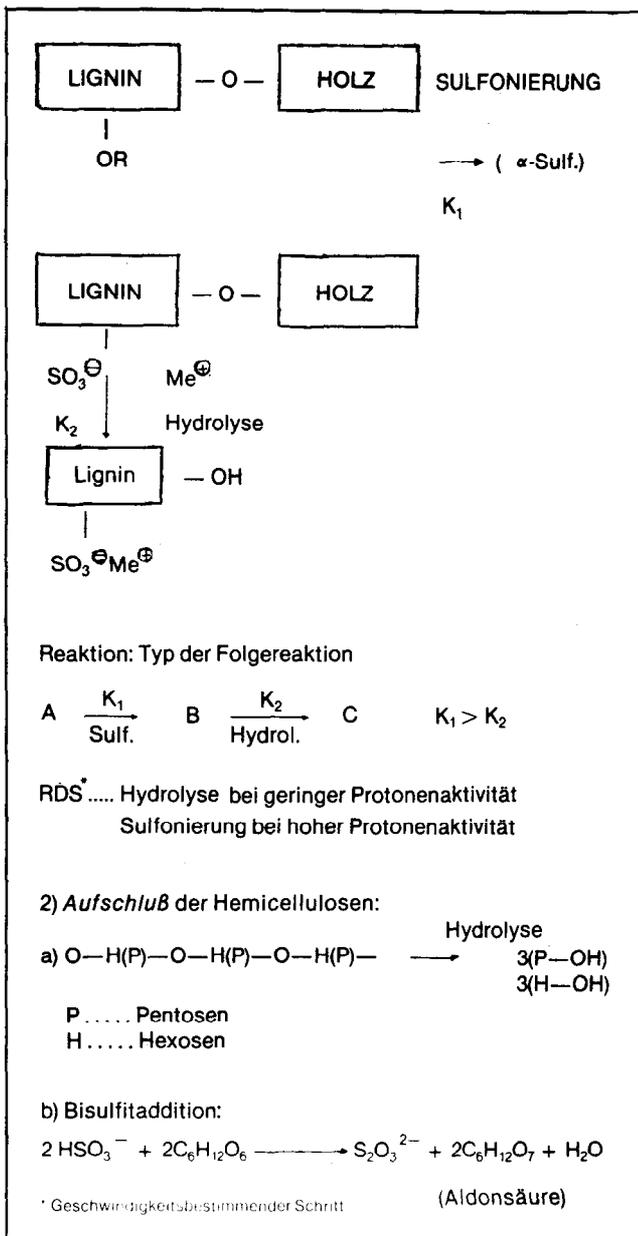


Abb. 1: Aufschluß der Ligninverbindungen

Die Abbaureaktion ist im wesentlichen die Hydrolyse, die Spaltung der glykosidischen Bindung. Am leichtesten hydrolysierbar sind die furanoiden Gruppen (Arabinose). Der Abbau erfolgt an den acetalen Endgruppen der Polysaccharide und führt zu löslichen *Oligo-* bzw. Monosacchariden.

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Kochung ist auch das richtige Konzentrationsverhältnis MgO : SO₂. Ist beispielsweise die MgO-Konzentration zu gering, so bildet sich bei T ~ 120–130°C freie Ligninsulfonsäure, die zu einer Kondensation dieser Säure führt. Dieses Produkt ist unlöslich — man spricht von einer *Schwarzkochung*.

Die Reaktion der Aufschlußchemikalien mit Cellulose wird, sehr vereinfacht ausgedrückt, durch die beiden Begleitsubstanzen Lignin und Hemicellulose verhindert (15–30fach geringere Hydrolysegeschwindigkeit als Hemicellulose; Ursache: Cellulose besteht größtenteils aus geordneten kristallinen Bereichen und ist dadurch gegenüber Hydrolyse beständiger als die Hemicellulose).

Leider ist in der Praxis eine vollständige Trennung der Cellulose von Lignin und Hemicellulose während des Kochprozesses nicht möglich, da der *Schutzeffekt* des Lignins nur bis zu einem gewissen Restligningehalt gegeben ist. Der Abbau der Celluloseketten ist gegen Ende der *Holzkochung* die dominierende Konkurrenzreaktion zur Auflösung von Lignin und Hemicellulosen. Der Kochvorgang muß abgebrochen werden, ehe die Celluloseketten zu kurz und damit als Produkt unbrauchbar sind. Dabei ermöglicht die Herstellung von Kunstfaserzellstoff einen sehr weitgehenden und vollständigen Holz-aufschluß, da die Celluloseketten zur Viskosefaserzeugung im Vergleich zur Herstellung reißfester Papiere wesentlich kürzer sind und auch sein müssen.

Die Trennung des Rohzellstoffes von den gelösten Holzbegleitstoffen erfolgt nun schon seit 1976 mit Hilfe dreier in Serie geschaltener, je zweistufiger Druckfilter, gekoppelt mit einer Gegenstromwäsche. Das Ausmaß der Phasentrennung (fest/flüssig) beträgt seit 1976 durchschnittlich 99% (siehe Recycling: 3.1. organische Inhaltsstoffe; 3.2. Chemikalien).

Der Rohzellstoff wird in der sog. *Zellstoffsartierung* von unaufgeschlossenen Holzteilchen, Ästen, Sand und weiteren nicht cellulosehaltigen Begleitmaterialien befreit. Gleichzeitig wird der Rohzellstoff auch gewaschen und die noch anhaftende gelöste Lignosulfonatfraktion zu etwa zwei Drittel ins Abwasser gespült. Der gewaschene und sortierte Buchenrohzellstoff enthält etwa 1 bis 1,5% gebundenes Lignin. Lignin-verunreinigter Rohzellstoff ist wegen der speziellen chemischen Struktur des Lignins braun gefärbt.

Lignin und kurzkettige Hemicellulosen sind Verunreinigungen, die die Qualität eines Kunstfaserzellstoffes negativ beeinflussen: Filtrierbarkeit, Festigkeit und Anfärbung von Viskosen bzw. Viskosefasern, hergestellt aus ligninverunreinigten Zellstoffen, sind deutlich schlechter als aus delignifizierten Zellstoffen.

Aus diesen Gründen ist die Delignifizierung des Rohzellstoffes erforderlich. Während eines mehrstufigen Bleichprozesses werden die *organischen Verunreinigungen* (Lignin, Hemicellulose, Harze) mit Hilfe von Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Natronlauge und Natriumhypochlorit oxidiert, hydrolysiert und dabei in eine wasser- bzw. natronlauge-lösliche Form überführt.

Leider werden durch die Bleichchemikalien nicht nur Verunreinigungen, sondern auch die Cellulose selbst angegriffen. Bei einer erforderlichen Delignifizierungsrate von 85 bis 90% und einem *lauge-* und *säureunlöslichen* Celluloseanteil (= α-Cellulose) von 90% beträgt der gesamte Stoffverlust etwa 5–7%. Der im Prozeßabwasser enthaltene Bleichverlust gelangt in den Vorfluter.

Der gebleichte Zellstoff wird gewaschen und vorgetrocknet (48 bis 49% Trockengehalt), ehe er als Rohstoff zur Viskosefasererzeugung eingesetzt wird.

3. Recyclisierungsverfahren

3.1. Holzinhaltstoffe

Die zur Zellstoffherzeugung nicht verwendbaren Holzbegleitsubstanzen Lignin, Hemicellulose und deren flüchtige bzw. nichtflüchtige Folgeprodukte sind in der Aufschlußflüssigkeit (in der Terminologie der Zellstoffherzeuger auch *Dünnlauge* genannt) gelöst.

Wie bereits erwähnt, beträgt die Erfassung der nach dem

Holzaufschluß vorliegenden wäßrigen Fraktion seit der Inbetriebnahme mehrstufiger Druckfiltereinheiten 99%. Die Konzentration der nichtflüchtigen Inhaltsstoffe beträgt 17 bis 18%. Die energetische Nutzung dieser Stoffe setzt eine Konzentrierung auf einen Trockengehalt von 53 bis 55% ($\hat{=}$ Dicklauge) voraus. Die eingedickte Ablauge hat einen Heizwert von ca. 7500 kJ/kg und wird in speziell konzipierten Verbrennungskesseln zur Hochdruckdampferzeugung genutzt.

Die bei der Eindampfung der Dünnlauge entstehenden Brüden enthalten die leicht flüchtigen Nebenprodukte aus dem Holzaufschluß (Tab. 1).

Tabelle 1: Zusammensetzung der Buchenholzbrüdenkondensate

		Bildungsreaktion
Essigsäure:	15—18 g/l	Hydrolyse von Acetylgruppen, z.B. Subst. am C ₃ -Kohlenstoffatom d. Xylose
Furfurol:	3—4 g/l	Dehydratisierung von Pentosen
Methanol:	2—3 g/l	Demethoxylierung, z.B. von Verbindungen mit Syringylstruktur
Ameisensäure:	0,1 g/l	Hydrolyse von Formylgruppen

Der chemische Sauerstoffbedarf des Brüdenkondensats beträgt je nach Konzentration der Inhaltsstoffe zwischen 25 und 30 g/l. Als Abwasser betrachtet, verursacht das Brüdenkondensat zwischen 65 und 70% der Abwasserbelastung der gesamten Zellstoffabrik. Während weltweit das Brüdenkondensat von Sulfitzellstoffabwässern als Abwasser anfällt, betreiben wir seit Beginn 1983 eine Anlage, in der die konzentrierten Inhaltsstoffe des Brüdenkondensats (Essigsäure und Furfurol) extrahiert, getrennt und schließlich zur »p.a.-Qualität« aufgearbeitet werden.

3.1.1. Anlage zur Extraktion von Kondensatinhaltsstoffen (= Brüdenkondensatextraktionsanlage)

Der Gesamtprozeß gliedert sich in zwei Verfahrensab-

schnitte: in den Extraktionsteil und in den Aufarbeitungsteil (Abb. 2).

Mit Hilfe eines polaren, wasserunlöslichen und nichtflüchtigen Stoffes werden in einer Kolonne im Gegenstrom die organischen Inhaltsstoffe, wie Essigsäure, Furfurol, Methanol, Ameisensäure u.a. aus dem Abwasser extrahiert. — Das beladene Extraktionsmittel wird in einer mit Dampf indirekt beheizten Strippkolonne von den aufgenommenen flüchtigen Inhaltsstoffen befreit. Das gereinigte Extraktionsmittel wird, bevor es erneut zur Extraktion eingesetzt wird, im Gegenstrom zu dem der Strippkolonne zugeführten Extraktionsmittel abgekühlt.

Die am Kopf der Strippkolonne ausgetriebenen Verbindungen liegen nun in konzentrierter Form vor und bilden das sogenannte Rohprodukt.

Im ersten Schritt der Aufarbeitung werden die am leichtesten flüchtigen Substanzen (z.B. Methanol usw.) aus dem Rohprodukt ausgetrieben. In der nächsten Stufe wird das Rohprodukt mit einem speziellen Destillationshilfsmittel entwässert. Das ist die Voraussetzung für eine quantitative Trennung von Essigsäure und Furfurol mit Hilfe der Destillation. In einer letzten Stufe erfolgt die Reinigung der Produkte: Essigsäure und Furfurol.

3.1.2. Ausmaß der Recyclierung (bzw. Verwertung) C-haltiger Verbindungen

1) Nichtflüchtige Stoffe (inkl. Bleich- und Stoffverlust)

- Maßnahmen: — 99,1%ige Erfassung der Dünnlauge,
- energetische Verwertung der Sortierverluste.

Rückgewinnung (%)	Basis
84,7	Gewicht
86,6	Kohlenstoffgehalt
87,6	CSB

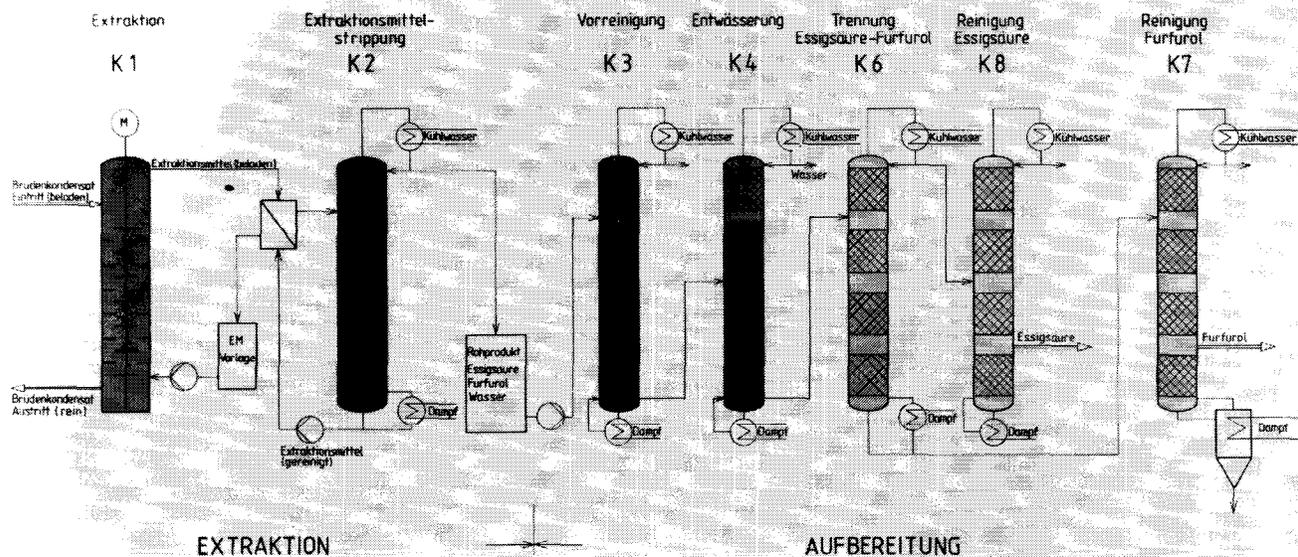


Abb. 2: BKE—Anlage: Fließschema

2) *Flüchtige Stoffe* (Brüdenkondensat-inhaltsstoffe)

- Maßnahmen: Extraktionswirkungsgrad:
 - Essigsäure > 80%
 - Furfurol > 85%
 - Erfassungsgrad > 90—95%

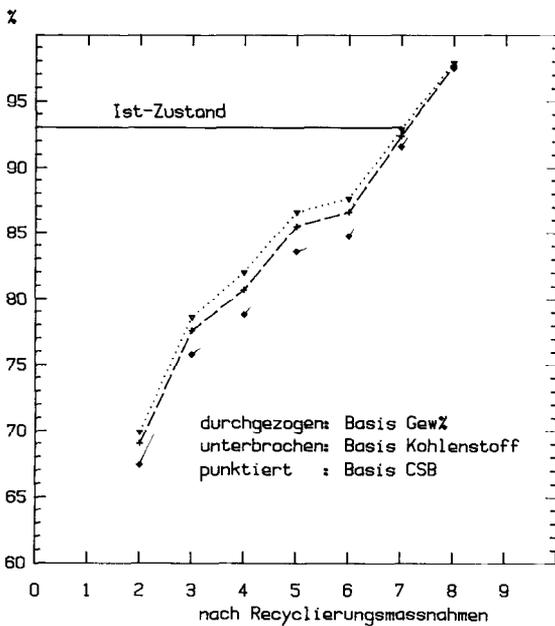
Rückgewinnung (%)	Basis
68,5	Gewicht
70,0	Kohlenstoffgehalt
67,0	CSB

3) Summe C-hältiger Verbindungen

Maßnahmen: Siehe 1 und 2

Rückgewinnung (%)	Basis
91,6	Gewicht
92,4	Kohlenstoffgehalt
90,9	CSB

Graphische Darstellung der Rohproduktverwertung in den Abbildungen 3 und 4.



- durchgezogen: Basis Gew%
 unterbrochen: Basis Kohlenstoff
 punktiert : Basis CSB
-0% Erfassung
 -80 %-ige Erfassung der Ablauge
 -90 %-ige Erfassung der Ablauge
 -93,5%-ige Erfassung der Ablauge
 -99,1%-ige Erfassung der Ablauge
 -99,1%-ige Erfassung + Spukstofferfassung
 -99,1%-ige Erf.+Spuksterf. + BKE (Wirkungsgrd. 70%)
 -7 + anaerobe Restabwasserreinigung

Abb. 3: Ausmaß der Recyclierung nichtcellulosischer Holz-inhaltsstoffe

4) Zusammenfassung anhand einer *Massenbilanz* (Abb. 5):

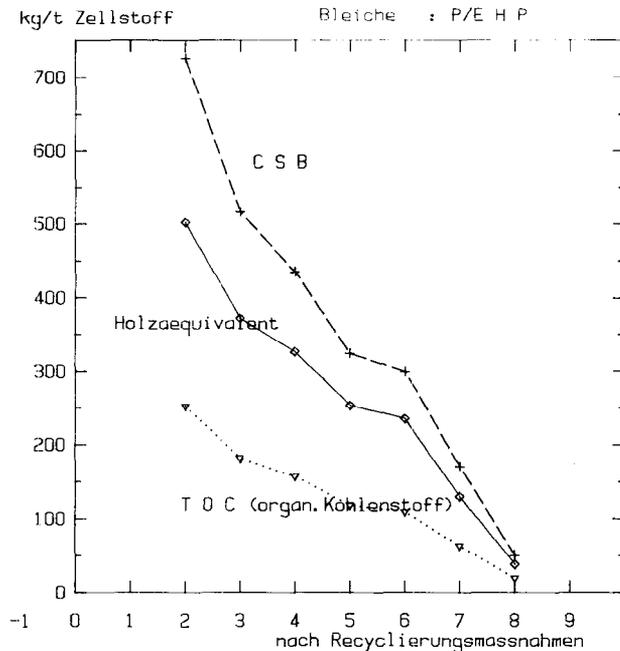
3.2. Aufschluß — Chemikalien

In der Dicklauge sind auch die Aufschlußchemikalien MgO und SO₂ · aq enthalten. Der überwiegende Anteil des Schwefels (> 70%) ist in Form einer Sulfonatgruppe am Lignin gebunden (α-C-Substitution). Der restliche Schwefel liegt in der für den Holzaufschluß inaktiven Sulfatform als wasserlösliches MgSO₄ vor.

Im Magnesiumbisulfitkreisprozeß entspricht der *Laugenkessel* einem thermischen Reaktor, wo Magnesium und Schwefel in der Dicklauge in geringer Sauerstoffatmosphäre zu Magnesiumoxid und Schwefeldioxid reagieren. Damit ist der Chemikalienkreislauf geschlossen und die Basischemikalien zur Erzeugung der Kochsäure neu aufbereitet. Die wesentliche Funktion des Kessels ist die Erzeugung von Hochdruckdampf. Zur effektiven Erfüllung beider Funktionen wurde ein spezielles Verbrennungssystem entwickelt. Wesentliches Merkmal ist, daß die Lauge über dampfbetriebene Zerstäuber von unten in die Brennkammer gegen die Brennkammerdecke eingedüst wird, während die vorgewärmte Verbrennungsluft von der Brennkammerdecke nach unten strömt. Um einen guten Ausbrand und eine quantitative thermische Dissoziation von MgSO₄ zu erzielen, muß die Brennkammer-temperatur, gemessen in der Brennebene, etwa 1250 bis 1300°C betragen.



Rohprodukt: Buchenholz
 Produkt : Kunstfaserzellstoff
 Bleiche : P/E H P



- 1....0% Erfassung
- 2...80% Erfassung
- 3...90% Erfassung
- 4...93,5% Erfassung
- 5...99,1% Erfassung
- 6...5 incl. Spukstoffverwertung
- 7...6 incl. BKE mit 70%CSB-Elim.
- 8...7+anaerobe Restabwasserreinigung

Abb. 4: Spezifische Abwasserbelastung: Reduktion nach Recyclierungsmaßnahmen

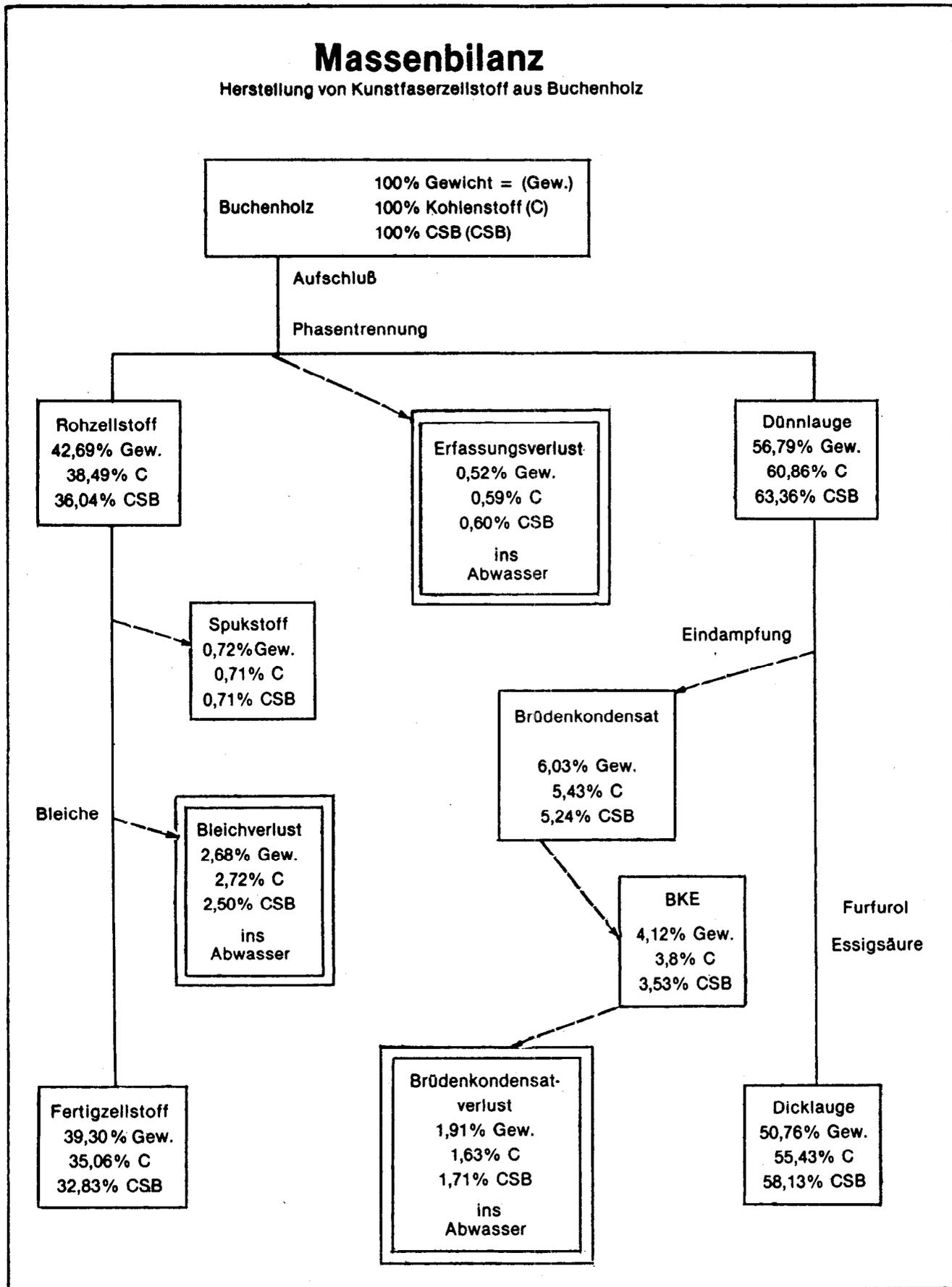


Abb. 5: Massenbilanz: Herstellung von Kunstfaserzellstoff aus Buchenholz

3.2.1. Abscheidung von MgO und Absorption von SO₂ als Mg(HSO₃)₂

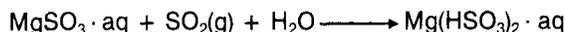
Das Rauchgas aus der Laugenverbrennung enthält neben SO₂ und MgO als Kreislaufchemikalien noch CO₂ und Sauerstoff.

Die Abtrennung der MgO-Asche aus dem Rauchgas erfolgt (nach einem speziellen Lenzinger Patent) durch die sogenannte **Naßentstaubung**: Das Rauchgas wird in einer Einschnürung beschleunigt und im Bereich des engsten Querschnittes mit Frischwasser beaufschlagt. Das Rauchgas kühlt dabei von 170–190°C am Kesselende auf 70°C (im Naßfilter) ab.

In einem Arbeitsschritt werden die Rauchgase entascht, gekühlt und MgO-hydratisiert. Der aus dem Naßfilter ausfließende sogenannte Dünnschlamm wird im anschließenden Klärbehälter eingedickt und vollständig hydratisiert. Der Klärtank besitzt einen Überlauf, den sogenannten Klarwasserüberlauf. Hier erfolgt ein kontinuierlicher Ausstrag wasserlöslicher Ballaststoffe.

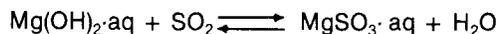
Das abgekühlte und vom MgO befreite Rauchgas wird über ein Saugzuggebläse der **Bisulfit-Absorptionseinheit** zugeführt.

Die Bisulfitstufe ist ein nach dem Venturiprinzip arbeitender Wäscher, aufgebaut aus zwei parallelen Kehlen und Tropfenabscheidern. Mit Hilfe dieser Anordnung läßt sich eine optimale Kontaktierung der Gasphase mit der wäßrigen MgSO₃-Suspension erreichen. Die stöchiometrische Reaktion von MgSO₃·aq mit SO₂(g) ergibt das wasserlösliche Mg(HSO₃)₂.



In der Bisulfitstufe wird also die Rohsäure erzeugt. Das nicht absorbierte SO₂ gelangt in die **Monosulfitstufe**: Sie besteht aus zwei turmartig übereinander angeordneten Absorptionseinheiten. Jede Stufe besteht aus zwei parallel geschalteten, vom Gasstrom aufwärts durchströmten Absorptionseinheiten mit je einem gemeinsam darüber angeordneten Radialtropfenabscheider.

Absorptionsreaktion der Magnesiummonosulfitstufe:



Die Stufe 1 (S1) wird bei einem pH von 6,5 und die Stufe 2 (S2) bei einem pH von 7,5 betrieben, wobei die erforderliche Menge MgO sowohl trocken als auch in Form von Dickschlamm bei den Waschstufen zugesetzt wird.

Die Austragung des gebildeten Magnesiummonosulfits aus dem internen Flüssigkeitskreislauf der Absorptionsstufen in die Sulfit Schleusen erfolgt zur Begrenzung des Feststoffgehaltes in den Stufen S1 und S2.

Das wasserunlösliche MgSO₃ wird in die **Kalischleuse** (Austrag wasserlöslicher Kalisalze bei pH 7–8) austragen und schließlich mit Frischwasser als Transportmittel in die Bisulfitstufe aufgegeben. Somit ist der Absorptionskreislauf geschlossen.

3.2.2. Grenzen der Recyclingierung von Aufschlußchemikalien beim Lenzinger Magnesiumbisulfitverfahren

Der Holzaufschluß erfolgt mit Hilfe einer SO₂-haltigen Kochsäure, deren Schwefeldioxidgehalt zu 75% in Form des amphoteren Hydrogensulfitanions (als gelöstes Magnesiumhydrogensulfit) und zu 25% als physikalisch gelöstes, solvatisiertes Schwefeldioxid vorliegt.

Im Vergleich zur Kochsäure aus **isoelektrischer Magnesiumhydrogensulfitlösung** (= Magnesite-Verfahren) ermöglicht die erhöhte Acidität der **sauren** Magnesiumhydrogensulfitlösung einen deutlich schonenderen und weitergehenden Holzaufschluß.

Die nach Aufschluß in der **Ablauge** enthaltenen Chemikalien können nach dem Lenzinger Verfahren nur in **gebundener** Form als Mg(HSO₃)₂ zurückgewonnen werden. Das bedeutet, daß der Großteil (> 93%) des physikalisch gelösten SO₂ der Kochsäure nicht recycelbar ist und durch **frische** Chemikalien ersetzt werden muß. Nur ein geringer Teil, etwa 7 bis 10% des in der Kochsäure gelösten Schwefeldioxids, kann, zum überwiegenden Teil im Drucksäuresystem der Kocherei, in seiner ursprünglichen Konfiguration (oder Lösungszustand) recycelt werden. Der nicht als **freies** SO₂ zurückgewinnbare Anteil der Kochsäure **muß** als Schwefelverlust in Kauf genommen werden, um nicht den Anteil des gebundenen SO₂ im Kreislaufsystem ständig ansteigen zu lassen. Etwa 75% der S-Verluste gelangen in die wäßrige Phase, 25% in die Gasphase.

3.2.3. Ausmaß der Recyclingierung von Aufschlußchemikalien (Abb. 6)

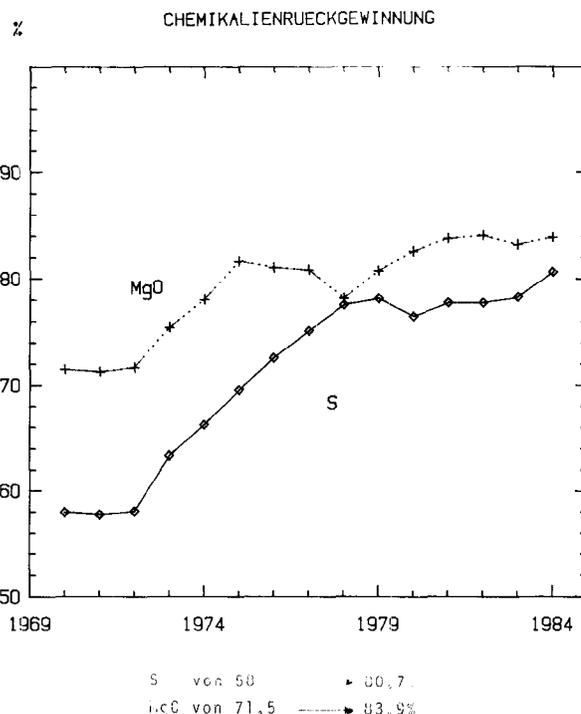


Abb. 6: Ausmaß der Recyclingierung von Aufschlußchemikalien (Chemikalienrückgewinnung)

3.3. Einsparung von Energie und Wasser durch Prozeßoptimierung

3.3.1. Einsparung von Wasser

Wasser gilt als einer der wichtigsten Stoffe für die Zellstoffherzeugung. Wasser wird verwendet zur:

- Lösung der Aufschlußchemikalien,
- Stoffwäsche,
- Verdünnung der Stoffsuspension,
- Lösung der Bleichchemikalien,
- Abkühlung und Erwärmung,

- Lösung und Ausschleusung von Ballaststoffen,
- Holzentrindung und zum
- Stofftransport.

Dennoch gelang es der Zellstoffindustrie und insbesondere in diesem Fall den Wasserverbrauch drastisch zu senken (Abb. 7).

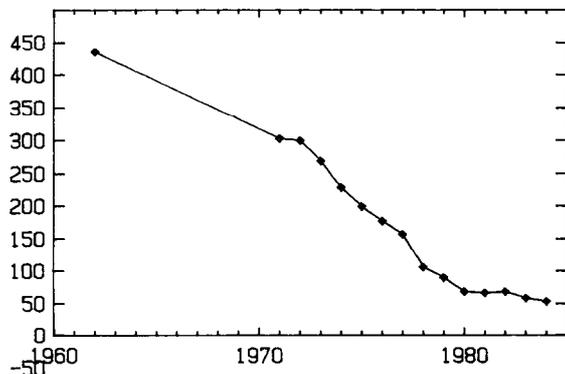
m³/tZ

Abb. 7: Spezifischer Wasserverbrauch

Folgende Maßnahmen waren dazu erforderlich:

- Umstellung von Naß- auf Trockenentrindung,
- Verwendung mehrstufiger Druckfilter zur Trennung der Zellstoffsuspension von den gelösten Holzbegleitstoffen,
- geschlossene Aufbereitung,
- hohes Temperaturniveau in der Zellstoffsartierung,
- Umstellung von Cl₂- auf O₂/H₂O₂-Bleiche: hohes Temperaturniveau möglich.
- Generell gilt: Die konsequente Durchführung einer Gegenstromwäsche bei Ablaugenfassung und Bleiche ermöglicht eine effiziente Frischwassereinsparung.

3.3.2. Energiegewinnung — Energieeinsparung

Die Energiegewinnung bzw. Energieselbstversorgung nimmt mit steigender Rückgewinnung energetisch verwertbarer Holzbegleitstoffe (Dicklauge) zu.*

Die Energieeinsparung erfolgte im wesentlichen durch die Nutzung des Energieinhaltes des *Kochereirohzellstoffes* (inkl. Dünllaue) im weiteren Prozeßverlauf (Abb. 8).

4. Möglichkeiten der Nutzung weiterer Recyclingverfahren

4.1. Holzinhaltsstoffe

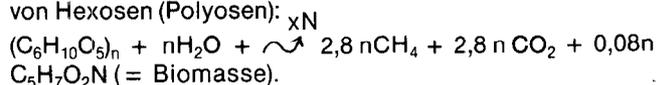
Es werden derzeit bereits 95% des Holzes oder 91,6% der nichtcellulosischen Holzbestandteile in irgendeiner Form verwendet.

Der Rest, nicht recycelte Kondensatinhaltsstoffe und der gesamte Bleich- und Erfassungsverlust, ist im Abwasser enthalten.

* Derzeit beträgt die Wärmeselbstversorgung 130%, die Stromselbstversorgung 140%!

Eine anaerobe Abwasserreinigung ermöglicht indirekt eine energetische Nutzung der Abwasserinhaltsstoffe. Wie Versuche in Labor- und Pilotmaßstab zeigen, ist die Abbaurate von Bleicherei- und Kondensatabwässern sehr hoch. Da die Hauptinhaltsstoffe des Erfassungsverlustes biochemisch kaum abbaubar sind (zumindest nicht mit Hilfe von Bakterien!), verringert sich der Gesamtabbau auf 70%.

Allgemeine Reaktionsgleichung des anaeroben Abbaus von Hexosen (Polyosen):



Aus dieser allgemeinen Reaktionsgleichung ist erkennbar, daß der abgebaute »CSB« nahezu quantitativ in Form von Methan enthalten ist.

Der anaerobe Abbau der Zellstoffabwässer würde die Rohstoffausbeute um weitere 70% auf insgesamt 98,5% (bzw. 97,5%, bezogen auf nichtcellulosischen Anteil) erhöhen! (siehe Abb. 3).

%

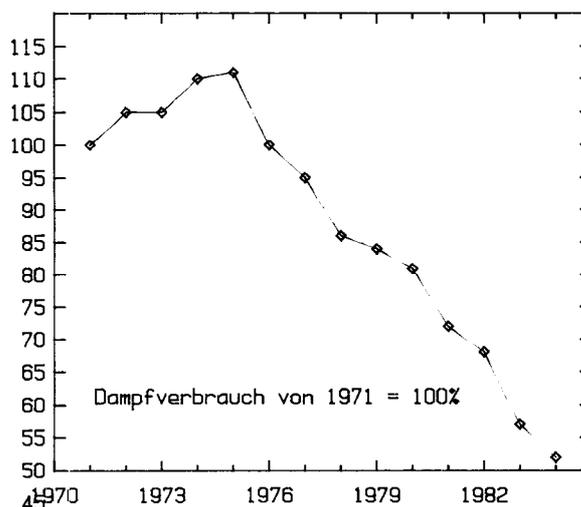


Abb. 8: Zeitl. Darstellung des spezifischen Dampfverbrauchs bei der Zellstoffherstellung

4.2. Chemikalien

Das System des derzeitigen Chemikalienkreislaufprozesses muß um eine zusätzliche *Schwefelschleuse* erweitert werden. Als Schwefelschleuse bietet sich die bereits vorhandene *Kalischleuse* an. Das dort anfallende Magnesiummonosulfit ist gut entwässerbar und kann durch Erhitzen auf 800–900°C in MgO und SO₂ gespalten werden. Das hochkonzentrierte Spaltgas (60–70 Vol.% SO₂) kann wiederum zur Säureaufstärkung verwendet werden.

Die zur Erprobung dieses Verfahrens notwendigen Versuche im Pilotmaßstab wurden kürzlich erfolgreich abgeschlossen. Zur Zeit befindet sich dieses Projekt im Planungsstadium und soll in den nächsten Jahren verwirklicht werden.

Herstellung von Kunstfaserzellstoff nach dem Organosolv-Aufschlußverfahren

Dipl.-Ing. Dr. W. Peter, O. Höglinger, Lenzing AG, Lenzing, Austria

(Vortrag anlässlich der Österreichischen Chemietage, am 26. 9. 1985 in Linz)

Die Bezeichnung *Organosolv-Aufschluß* bezieht sich auf eine Reihe von Verfahren, die durch Behandlung von Holz mit wäßrigen organischen Lösungsmitteln bei hoher Temperatur und hohem Druck Zellstoff erzeugen. Zwei wesentliche Gesichtspunkte sind die Ursache, daß diese Entwicklung weltweit mit Nachdruck betrieben wird: Umweltschutz und Verbilligung.

Die ausschließliche Verwendung von Ethanol eliminiert die Luft- und Abwasserbelastung durch Schwefelverbindungen und ermöglicht einen weitgehend geschlossenen Chemikalienkreislauf.

Die geringere spezifische Wärme- bzw. Verdampfungsenergie der Aufschlußflüssigkeit sowie die apparativ einfachere Chemikalienrückgewinnung läßt auch niedrigere Erzeugungskosten für den Zellstoff erwarten.

Im Rahmen unserer Arbeiten wurde das Ethanol-Aufschlußverfahren nach *Kleinert* hinsichtlich seiner Eignung zur Produktion von Kunstfaserzellstoff aus Buche geprüft und entsprechend modifiziert und komplettiert.

Es gelang, in einer Pilotanlage Zellstoff mit relativ guter Qualität zu erzeugen. Dieser wurde mit Hilfe von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid gebleicht und zu Viskosefasern weiterverarbeitet. Diese entsprachen durchaus den hohen Anforderungen unserer Firma und fielen gegenüber jenen aus Sulfitzellstoff nicht ab.

Unter Einbeziehung der Ethanolrückgewinnung wurde ein Konzept für einen Kochprozeß erarbeitet, der im Vergleich zum Sulfitverfahren durchaus wirtschaftlich und umweltschonend sein kann. Diese Aussage muß allerdings auf Laubhölzer beschränkt werden, da beim Einsatz von Nadelhölzern einige Probleme auftreten, die noch einer Lösung bedürfen.

The term *Organosolv pulping* relates to a number of procedures which produce pulp by treating wood with aqueous organic solvents at high temperature and high pressure. This development is pursued all over the world for two essential reasons: pollution control and cutting costs.

The exclusive application of ethanol eliminates air and water pollution by sulphur compounds and allows a largely closed chemical cycle.

The specific heat and the evaporation energy are lower, and the recovery of chemicals is more easily performable, which should also cause a reduction of production costs for pulp.

As part of our work, the ethanol pulping procedure according to *Kleinert* has been examined with regard to its suitability for the production of dissolving pulp from beechwood, and has accordingly been modified and completed.

In a pilot plant we managed to produce pulp of rather good quality. It was bleached with oxygen and hydrogen peroxide and processed into viscose fibres which do come up to the high demands of our company, and are quite comparable to those made of sulfite pulp.

Including the ethanol recovery we have developed a conception

for a cooking process which can be economical and less harmful to environment as well. This is, however, confined to hard wood so far, as there are still problems to be solved with the use of soft wood.

Da unser Betrieb in einer landschaftlich sehr schönen Gegend inmitten eines Fremdenverkehrsgebietes (5 km vom Attersee entfernt, an einem relativ kleinen Fluß, der Ager) liegt, gewinnen die Bemühungen für den Umweltschutz besondere Bedeutung. So sind derzeit Projekte zur Reinigung der Abwässer und zur Luftreinhaltung mit einem Gesamtwert von einer Milliarde Schilling in Bau.

Diese Situation war für unsere Forschungsabteilung die Triebfeder, Arbeiten aufzugreifen, die sich mit dem Alkoholaufschluß von Holzhackschnitzeln beschäftigen. Grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von *Kleinert*, der in den fünfziger Jahren in Lenzing beschäftigt war. In allen von ihm und auch von anderen Forschungsgruppen veröffentlichten Untersuchungen werden Bemühungen beschrieben, Papierzellstoff herzustellen¹⁻⁵.

Versuche zur Herstellung von Kunstfaserzellstoff sind jedoch nicht bekannt. Dies soll nun das Ziel unserer Arbeiten sein. Die Vorteile eines gut funktionierenden Organosolv-Verfahrens, d.h. die Behandlung von Holz mit wäßrigen, organischen Lösungsmitteln bei hoher Temperatur und hohem Druck, liegen auf der Hand.

Die ausschließliche Verwendung von Ethanol soll die Luft- und Abwasserbelastung durch Schwefelverbindungen eliminieren und einen weitgehend geschlossenen Chemikalienkreislauf ermöglichen. Die geringere spezifische Wärme und Verdampfungsenergie der Aufschlußflüssigkeit sowie die apparativ einfachere Chemikalienrückgewinnung sollen auch geringere Erzeugungskosten für den Zellstoff erwarten lassen.

Der Giederung in Aufschluß, Bleiche, Weiterverarbeitung und Chemikalienrückgewinnung folgend, können einige in der Zwischenzeit erarbeitete Ergebnisse angeführt werden.

Aufschluß

Für die Aufschlußversuche standen uns eine Laboranlage mit zwei Liter Inhalt sowie eine Pilot-Anlage mit 25 Liter zur Verfügung. Als Lösungsmittel wurde Ethanol gewählt, da bei der Verwendung von Methanol zu hohe Drucke auftreten, der Aufschlußgrad aber nicht besser ist. Alkohole, die höher sieden als Wasser, würden die Rückgewinnung erschweren bzw. verteuern. In einer Versuchsreihe wurde eine Zusammensetzung des Aufschlußmediums von 55% Ethanol und 45% Wasser als die günstigste ermittelt. Höhere Wassergehalte führen zu einer stärkeren Hydrolyse der Cellulose und zu einer schlechteren Löslichkeit der Ligninbruchstücke. Das Herauslösen der Hemicellulosen und damit die Zugänglichkeit zur Zellstofffaser wird aber verbessert. Höhere Alkoholgehalte behindern hingegen das Inlösengehen der Hemicellulosen und drängen die Säurestärke der gebildeten Säuren stark zurück. Die Ligninlöslichkeit wird allerdings verbessert. Eine hohe Temperatur wirkte sich beschleunigend auf den Prozeß aus. Die Begrenzung nach oben wurde aber durch den hohen Druck und die schwierige Erkennung des Reaktionsendpunktes vorgegeben. Die meisten Versuche wurden deshalb bei 195°C vorgenommen.

Ein niedriges Flottenverhältnis bedingt sowohl geringe Aufheizkosten als auch eine Verbilligung der Eindampfung und Rückgewinnung.

Für uns überraschend, hat sich nun eine Verringerung des Flottenverhältnisses Holz zu Flüssigkeit von 1 : 4 auf 1 : 2 für den Aufschluß als günstig erwiesen. Dafür verantwortlich dürfte die höhere Konzentration der bei der Kochung gebildeten Säuren sein. Da beim Organosolv-Verfahren alle Aufschlußchemikalien flüchtig sind, findet der Aufschluß aber auch in der Dampfphase statt. In diesem Fall kann das Flottenverhältnis auf 1 : 1,5 und unter geringen Qualitätseinbußen sogar auf 1 : 1 gesenkt werden. Im Vergleich dazu beträgt das Verhältnis bei unserem Sulfitverfahren 1 : 2,5 bis 3.

Große Hoffnungen hatten wir in eine Hackschnitzel-Vorbehandlung gesetzt. Diese wurden allerdings enttäuscht. Durch das Behandeln der Hackschnitzel mit Dampf bei 195°C wurden zwar über 20% Holzanteil gelöst, gleichzeitig aber größere Mengen an Säuren gebildet. Diese bewirkten bei den hohen Reaktionstemperaturen und bei Abwesenheit des Ethanol eine saure Kondensation des Lignins. Daraus resultiert ein Stoff mit geringerer Ausbeute, aber höherem Ligningehalt.

Die in Tabelle 1 gezeigte sogenannte Kappazahl ist ein Maß für den Ligningehalt des Zellstoffs; rund 1% Lignin entspricht Kappa 6.

Tabelle 1: Einfluß einer Dampfvorbehandlung auf den Aufschluß

	Zellstoffdaten (ungebleicht)		
	Ausbeute (unsortiert)	Kappazahl	Grobanteil (>1mm)
Aufschluß ohne Vorbehandlung	49,9 %	33	1,55 %
Aufschluß nach 30 min Bedampfen bei 195°C	47,7 %	51	26,5 %

Durch eine saure Vorhydrolyse analog zum Vorhydrolyse-Sulfatverfahren konnte ebenfalls keine wesentliche Verbesserung erzielt werden (Tab. 2).

In einer langen Reihe von Versuchen wurde der Einfluß von Katalysatoren auf den Kochprozeß geprüft. Der Zusatz von Redox-Katalysatoren, wie z.B. Antrachinon, zeigte keine Wirkung. Gibt man hingegen Radikalfänger, z.B. 2-Naphtol, dazu, so kann eine geringfügige Verbesserung erreicht werden (Tab. 3).

In manchen Literaturstellen wird die Zugabe von Mineralsalzen empfohlen. Unter den bei uns angewandten Bedingungen führte dies zwar zu einer guten Delignifizierung, gleichzeitig trat aber ein starker Celluloseabbau ein.

Einige Prozent Oxalsäure, eine der stärksten organischen Säuren, erlaubt es, die Kochtemperatur auf etwa 160 bis 170°C bei gleichen Endresultaten abzusenken. Dies führt zu einer deutlichen Energieeinsparung und wegen des damit verbundenen geringeren Druckes zu einer technologischen Vereinfachung.

Ein auf diese Weise hergestellter Zellstoff mit einer für

uns notwendigen Viskosität von 22—28 cP weist eine Kappazahl von 25—30 und einen Grobanteil von etwa 0,3% auf.

Tabelle 2: Einfluß einer Vorhydrolyse auf den Aufschluß

Vorbehandlung:	Zellstoffdaten (ungebleicht)		
	Ausbeute (%)	Grobant. » 1 mm (%)	Kappazahl
keine	46,9	1,55	33,0
1 % Schwefelsäure (2 h, 130°C)	43,5	3,40	42,6
1 % Schwefelsäure (6 h, 110°C)	42,9	0,34	33,0
1 % Essigsäure (2 h, 130°C)	45,9	1,20	35,0
10 % Essigsäure (2 h, 130°C)	46,1	0,26	31,5
1 % Essigsäure (30 min, 195°C)	47,6	20,6	57,0

Tabelle 3: Zusätze eines Katalysators zum Aufschluß

Aufschluß	Zellstoffdaten (ungebleicht)		
	Ausbeute (%)	Grobant. > 1 mm (%)	Kappazahl
ohne Zusatz	46,9	1,55	33
mit 0,2 % 2-Naphtol	45,9	0,90	31
mit 2 % 2-Naphtol	46,3	0,30	30

Aufbereitung und Bleiche

Um diesen Zellstoff aber für die Viskosefasererzeugung einsetzen zu können, muß er noch aufbereitet, sortiert und gebleicht werden. Zur Wäsche des Zellstoffes wurde die Analogie zu unserer Großanlage ein dreistufiges Verfahren konzipiert und durch Versuche untermauert (Abb. 1). Der Zellstoff wird über drei Filter geführt und anschließend stark abgepreßt. Aus dem nun vorliegenden Zellstoffvlies wird mittels Heißdampf das restliche Ethanol ausgetrieben. Die Zusammensetzung der Waschlüssigkeiten wurde so gewählt, daß sie später mit dem in den Hackschnitzeln enthaltenen Wasser die gewünschte Zusammensetzung der Aufschlußflüssigkeit von 55% Ethanol und 45% Wasser ergab.

Durch diese konsequente Wiederverwendung der Waschwässer und zuletzt durch deren Einsatz als Kochflüssigkeit gelang es, die einzudampfende Flüssigkeitsmenge sehr gering zu halten. Sie betrug etwa 5,5 Tonnen Ethanol/Wasser-Gemisch pro Tonne Zellstoff. Im Vergleich dazu fallen beim derzeitigen Sulfitverfahren ca. 10 Tonnen einzudampfende Dünnlauge pro Tonne Zellstoff an.

Eine Kappazahl von 25—30, d.h. etwa 4,5—5,0% Lignin, ist für einen Chemiezellstoff relativ hoch und erfordert hohe Bleichchemikalieneinsätze.

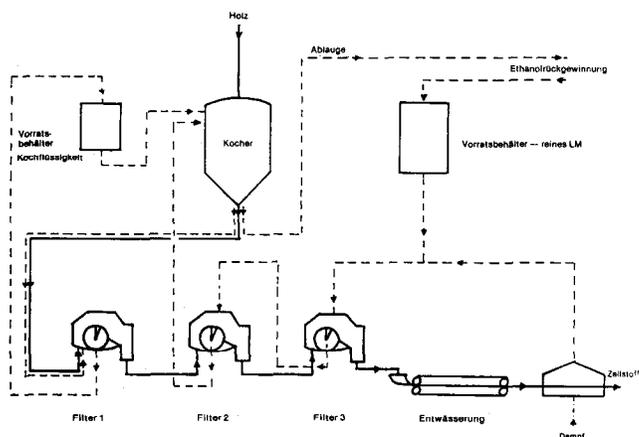
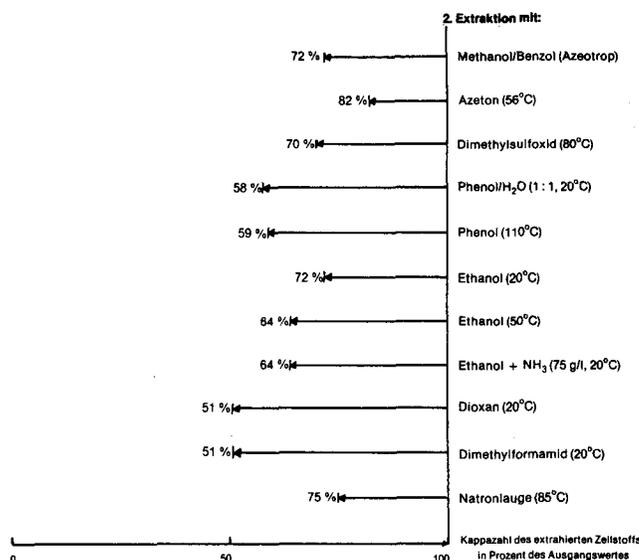


Abb. 1: Fließschema: Aufschluß, Zellstoffaufbereitung und Ethanolkreislauf

Durch die Installation einer zweiten Extraktionsstufe (Tab. 4) mit einem Polymerlösungsmittel konnte der Ligningehalt des Rohstoffes etwa halbiert werden⁶. Es zeigte sich, daß viele mit Wasser mischbare Lösungsmittel in dieser zweiten Stufe hinsichtlich der Ligninherauslösung wirksam sind. Als beste Lösungsmittel hatten sich aber diejenigen erwiesen, die gleichzeitig eine quellende Wirkung auf den Zellstoff ausüben. Dieser Effekt erleichtert die Zugänglichkeit des Lösungsmittels zu den inkrustierten Ligninresten. Die Quellung machte sich im Fall des Dimethylformamids und Dioxans auch darin bemerkbar, daß die Extraktion des Zellstoffes mit einer deutlich positiven Wärmetönung verbunden war. Die in dieser Stufe eingesetzten Lösungsmittel müssen durch Destillation wiedergewonnen werden, belasten aber im Gegensatz zu Bleichabwässern den Vorfluter nicht.

Tabelle 4: Senkung des Ligningehaltes durch eine zweite Extraktionsstufe



Bei den Bleichversuchen (Tab. 5), in diesem Fall an Zellstoffen, die nicht mit Lösungsmitteln vorbehandelt waren, war für uns sehr überraschend, daß sich das verbliebene Restlignin sehr leicht entfernen ließ. Die Bedingungen lehnten sich an unsere bestehende Peroxidbleiche an. Aufgrund des erhöhten Bleichchemikalienbedarfes wurde aber eine Trennung in weitere Stufen zwecks Vermeidung zu hoher Bleichmittelkonzentrationen vorgenommen.

Tabelle 5: Zellstoffbleiche mit Wasserstoffperoxid

	Verbrauch	Bedingungen
E-Stufe	1 % NaOH + Filtrat der PE ₂ -Stufe	1 Stunde, 80°C, 10 % Stoffdichte
PE₁-Stufe	% NaOH + 2,5% H ₂ O ₂	2 Stunden 80°C, 10 % Stoffdichte
PE₂-Stufe	2 % NaOH 1 % H ₂ O ₂ + Filtrat der	2 Stunden 70°C, 10 % Stoffdichte
H-Stufe	0,5 % Ca-Hypochlorit	1 Stunde, 40°C, 3,7 % Stoffdichte
P-Stufe	0,5 % NaOH + 0,5 % H ₂ O ₂	4 Stunden 60°C, 10 % Stoffdichte

NaOH: 5,5%; H₂O₂: 4 %

Bei der Sequenz E-PE₁-PE₂-HP wurde Augenmerk auf eine höchstmögliche Gegenstromführung der Bleichabwässer und die damit verbundene Chemikalien- und Wassereinsparung gelegt. Genaue Analysen ergaben, daß der Wasserstoffperoxidverbrauch nahezu dem theoretischen Umsatz entsprach.

Der relativ hohe Ligningehalt des ungebleichten Organosolv-Chemiezellstoffes, verbunden mit einer leichten Delignifizierbarkeit in einer Wasserstoffperoxidbleiche, legte Bleichversuche mit Sauerstoff nahe.

Anstelle der bisher angewandten Sequenz E-PE₁-PE₂-HP trat nun E-O-H-P (Tab. 6). Durch den Wegfall einer Bleichstufe würden die höheren Kosten eines Sauerstoffbleichturmes kompensiert werden, und die Verbilligung durch den Chemikalieneinsatz würde voll zum Tragen kommen. Eine chlorfreie Bleiche für einen Zellstoff mit dieser Ausgangskappazahl wäre eine echte Neuheit.

Mit dem in Tabelle 6 gezeigten Chemikalienverbrauch ist eine wirtschaftliche Bleiche des Organosolv-Zellstoffes durchaus ausführbar.

Tabelle 6: Zellstoffbleiche mit Sauerstoff

	Verbrauch	Bedingungen
E-Stufe	4% NaOH	1 Stunde 80°C 10% Stoffd.
O-Stufe	5% NaOH + 6 bar O ₂	1 Stunde 90°C 15% Stoffd.
H-Stufe	0,6% Ca- Hypochlorit	1 Stunde 40°C 3,7% Stoffd.
P-Stufe	0,5% NaOH + 0,5% H ₂ O ₂	4 Stunden 60°C 10% Stoffd.

Die Analysen des so erhaltenen Zellstoffes liegen durch- aus im gebräuchlichen Rahmen für Chemiezellstoffe, wie sie bei uns im Werk eingesetzt werden (Tab. 7).

Tabelle 7: Qualitätsdaten eines sauerstoffgebleichten Organo- solv-Zellstoffes

Kappazahl:	1,05
Viskosität:	30 cP
Weißgehalt:	89,7 %
R _{19/50/H}	91,8 %
α -Cellulosegehalt	90,9 %

Weiterverarbeitung

Es lag deshalb nahe, diesen Zellstoff an unseren Ver- suchsanlagen weiterzuverarbeiten. Es zeigte sich, daß dieser gut verarbeitbar war und Viskosen lieferte, die gut filtrierbar waren. Die daraus ersponnenen Fasern hatten eine Festigkeit von 28,5 cN/tex und entsprachen auch in den anderen Eigenschaftswerten den hohen An- forderungen unseres Betriebes.

Chemikalienrückgewinnung

Die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens wird sicher- lich bestimmt von der Möglichkeit, das eingesetzte Lö- sungsmittel zurückzugewinnen. Unglaublich erschien die Tatsache, daß die gaschromatographisch bestimmte Rückgewinnungsrate für Ethanol zwischen 101 und 102% lag. Um dieses Paradoxon aufzuklären, wurde ein Auf- schluß in reinem Methanol vorgenommen. Im gewonnenen Alkohol konnten anschließend gaschromatographisch 0,3% Ethanol nachgewiesen werden. Dadurch ist erwiesen, daß unter den angewandten Bedingungen Ethanol beim Aufschluß gebildet wird und bei guter Prozeßführung kein Zusatz von Lösungsmitteln notwendig sein wird.

Beim Abkühlen der gebrauchten Aufschlußflüssigkeit fällt das Lignin sehr zäh und klebrig aus und schließt eine große Menge Ethanol ein. Deshalb ist es erforderlich, den hohen Druck und die Temperatur bis zum eigentlichen Verdampfungsvorgang aufrechtzuerhalten (Abb. 2).

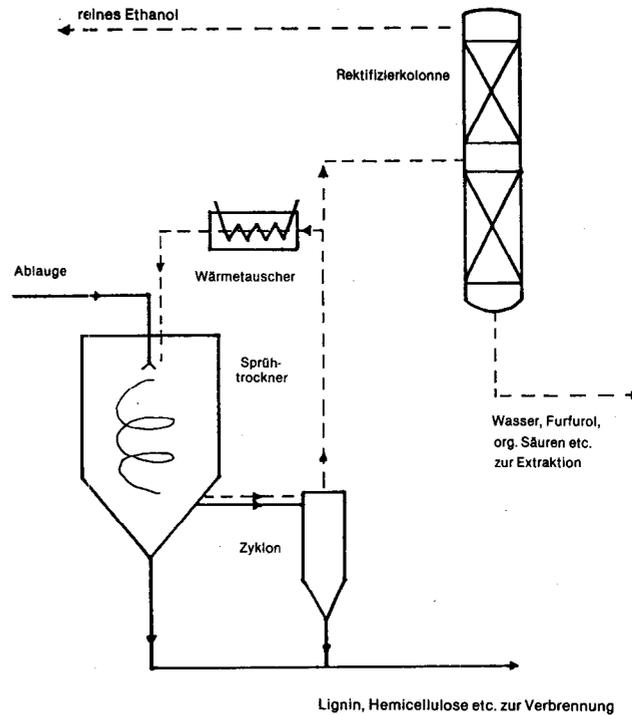


Abb. 2: Fließschema: Ethanolrückgewinnung und Lignin- bzw. Hemicellulosenverwertung

Es wurde daher ein Verfahren konzipiert, das diese Be- dingungen erfüllt und durch Versuche untermauert⁷. Darin ist der Einsatz eines Sprüh-trockners vorgesehen. Wegen der Gefahr einer Explosion verbietet sich der Einsatz von Heißluft. Um die Brüden direkt der Rektifikation zuführen zu können, darf auch kein Schutzgas verwendet werden. Eine vorgesehene Alternative ist der Einsatz von über- hitztem Dampf oder besser von überhitzten Brüden, die teilweise über einen Verdichter und Wärmetauscher rück- geführt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es nach diesem Organosolv-Verfahren durchaus möglich ist,

qualitativ entsprechenden Chemiezellstoff aus Buchenhackschnitzeln zu erzeugen. Unter Anwendung der Einsparungsmöglichkeiten, wie Sauerstoffbleiche, Verringerung des Flottenverhältnisses, Einsatz von Katalysatoren, kann das Organosolv-Verfahren mit dem herkömmlichen Sulfitaufschluß wirtschaftlich konkurrieren.

Der Grund, daß aber unsere alte Sulfitzellstofffabrik noch immer steht, liegt an einem Pferdefuß des Organosolv-Verfahrens, den ich nicht verheimlichen will:

Das Verfahren ist, wie auch in der Literatur erwähnt, viel besser für Harthölzer als für Nadelhölzer geeignet. In beinahe hundert Versuchen ist es uns nicht gelungen, nach diesem Verfahren, auch mit gewissen Änderungen, qualitativ guten Zellstoff aus Fichtenholz herzustellen. Mit dieser Einschränkung war es daher nicht möglich, einen Partner zu finden, der das Risiko einer Maßstabsvergrößerung und den Bau einer kleinen Betriebsanlage mit uns teilte. Dieser Partner sollte naturgemäß aus dem

Bereich des Anlagenbaues kommen, er ist auch heute noch von uns eingeladen, den vielversprechenden Versuch zu wagen.

Literatur

- 1) Kleinert, T.N.; DE-PS 26 44 155
- 2) Kleinert, T.N.; US-PT 3 585 104
- 3) Paszner, L., Chang, P.; WO 79/00119, PCT-Intern.
- 4) Paszner, L., Chang, P.; WO 82/00483, PCT-Intern.
- 5) Diebold, V.B., Cowan, W.F.; US PT 4 100 016
- 6) Lenz, J., Peter, W., Krässig, H.; AT PS 373 303 - Extraktion
- 7) Lenz, J., Peter, W., Krässig, H.; AT PS 373 932 - Aufschlußflüssigkeit

MAYREDER

INGENIEURE MAYREDER, KRAUS & CO.
MAYREDER KEIL, LIST U. CO.
BAUGESELLSCHAFTEN M. B. H.
LINZ / WIEN / INNSBRUCK / GRAZ

INDUSTRIEBAU
FERTIGTEILBAU
KRAFTWERKE
TALSPERREN
BRÜCKENBAU
WASSERBAU
STRASSENBAU
HOCHBAU

FASSADEN-
RENOVIERUNGEN
TUNNELBAU
TOTALUNTER-
NEHMERSCHAFT
DRUCKLUFT-
GRÜNDUNGEN
PROJEKTIERUNGEN

Mitglieder der Vereinigung industrieller Bauunternehmungen Österreichs

Graphitinkorporierte Viskosefaser zur Herstellung von Dichtungen

Adalbert Wimmer, Lenzing AG, A-4860 Lenzing, Austria

Die mit 40% Graphit inkorporierte Viskosefaser ist speziell für die Verwendung in der Dichtungsindustrie geeignet, wo sie wiederum bis jetzt vorzugsweise für Kurbelwellendichtungen in der Autoindustrie Verwendung findet. Die Faserstruktur wird durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sichtbar gemacht und damit auch die Verwendbarkeit erklärt. Eine Temperaturbeständigkeit bis 180°C wird durch thermogravimetrische Bestimmungen nachgewiesen, und die Gleiteigenschaften werden mit Hilfe des Faseraufbaues und der Wärmeleitfähigkeit diskutiert.

A viscose fibre containing 40% graphite can especially be used in the sealing industry, where it has mainly been applied for the production of oil stoppers in the car industry so far. The structure of the fibres is made visible by scanning electron micrographs, which also explains their applicability. The heat resistance up to 180°C is proved by thermo-gravimetric determination, and the gliding properties are discussed by terms of fibre composition and conductivity.

Graphitinkorporierte Viskosefaser

Die Viskosefaser, welche speziell für Dichtungen verwendet wird, hat einen speziellen hochreinen Schmiergraphit inkorporiert. Der Kohlenstoffgehalt dieser Faser beträgt 40%. Die Reinheit des Graphits beträgt 99,5%, wobei die 0,5% Verunreinigungen lediglich unlösliche Silikate darstellen, welche bei der Verwendung als Dichtung und Gleitelement keinen Nachteil ergeben. Dieser spezielle Schmiergraphit ist dafür verantwortlich, daß Packungen, die aus dieser Faser hergestellt wurden, einen weiteren Einsatzbereich haben als Packungen aus reinen cellulosischen Fasern, wie z.B. Baumwolle oder Ramie. Die Inkorporierung des Graphits in die Cellulose führt auch dazu, daß bei Abnützung der Faser immer wieder frischer, unverbrauchter Graphit zur Schmierung nachkommt. Diese Verteilung des Graphits in der Faser ist an einer mikroskopischen Aufnahme eines Faserquerschnittes sehr gut sichtbar (Abb. 1). Gut sichtbar ist dabei auch die unregelmäßige Querschnittsform der Faser, welche wiederum die Faser für Additive, wie z.B. PTFE-Dispersion und Siliconöl, gut aufnahmefähig macht. Der Faserquerschnitt und der darin befindliche Graphit werden in einer rasterelektronenmikroskopischen (REM)-Aufnahme (Abb. 2) ebenfalls sehr gut sichtbar gemacht. Man sieht hier sehr deutlich, wie die Graphitpartikelchen in der Faser eingelagert sind. In weiteren rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 3 u. 4) der Faser Oberfläche sind sowohl die unruhige und unregelmäßige Oberflächenstruktur der Faser sehr gut sichtbar als auch der schuppenförmige, an der Oberfläche liegende Graphit. Die gute Schmiereigenschaft des Graphits kommt ja, wie bekannt ist, von seiner speziellen schuppenförmigen Kristallstruktur, welche in Abbildung 5 gut zu erkennen ist.

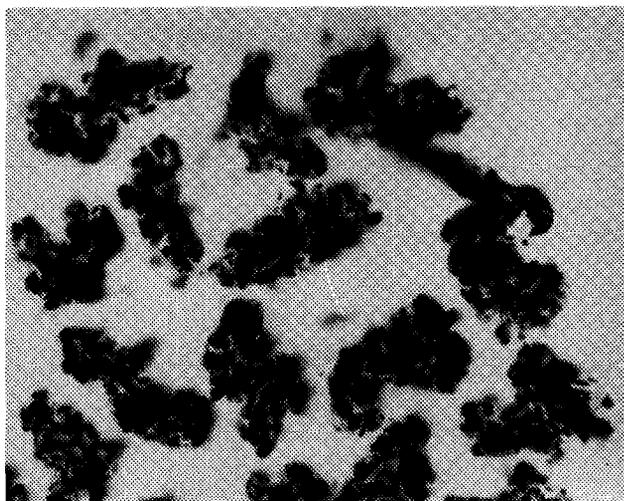


Abb. 1: Verteilung des Graphits in der Faser



Abb. 2: Faserquerschnitt mit dem darin befindlichen Graphit

Verarbeitung der Faser zu Garn und weiter zu Stopfbüchsenpackungen

a) Garnherstellung

Die Herstellung von Spinn Garn aus dieser graphitinkorporierten Viskosefaser ist grundsätzlich unproblematisch d.h., es kann Garn mit Hilfe aller bekannten Spinnverfahren hergestellt werden. Zu beachten ist hier nur, daß der oberflächlich aufsitzende Graphit beim Spinnprozeß — und hier wiederum im speziellen beim Kardiervorgang — verloren geht. Dieser Graphitverlust macht sich in diesem Fall durch Staubeentwicklung negativ bemerkbar. Diese Staubeentwicklung kann so weit gehen, daß es unmöglich wird, diese Faser auf einer Anlage zu verarbeiten, die gemeinsam in einer Halle mit anderen Anlagen steht, auf welchen weiße oder färbige Fasern verarbeitet werden. Es empfiehlt sich daher, diese Faser nur auf solchen Anlagen zu Garn zu verarbeiten, welche mit einer Absaugvorrichtung ausgestattet sind. Da für die Herstellung von Dichtungen aus diesem Fasermaterial auch relativ dicke Garne benötigt werden, z.B. Nm 1,5, ist auch aus dieser Sicht die Verarbeitung nicht an jeder Anlage möglich. Aufgrund

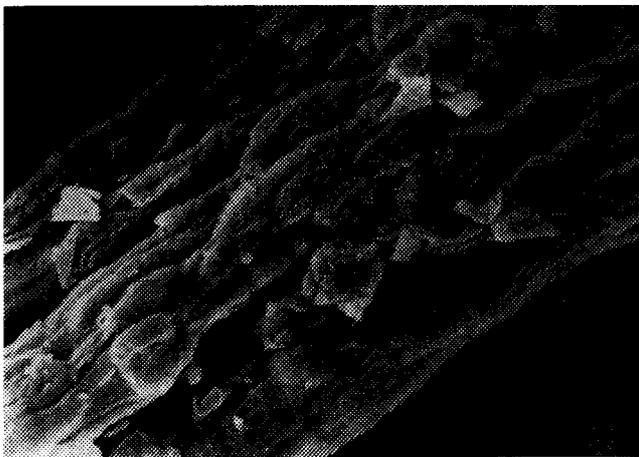
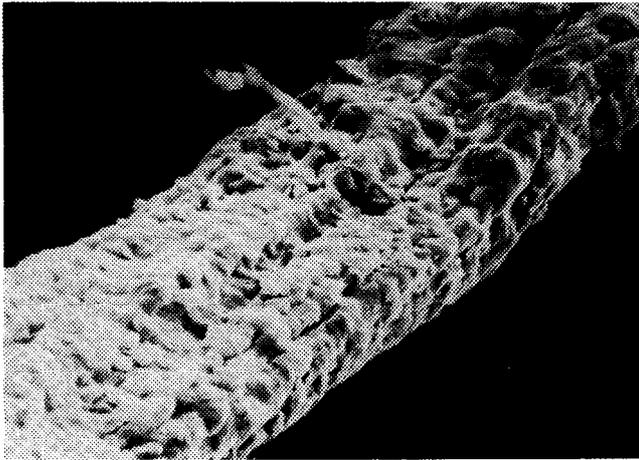


Abb. 3 u. 4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der unruhigen und unregelmäßigen Oberflächenstruktur der Faser mit dem schuppenförmigen, oben aufliegenden Graphit



Abb. 5: Schuppenförmige Kristallstruktur des Graphit

dieser beiden Tatsachen, Garnstärke und Verschmutzung der Anlage, mußten wir uns nach geeigneten Spinnmöglichkeiten umsehen und haben diese in Asbestspinnereien gefunden.

Asbestspinnereien sind aufgrund der Staubentwicklung bei der Asbestverarbeitung zum Schutze der Gesundheit

mit guten Absauganlagen ausgestattet. Außerdem ist es dort üblich, derart starke Garne für die Dichtungsindustrie und andere Industriezweige herzustellen. An verschiedenen Asbestspinnanlagen wurden bereits größere Garnmengen ausgespinnen und dabei keinerlei Probleme festgestellt. Als Drehung werden 100 T/m S oder Z vorgeschlagen. Bei einer Drehung von 100 T/m wird das Garn noch nicht zu hart, hat aber bereits die Festigkeit, die für eine gute Verarbeitung zu Flechtpackungen notwendig ist. Im Normalfall wird ein Garn in der Stärke von 1,5 Nm verwendet.

b) Verarbeitung dieses Garnes zu Flechtschnüren

Die Herstellung von Flechtschnüren aus einem Garn der graphitinkorporierten Viskose kann grundsätzlich auf allen Typen von Flechtmaschinen und nach jeder Flechtart erfolgen. Ausschlaggebend dafür, welche Flechtart verwendet wird, ist einzig und allein der Verwendungszweck der fertigen Packungsschnur. Für die Verwendung einer Packung als Dichtung ist aber nicht nur die Flechtart von Bedeutung, sondern auch die Additive, die beim oder vor dem Flechten auf die Faser aufgebracht werden, bestimmen die Einsatzmöglichkeiten. Wäßrige Substanzen, beispielsweise PTFE-Dispersion mit 40% Wassergehalt, werden vorzugsweise vor dem Flechten auf die Faser aufgebracht. Dieses PTFE dient zur Erhöhung der Dichtwirkung, insbesondere indem es Poren verschließt und durch seine hydrophobe Eigenschaft ebenfalls ein Durchdringen von wäßrigen Flüssigkeiten verhindert. Daneben wirkt PTFE auch zusätzlich als Gleitmittel. Neben PTFE kann die Packung während des Flechtens obendrein noch mit anderen Schmiermitteln, wie Silikonöle, mineralische Öle oder Fette, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften präpariert werden. Außerdem kann zur Verbesserung der Gleiteigenschaften und zu einer weiteren Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit diesen Schmiermitteln Graphit zugesetzt bzw. dieser Graphit nach dem Flechten auf die Packung aufgebracht werden.

Derartige Flechtschnüre sind nun in einem relativ großen Bereich der Industrie verwendbar.

Anwendung der Flechtschnüre

Für Stopfbüchsenpackungen, welche aus Baumwolle oder anderen pflanzlichen Fasern hergestellt werden, wird in den meisten Broschüren eine Temperaturbeständigkeit von um die 120—130°C angegeben. Aus praktischen Erprobungen sowie Angaben verschiedener Packungshersteller können Stopfbüchsenpackungen aus unserer graphitinkorporierten Viskose bis zu einer Temperatur von 180—200°C eingesetzt werden. Diese Angaben stimmen auch mit Ergebnissen von thermogravimetrischen Bestimmungen überein, die bei dieser Temperatur kaum eine Veränderung zeigen. Die Abbildung 6 zeigt eine derartige Kurve. Die Aufheizzeit für diese Prüfung betrug 10 K/min bei einer Einwaage von ca. 2,5 mg. Es ist daraus zu sehen, daß bis ca. 120°C somit 5% Feuchtigkeit weggehen und dann erst wieder bei ca. 230°C eine Gewichtsabnahme eintritt. Diese ist jetzt auf Zersetzung der Cellulose zurückzuführen. Die Zersetzung der Cellulose endet dann bei ca. 400°C mit einem Rest von 40%, welcher dem ursprünglichen Graphitgehalt gleichkommt.

Die chemische Belastbarkeit ändert sich bei dieser Faser gegenüber der natürlichen Cellulosefaser praktisch nicht. Packungen aus dieser Faser sind also nur in einem schma-

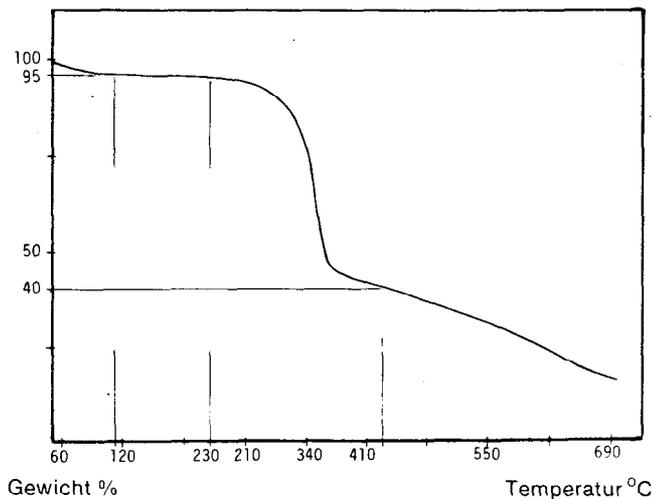


Abb. 6: Temperaturkurve einer thermogravimetrischen Bestimmung

len pH-Bereich, der bei ca. 5 — 9 liegt, einsetzbar. Derartige Packungen werden hauptsächlich zur Abdichtung von Pumpen oder Armaturen bei Wasser jeglicher Art verwendet, außerdem bei Salzlösungen, Ammoniak, schwachen Säuren, organischen Säuren, schwachen Laugen, Melasse, Pflanzenölen und dergleichen mehr. Auch bei der Abdichtung und Förderung von Gasen, wie beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff, Wasserstoff u.a., kann dieses Material mit Erfolg verwendet werden.

Ein weiterer sehr wichtiger Einsatzbereich für diese Faser ist die Autoindustrie. Hiefür werden in sehr großen Mengen Kurbelwellendichtungen hergestellt. Die Art der Dichtung reicht hier von der einfachen Flechtpackung bis hin zu kompliziert aufgebauten Spezialkonstruktionen. Sie alle aber haben den Zweck, das an der Kurbelwelle nach außen drängende Öl möglichst in der Ölwanne zu halten. Das Material zeichnet sich hierbei durch sehr gute Verschleißfestigkeiten und einer damit verbundenen langen Einsatzdauer aus.

Von seiten der mechanischen Belastung, d.h. Druckbelastung, wurde dieses Material bereits für Drücke bis hin auf zu 50 bar eingesetzt. Es ist anzunehmen, daß speziell im statischen Bereich dieses Material für wesentlich hö-

here Drücke geeignet ist. Angaben dafür gibt es aber bisher keine. Als Gleitgeschwindigkeit kann für das reine Fasermaterial 8 m/s angenommen werden. Durch verschiedene Zusätze kann, wie bereits besprochen, diese Gleitgeschwindigkeit sicherlich erhöht werden. Angaben darüber liegen leider bis jetzt auch keine vor. Um hier einen kleinen Anhaltspunkt zu bekommen, haben wir an der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für Kunststofftechnik* in Wien Messungen der Wärmeleitfähigkeit¹ von fertigen Flechtpackungen aus unserer graphitinkorporierten Viskose und aus Graphitgarnen machen lassen. Diese ergaben eine Wärmeleitfähigkeit von 0,16 W/m · K für die graphitinkorporierte Viskose und 0,30 W/m · K für das Graphitgarn bei einer Mitteltemperatur der Messung von 30°C. Bei diesem Vergleich ist es aber wichtig zu berücksichtigen, daß die geflochtene Schnur aus dem Graphitgarn eine Dichte von 0,74 g/cm³ und die aus der graphitinkorporierten Viskose eine Dichte von 0,56 g/cm³ hatte. Dies heißt, daß die Packung aus dem Garn der graphitinkorporierten Viskose weicher geflochten war und damit zwangsläufig die Messung der Wärmeleitfähigkeit schlechtere Werte ergab, als der effektive Vergleich bringen würde. Vergleicht man nun die vorhin angegebene, bisher erprobte Gleitgeschwindigkeit von 8 m/s mit den Katalogwerten von ca. 20 m/s der Packungen aus Graphitgarn und stellt diesem die Wärmeleitfähigkeitswerte gegenüber, so kann man daraus ersehen, daß Gleitgeschwindigkeit bis zu 15 m/s möglich sein müßten.

Faserdaten

Titer:	5,5 dtex ± 10%
Festigkeit kond.:	12 cN/tex
Dehnung kond.:	17%
Graphitgehalt:	40%
Avivageauflage (alkohollöslich):	ca. 2,0%
Wasserrückhaltevermögen:	65%

Literatur

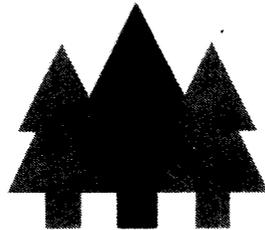
- 1) DIN 52612 Einplattenverfahren

* Staatliche autorisierte Versuchsanstalt für Kunststofftechnik — Höhere technische Bundeslehr- und Versuchsanstalt Wien XX, A-1200 Wien, Wexstraße 19 — 23

Fasern und Rohgewebe aus Österreich

Wir weben für Sie!

**Rohgewebe für Oberbekleidung, Heim/Haustextilien sowie
technische Einsatzzwecke auf der Basis der *Lenzing* Viskose- und Modalfasern**



Reuttener Textilwerke AG

Lindenstraße 31, A-6600 Reutte/Tirol

Teletex (0)61 3567200,

Telefon 05672/2414

Fabrics as well as fibers from Austria

We are weaving for you!

**Loomstate fabrics for clothing, household textiles and technical uses
on the basis of the famous *Lenzing* Viscose- and Modal fibers**

Brennkasten nach DIN 50050 - Einfluß des Belüftungsspalt auf das Ergebnis von Brennversuchen

Dr. G. Faltlhansl, Lenzing AG, Lenzing/Österreich

Der Belüftungsspalt an der Vorderseite des Brennkastens nach DIN 50050 sollte aus Sicherheitsgründen geschlossen werden. Ein Rundversuch wurde durchgeführt, um einen möglichen Einfluß dieser Maßnahme auf die Ergebnisse von Brennversuchen festzustellen. Außerdem sollte der Rundversuch die optimale Lage des Meßpunktes der Luftströmungsgeschwindigkeit im Brennkasten klären.

The air gap on the front-side of the burning chamber according to DIN 50050 was to be closed for safety reasons. An interlaboratory trial was carried out to examine the possible influence of this measure on the results of burning experiments. Also the optimum position of that point, where the air velocity inside the burning chamber should be measured, was to be determined.

1. Einleitung

Versuche zur Ermittlung des Brennverhaltens verschiedener Werkstoffe werden normalerweise in einem Brennkasten durchgeführt. Dies geschieht einerseits aus Sicherheitsgründen, um das Personal vor den beim Versuch entstehenden Brandgasen zu schützen, und andererseits, um unter konstanten Versuchsbedingungen zu arbeiten. Es versteht sich, daß der Brennkasten, um vergleichbare Versuchsbedingungen zu garantieren, einer bestimmten Norm entsprechen muß. Von daher ist es zu begrüßen, daß der in DIN 50050 genormte Brennkasten durch seine Aufnahme in verschiedene nationale Normen und Verordnungen (Österreich: Verordnung des Bundesministeriums für Handel, Gewerbe und Industrie vom 26. 6. 1981, ÖNORM S-1450; Italien: CSE RF 1/75/A und CSE RF 2/75/A; Schweiz: SNV 198 895, SNV 198 897) auch internationale Verbreitung gefunden hat.

Bei der letzten Revision von DIN 50050 durch den DIN-Normenausschuß Materialprüfung (NMP) 543 »Prüfung des Brennverhaltens von Textilien« wurde der Änderungswunsch des DIN-Fachnormenausschusses Kunststoffe (FNK) 104, diskutiert, den Belüftungsspalt an der Vorderseite zwischen den Fußstützen des Brennkastens (wieder) abzudecken. Außerdem lag ein Vorschlag vor, den Meßpunkt der Luftströmungsgeschwindigkeit in den Abgasstützen zu verlegen. Die dort höheren Geschwindigkeiten erschienen meßtechnisch von Vorteil.

Der Wunsch des FNK 104, vor allem den Belüftungsspalt an der Brennkastenvorderseite zu schließen, wurde mit der Notwendigkeit begründet, das Bedienungspersonal vor Brenngasen zu schützen, die an dieser Stelle austreten. Außerdem war der Brennkasten in der an der Vorder- und Rückseite geschlossenen Ausführung ursprünglich in einen Normentwurf (Februar 1975) aufgenommen und von dort in verschiedene Normen und Verordnungen übernommen worden. Da diese den Wechsel zur Ausführung mit offenem Belüftungsspalt an der Vorder- und Rückseite (Ausgabe Februar 1977) nicht mitgemacht hatten, konnte man in verschiedenen Brandlabors Brennkästen nach DIN 50050 manchmal mit und manchmal ohne den Belüftungsspalt an der Vorder- und Rückseite finden.

Diese Diskrepanzen und die Bedenken, die von manchen Seiten über einen möglichen Einfluß des vorder- und rückseitigen Belüftungsspalt auf die Ergebnisse von Brennprüfungen geäußert wurden, machten es notwendig, dieser Frage nachzugehen, und der NMP 543 beschloß, zusammen mit dem FNK 104 einen Rundversuch durchzuführen. Zielsetzung dieses Rundversuches war neben der Klärung des Einflusses des fraglichen Belüftungsspalt auf Brennprüfungen auch die Optimierung der Lage des Meßpunktes für die Luftströmungsgeschwindigkeit.

Wenn im Folgenden vom Belüftungsspalt die Rede ist, so ist immer gleichzeitig der Spalt an der Vorder- und an der Rückseite des Brennkastens gemeint. Der Belüftungsspalt an der rechten und linken Seite des Brennkastens blieb bei allen Versuchen — so wie bisher — offen.

2. Brennverhalten

2.1. Versuchsplan

Jedes der zehn teilnehmenden Labors (Tab. 1) bestimmte die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (FAG) nach DIN 54 336 je 10 mal an zwei verschiedenen brennbaren Geweben: einmal bei offenem und einmal bei geschlossenem Belüftungsspalt.

Tabelle 1: Teilnehmer am Rundversuch

Labor	Firma bzw. Institut
1	Lenzing AG, Lenzing
2	Österreichisches Textilforschungsinstitut, Wien
3	Forschungs- und Materialprüfanstalt Baden-Württemberg, Karlsruhe
4	Bayer AG, Dormagen
5	Wehrwissenschaftliches Institut für Materialuntersuchungen, Koblenz
6	Röhm GmbH, Darmstadt
7	Du Pont de Nemours Int., Genf
8	Eidgenössische Materialprüfanstalt, St. Gallen
9	Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin
10	Deutsche Bundesbahn, Versuchsanstalt, München

2.2. Experimentelles

Um den Prüfumfang nicht zu sehr zu vergrößern, erfolgte die Prüfung nur in einer Richtung (Kette), und die Beflammungsdauer wurde auf drei Sekunden beschränkt. Diese Einschränkung erschien deshalb gerechtfertigt, weil im gegebenen Falle nicht die Gewebe, sondern der Brennkasten geprüft werden sollte.

2.3. Ergebnisse

Die Ergebnisse für die Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten (FAG) sind in den Tabellen 2 bis 5 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (mm/s), Gewebe A, Belüftungsspalt offen

Labor \ FAG	Meßwerte									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	28	28	36	31	28	28	28	31	28	31
2	28	31	36	31	36	33	36	29	33	31
3	32	36	34	30	30	32	30	32	30	30
4	30	32	34	34	30	34	39	35	38	30
5	31	31	31	31	31	36	36	36	36	35
6	27	29	32	29	27	29	32	27	31	29
7	36	31	31	42	34	32	34	49	35	32
8	31	31	28	28	28	31	25	28	28	28
9	23	23	29	29	25	27	28	25	23	28
10	25	23	31	28	28	25	28	28	22	23

2.4. Auswertung

An den Ergebnissen interessierten folgende Fragestellungen:

- Liefern beide Versuchsanordnungen (offener bzw. geschlossener Belüftungsspalt) den gleichen Mittelwert?
- Wird die Streuung der Ergebnisse innerhalb eines Labors (Wiederholbarkeit) vom Zustand des Belüftungsspalt beeinflusst?
- Wird die Streuung der Ergebnisse zwischen den Labors (Vergleichbarkeit) vom Zustand des Belüftungsspalt beeinflusst?

Vor Beginn der Auswertung wurden die Rohdaten auf offensichtliche Unregelmäßigkeiten durchgesehen. Der 1. Wert von Labor 5 an Gewebe B mit offenem Belüftungsspalt mußte als klarer Ausreißer gestrichen werden. (Bei Gewebe B, geschlossener Belüftungsspalt, waren von Labor 7 nur sechs Werte eingereicht worden.)

Von den nun vorliegenden Einzelmeßwerten wurden zunächst für die beiden Gewebe bei den beiden Belüftungszuständen, für jedes Labor getrennt, die Mittelwerte und Standardabweichungen ermittelt (Tab. 6 u. 7). Diese Tabellen wurden nun entsprechend den Empfehlungen von DIN/ISO 5725 (Präzision von Prüfverfahren, Bestimmung von Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit durch Ringversuche) auf mögliche statistische Ausreißer untersucht. Der Dixon Test ergab weder bei den Einzelwerten noch bei den Labormittelwerten einen Ausreißer. Hingegen be-

Tabelle 3: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (mm/s), Gewebe A, Belüftungsspalt geschlossen

Labor \ FAG	Meßwerte									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	28	31	31	28	28	31	31	31	28	31
2	31	33	33	36	29	33	33	28	28	33
3	32	29	28	30	29	29	32	31	30	32
4	38	31	32	31	29	32	34	35	38	38
5	42	31	31	31	31	31	31	36	31	36
6	28	26	31	28	24	28	27	26	31	31
7	35	32	32	36	30	36	35	36	36	33
8	23	31	31	25	25	28	28	25	23	28
9	23	27	23	23	24	22	23	24	28	22
10	25	21	28	31	25	28	25	25	29	23

Tabelle 4: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (mm/s), Gewebe B, Belüftungsspalt offen

Labor \ FAG	Meßwerte									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	13	12	12	12	14	12	14	13	13	13
2	15	13	14	11	13	13	14	14	14	13
3	14	14	13	13	12	13	13	15	13	14
4	14	12	13	14	15	13	11	14	12	11
5	2	16	17	15	19	17	15	17	16	17
6	17	14	15	18	12	14	13	21	20	12
7	15	17	15	15	13	22	15	14	15	20
8	11	11	11	12	11	13	12	11	12	12
9	13	11	16	11	12	13	14	12	13	14
10	13	15	15	13	11	14	13	15	12	13

Tabelle 5: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (mm/s), Gewebe B, Belüftungsspalt geschlossen

Labor \ FAG	Meßwerte									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	14	14	13	17	13	11	10	14	14	15
2	17	14	14	17	14	13	14	13	13	14
3	17	16	16	15	14	16	17	15	14	15
4	13	15	13	15	16	14	14	13	12	12
5	19	15	15	17	15	18	18	19	17	18
6	11	14	13	18	12	19	13	13	15	13
7	19	15	15	15	16	16	—	—	—	—
8	13	12	11	11	11	12	12	11	12	12
9	11	12	12	12	12	13	12	11	10	12
10	13	14	13	13	13	12	13	13	14	13

fand der Cochran Test bei den Varianzen der Labors in einem Fall auf einen möglichen und in drei Fällen auf einen statistischen Ausreißer, welche in Tabelle 7 durch Sternchen markiert sind. Obwohl sich die Ausreißer auf zwei Labors (6, 7) beschränkten, wurden die Daten dieser Labors nicht generell verworfen, sondern nur diejenigen Zellen von Daten, die zu den Ausreißern führten. Die Ausreißerzellen wurden nicht nur in Tabelle 7, sondern auch in Tabelle 6 gestrichen.

Tabelle 6: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (mm/s). Mittelwerte der Labors
(Gestrichene Werte: ausgeschieden, dazugehörige Streuung — Tabelle 7 — zu hoch)

Labor	Gewebe A		Gewebe B	
	offen	geschlossen	offen	geschlossen
1	29,7	29,8	12,8	13,5
2	32,4	31,7	13,4	14,3
3	31,6	30,2	13,4	15,5
4	33,6	33,8	12,9	13,7
5	33,4	33,1	16,6	17,1
6	29,2	28,0	15,6	14,1
7	35,6	34,1	16,1	16,0
8	28,6	26,7	11,6	11,7
9	26,0	23,9	12,9	11,7
10	26,1	26,0	13,4	13,1

Aus den als korrekt beibehaltenen Werten wurden nun für jede der vier Kombinationen aus Gewebe und Belüftungsart separat die mittlere FAG sowie die Wiederholbarkeits- und Vergleichbarkeitsstandardabweichung gemäß DIN/ISO 5725 berechnet (Tab. 8, 9, 10). Die Ergebnisse wurden separat für die Gewebe A und B auf Signifikanz der Unterschiede zwischen den beiden Belüftungsbedingungen geprüft. (Allen in dieser Arbeit durchgeführten statistischen Prüfungen wurde ein Signifikanzniveau von 5% zugrundegelegt.)

Dabei ergab sich auf die erste der uns interessierenden Fragen, ob der Belüftungsspalt des Brennkastens einen signifikanten Einfluß auf das Niveau der FAG ausübt, keine eindeutige Antwort. Der FAG-Unterschied an Gewebe A war nicht signifikant, der Unterschied an Gewebe B jedoch schon.

Tabelle 7: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (mm/s). Standardabweichung der Labors (* = Ausreißer)

S	Gewebe A		Gewebe B	
	offen	geschlossen	offen	geschlossen
1	2,63	1,55	0,79	1,96
2	2,91	2,63	1,07	1,49
3	2,07	1,48	0,84	1,08
4	3,20	3,33	1,37	1,34
5	2,55	3,75	1,24	1,60
6	1,93	2,40	3,24*	2,56*
7	5,72*	2,18	2,81*	1,55
8	1,90	2,95	0,70	0,67
9	2,49	2,02	1,52	0,82
10	2,92	2,98	1,35	0,57

Tabelle 8: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit: Mittelwerte aller Labors (mm/s)

Gewebe	A	B
Belüftungsspalt		
offen	30,1	13,2
geschlossen	29,7	14,0
Δ	0,4	0,8

t-Test:

$$\hat{t} = 0,59$$

$$t_{Tab} = 1,97$$

Einfluß auf den FAG-Mittelwert statistisch nicht gesichert

t-Test:

$$\hat{t} = 2,60$$

$$t_{Tab} = 1,98$$

Einfluß auf den FAG-Mittelwert statistisch gesichert

So wie die Ergebnisse stehen, zeigt sich dieser Einfluß eher bei einer niedrigen FAG als bei einer hohen. Wenn

Tabelle 9: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit: Wiederholstandardabweichung* (mm/s)

Belüftungsspalt \ Gewebe	A	B
offen	2,55	1,15
geschlossen	2,62	1,30

* Nach DIN/ISO 5725

F-Test: $\hat{F} = 1,06$
 $F_{Tab} = 1,35$

F-Test: $\hat{F} = 1,26$
 $F_{Tab} = 1,35$

Ein Einfluß auf die Streuung der Ergebnisse innerhalb eines Labors ist bei beiden Geweben statistisch nicht gesichert

Tabelle 10: Flammenausbreitungsgeschwindigkeit: Vergleichsstandardabweichung* (mm/s)

Belüftungsspalt \ Gewebe	A	B
offen	3,9	1,8
geschlossen	4,3	2,2

* Nach DIN/ISO 5725

F-Test: $\hat{F} = 1,25$
 $F_{Tab} = 3,39$

F-Test: $\hat{F} = 1,44$
 $F_{Tab} = 3,73$

Ein Einfluß auf die Streuung der Ergebnisse zwischen den Labors ist bei beiden Geweben statistisch nicht gesichert

der Effekt bei Gewebe B auch statistisch gesichert ist, so ist er doch nicht besonders groß. Er liegt bei knapp 6%.

Die zwei weiteren Fragen, die uns interessieren, ob die Wiederholbarkeit (Streuung der Ergebnisse innerhalb eines Labors) bzw. die Vergleichbarkeit (Streuung der Ergebnisse zwischen den Labors) vom Belüftungsspalt des Brennkasten beeinflusst werden, können eindeutig verneint werden. Die Unterschiede zwischen Belüftungsspalt offen und geschlossen sind in allen vier Fällen nicht gesichert. Auffällig ist die Tatsache, daß die Streuungen in allen vier Fällen bei geschlossenem Belüftungsspalt höher liegen, doch muß dies vom statistischen Standpunkt aus als zufällig betrachtet werden.

3. Optimaler Meßpunkt für die Luftströmungsgeschwindigkeit (LSG) im Brennkasten

3.1. Versuchsplan

Jedes der zehn teilnehmenden Labors bestimmte die LSG an den zur Wahl stehenden Meßpunkten je 10 mal, einmal bei offenem und einmal bei geschlossenem Belüftungsspalt. Neben den in DIN 50050 normierten Meßpunkten (X, Y, Z) standen als Alternativen ein Meßpunkt S (5 cm hinter dem Stativ und 5 cm über dem Rost) und ein Meßpunkt A (in der Mitte des Abgasstutzens, direkt beim Flansch) zur Diskussion (vgl. Abb. 1).

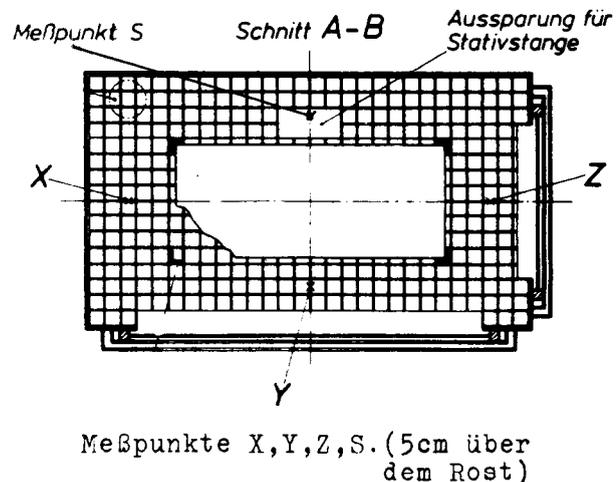
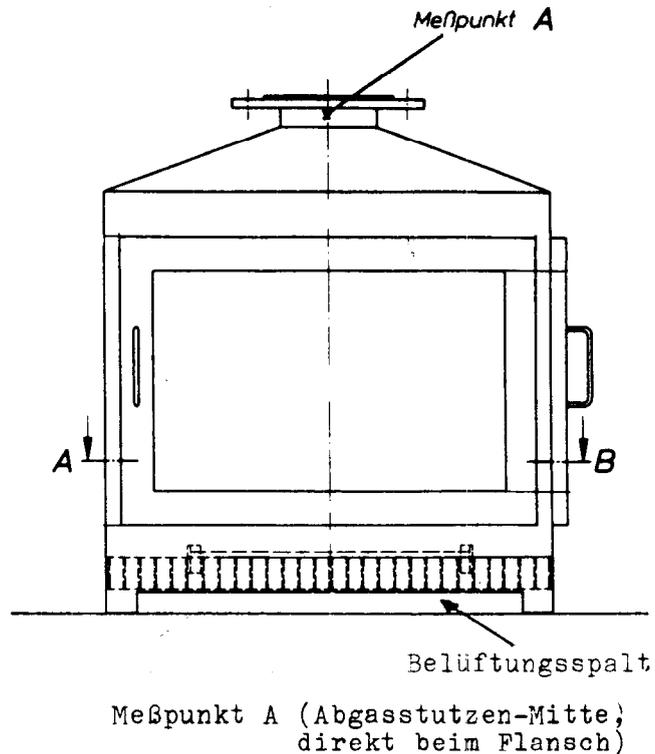


Abb. 1: Brennkasten nach DIN 50050 (1977): Meßpunkte für die Luftströmungsgeschwindigkeit

3.2. Experimentelles

Die Messung der LSG erfolgte mit einem Glühdrahtanemometer.

3.3. Ergebnisse

Ergebnisse wurden nur von den Labors 1 bis 7 erhalten. Die Einzelwerte, die bei den Meßpunkten X, Y, Z, S und A bei offenem bzw. geschlossenem Belüftungsspalt von den einzelnen Labors erhalten wurden, sind zusammen mit den Zellenmittelwerten in den Tabellen 11 bis 15 angeführt.

3.4. Auswertung

Die hier interessierenden Fragen waren folgende:

- Hat der Zustand des Belüftungsspalt (offen, geschlossen) einen signifikanten Einfluß auf die LSG an den einzelnen Meßpunkten?

- An welchen Meßpunkten ist dieser Einfluß am deutlichsten erkennbar?
- An welchen Meßpunkten ist die Streuung der Meßwerte zwischen den verschiedenen Labors am geringsten?
- Hat der Belüftungsspalt einen Einfluß auf die zeitliche Konstanz der LSG?

An den in den Tabellen 11 bis 15 angeführten Daten wurde für jeden Meßpunkt separat eine Varianzanalyse durchgeführt, wobei jeweils die Gesamtvarianz in Anteile zerlegt wurde, die einerseits auf die unterschiedlichen Ergebnisse der Labors (Vergleichbarkeit) und andererseits auf den Effekt des Belüftungsspalt zurückgeführt werden konnten. Diese Varianzanteile wurden durch Bezug auf nichtzuordenbare Varianzanteile auf ihre Signifikanz geprüft.

Tabelle 11: Luftströmungsgeschwindigkeit am Meßpunkt X (m/s)

LABOR	BELÜFTUNGSSPALT										\bar{x}	
	offen					\bar{x}	geschlossen					
1	0,15	0,14	0,16	0,15	0,16	0,152	0,03	0,04	0,03	0,00	0,01	0,053
	0,15	0,14	0,16	0,16	0,15		0,10	0,02	0,01	0,01	0,28	
2	0,12	0,10	0,15	0,12	0,05	0,100	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,041
	0,05	0,10	0,10	0,10	0,11		0,04	0,10	0,05	0,03	0,08	
3	0,08	0,03	0,18	0,15	0,06	0,092	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,016
	0,12	0,02	0,04	0,12	0,12		0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	
4	0,10	0,12	0,09	0,09	0,08	0,101	0,03	0,04	0,03	0,04	0,12	0,079
	0,12	0,11	0,10	0,10	0,10		0,11	0,07	0,11	0,20	0,04	
5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,020	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,020
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
6	0,06	0,04	0,05	0,08	0,06	0,059	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,015
	0,07	0,07	0,07	0,04	0,05		0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	
7	0,150	0,150	0,160	0,140	0,140	0,154	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	0,107
	0,160	0,165	0,145	0,160	0,170		0,105	0,110	0,110	0,110	0,110	

Tabelle 13: Luftströmungsgeschwindigkeit am Meßpunkt Z (m/s)

LABOR	BELÜFTUNGSSPALT										\bar{x}	
	offen					\bar{x}	geschlossen					
1	0,11	0,04	0,10	0,12	0,12	0,110	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,010
	0,10	0,14	0,12	0,11	0,14		0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	
2	0,12	0,10	0,12	0,12	0,15	0,116	nicht ablesbar					0,016
	0,10	0,12	0,10	0,11	0,12							
3	0,03	0,15	0,12	0,04	0,06	0,092	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,145
	0,02	0,08	0,18	0,12	0,12		0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	
4	0,12	0,10	0,08	0,10	0,10	0,092	0,02	0,14	0,14	0,19	0,04	0,026
	0,08	0,08	0,08	0,10	0,08		0,10	0,22	0,22	0,20	0,18	
5	0,05	0,06	0,04	0,05	0,06	0,050	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,012
	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05		0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	
6	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,017	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,105
	0,00	0,02	0,00	0,01	0,03		0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	
7	0,170	0,180	0,200	0,180	0,190	0,182	0,100	0,105	0,110	0,100	0,120	0,230
	0,180	0,180	0,170	0,180	0,190		0,105	0,105	0,100	0,100	0,100	

Tabelle 12: Luftströmungsgeschwindigkeit am Meßpunkt Y (m/s)

LABOR	BELÜFTUNGSSPALT										\bar{x}	
	offen					\bar{x}	geschlossen					
1	0,18	0,12	0,08	0,11	0,16	0,147	0,27	0,19	(0,20)	0,21	0,13	0,149
	0,13	0,19	0,17	0,18	0,15		0,19	0,03	0,16	0,05	0,06	
2	0,15	0,10	0,15	0,10	0,15	0,122	0,23	0,15	0,13	0,24	0,25	0,200
	0,13	0,11	0,12	0,11	0,10		0,25	0,20	0,08	0,17	0,13	
3	0,02	0,06	0,03	0,07	0,10	0,050	0,08	0,06	0,12	0,08	0,07	0,078
	0,06	0,02	0,03	0,08	0,03		0,07	0,09	0,04	0,12	0,05	
4	0,10	0,07	0,08	0,05	0,02	0,078	0,15	0,14	0,16	0,14	0,16	0,156
	0,11	0,12	0,08	0,07	0,08		0,17	0,16	0,18	0,15	0,15	
5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,020	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,020
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
6	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,046	0,00	0,03	0,04	0,04	0,03	0,032
	0,04	0,04	0,03	0,05	0,07		0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	
7	0,110	0,110	0,110	0,120	0,110	0,111	0,065	0,065	0,070	0,075	0,080	0,077
	0,105	0,115	0,100	0,115	0,115		0,085	0,080	0,085	0,085	0,075	

Tabelle 14: Luftströmungsgeschwindigkeit am Meßpunkt S (m/s)

LABOR	BELÜFTUNGSSPALT										\bar{x}	
	offen					\bar{x}	geschlossen					
1	0,18	0,14	0,17	0,15	0,13	0,163	0,25	0,25	0,23	0,20	0,26	0,230
	0,15	0,18	0,18	0,19	0,16		0,23	0,27	0,17	0,25	0,19	
2	0,12	0,12	0,11	0,05	0,10	0,097	0,15	0,23	0,23	0,13	0,25	0,151
	0,05	0,14	0,08	0,10	0,10		0,05	0,08	0,02	0,12	0,25	
3	0,06	0,04	0,08	0,07	0,04	0,059	0,05	0,08	0,12	0,07	0,06	0,076
	0,05	0,09	0,03	0,06	0,07		0,09	0,11	0,04	0,04	0,10	
4	0,12	0,14	0,13	0,13	0,17	0,131	0,16	0,18	0,16	0,14	0,10	0,146
	0,13	0,12	0,11	0,12	0,14		0,08	0,20	0,16	0,16	0,12	
5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,020	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,020
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
6	0,07	0,06	0,04	0,04	0,04	0,046	0,04	0,07	0,02	0,03	0,02	0,029
	0,06	0,05	0,05	0,03	0,04		0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	
7	0,180	0,140	0,140	0,190	0,150	0,163	0,070	0,080	0,085	0,080	0,075	0,078
	0,160	0,180	0,160	0,170	0,160		0,075	0,070	0,080	0,080	0,080	

Tabelle 15: Luftströmungsgeschwindigkeit am Meßpunkt A (m/s)

LABOR	BELÜFTUNGSSPALT										\bar{x}	\bar{s}
	offen					geschlossen						
1	0,81	0,80	0,80	0,79	0,79	0,800	0,83	0,78	0,79	0,79	0,78	0,791
	0,79	0,80	0,80	0,80	0,82		0,80	0,78	0,78	0,79	0,79	
2	0,55	0,55	0,50	0,58	0,53	0,525	0,54	0,51	0,53	0,51	0,51	0,518
	0,50	0,50	0,52	0,52	0,50		0,52	0,51	0,51	0,53	0,51	
3	0,80	0,81	0,78	0,75	0,70	0,767	0,85	0,67	0,60	0,65	0,63	0,641
	0,78	0,80	0,75	0,78	0,72		0,66	0,63	0,60	0,68	0,64	
4	0,48	0,48	0,48	0,48	0,49	0,482	0,47	0,48	0,48	0,47	0,48	0,478
	0,48	0,48	0,48	0,49	0,48		0,49	0,48	0,48	0,48	0,47	
5	0,19	0,20	0,21	0,18	0,19	0,198	0,06	0,08	0,07	0,08	0,07	0,070
	0,21	0,20	0,21	0,19	0,20		0,06	0,08	0,06	0,07	0,07	
6	0,06	0,10	0,10	0,06	0,08	0,075	0,07	0,04	0,08	0,06	0,08	0,072
	0,04	0,04	0,09	0,08	0,10		0,04	0,08	0,06	0,11	0,10	
7	0,020	0,030	0,040	0,030	0,040	0,034	0,040	0,050	0,050	0,050	0,050	0,047
	0,040	0,030	0,030	0,040	0,040		0,050	0,040	0,050	0,050	0,040	

Dabei zeigte sich, daß der Belüftungsspalt bei allen Meßpunkten (ausgenommen bei Meßpunkt S, hinter dem Stativ) einen signifikanten Einfluß auf die LSG hat. Die gefundenen Effekte sind in der Tabelle 16 gezeigt. Dividiert man die Varianz der LSG, die vom Belüftungsspalt verursacht wird (MQA-Effekt), durch die Varianz der LSG, die durch zufällige Fehler hervorgerufen wird (MQA-Fehler), so erhält man die Prüfgröße \bar{F} . Diese wurde mit dem Tabellenwert von $F \approx 3,9$ (5%, Freiheitsgrade: 1; 126) verglichen. Die Prüfgröße \bar{F} übersteigt für alle Meßpunkte (außer S) den Tabellenwert F und zeigt dadurch einen signifikanten Einfluß des Belüftungsspaltes an.

Man kann die Größe dieses Verhältnisses der LSG-Varianzen, bei dem der Effekt auf den zufälligen Fehler bezogen wird, auch dazu heranziehen, um die *Deutlichkeit* des Effektes abzuschätzen. Man sieht in Tabelle 16, daß sich der Effekt des Belüftungsspaltes am deutlichsten

Tabelle 16: Einfluß des Belüftungsspaltes auf die Luftströmungsgeschwindigkeit (m/s) an den verschiedenen Meßpunkten

Meßpunkt	BELÜFTUNGSSPALT		Änderung	$\frac{(MQA)_{\text{Effekt}}}{(MQA)_{\text{Fehler}}}$	Änderung signifikant
	offen	geschlossen			
X	0,097	0,047	0,050	77	ja
Y	0,082	0,099	0,017	10	ja
Z	0,094	0,045	0,049	124	ja
S	0,097	0,104	0,007	1,8	nein
A	0,412	0,374	0,038	150	ja

$(MQA)_{\text{Effekt}}$ = mittlere quadratische Abweichung aufgrund des Belüftungsspaltes

$(MQA)_{\text{Fehler}}$ = nichtzuordenbare Streuung der Luftströmungsgeschwindigkeit

am Meßpunkt A (Abgasstutzen) von den durch den Fehler bedingten Schwankungen abhebt, gefolgt von den Meßpunkten Z und X.

Durch ein ähnliches Verhältnis, bei dem die durch die verschiedenen Labors bedingte LSG-Varianz auf den nichtzuordenbaren Fehler bezogen wird, kann man abschätzen, an welchem Meßpunkt die Werte zwischen den Labors am besten übereinstimmen. Aus Tabelle 17 erkennt man, daß die beste Wiederholbarkeit (geringste Schwankung der Werte zwischen den Labors) am Meßpunkt Z liegt.

Tabelle 17: Streuung der Luftströmungsgeschwindigkeitsmeßwerte zwischen den Labors an den verschiedenen Meßpunkten

Meßpunkt	LSG-Varianz, bedingt durch Labors	Einfluß signif.
	Nichtzuordenbare Varianz der LSG	
X	6	ja
Y	7	ja
Z	2	nein
S	6	ja
A	102	ja

Die überaus große Streuung der Meßwerte zwischen den Labors im Meßpunkt A liegt wahrscheinlich an einer ungenügend genauen Definition dieses Punktes.

Die Frage nach dem Einfluß des Belüftungsspaltes auf die zeitliche Konstanz der LSG im Brennkasten wurde durch einen Vergleich der LSG-Varianzen bei geöffnetem und bei geschlossenem Belüftungsspalt zu beantworten versucht. Bei diesem Vergleich wurden die Meßwerte aller Labors bei allen Meßpunkten, die bei einem bestimmten Zustand des Belüftungsspaltes gemessen wurden, vereint. Eine parameterfreie Analyse (U-Test von Wilcoxon, Mann u. Whitney) der Streuungen aller Meßwerte ergab keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Zuständen des Belüftungsspaltes. Dies bedeutet, daß die zeitliche Konstanz der LSG, zumindest über kurze Zeiträume (die 10 LSG-Messungen benötigen ca. 100 Sekunden), vom Belüftungsspalt nicht beeinflusst wird.

Zusammenfassung

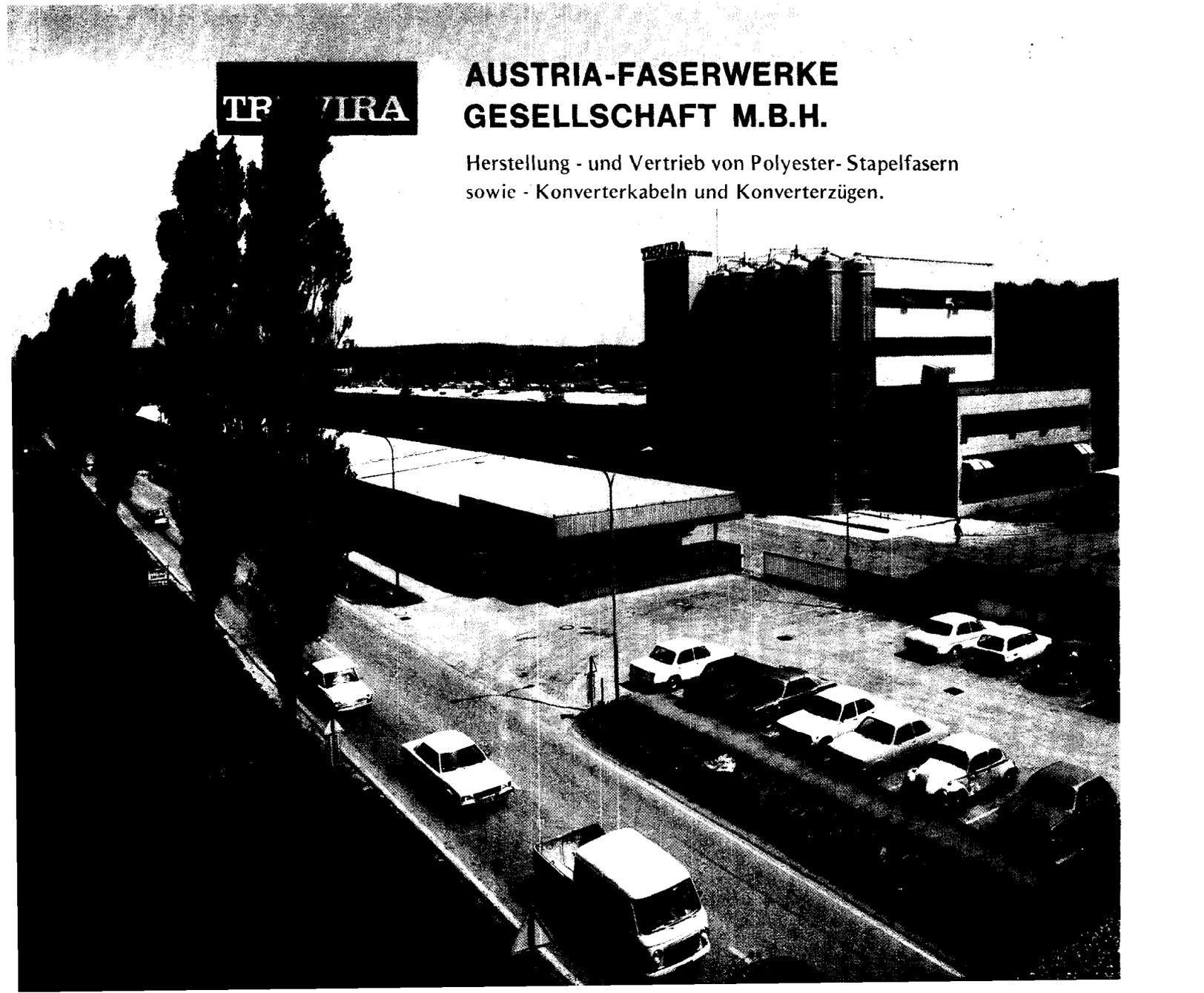
Der hier in einem Rundversuch untersuchte Einfluß des Belüftungsspaltes zwischen den vorderen und den hinteren Fußstützen des Brennkastens (nach DIN 50050) auf das Ergebnis von Brennversuchen ist gering oder — bei den meisten Fragestellungen — statistisch nicht signifikant.

Der Belüftungsspalt zeigte zwar an einem von zwei untersuchten Geweben einen statistisch signifikanten Einfluß auf die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (nach DIN 54 336), doch war der Effekt gering (knapp 6%).

An dem zweiten Gewebe blieb der Effekt unterhalb der statistischen Signifikanz. Auch die Wiederholbarkeit und die Vergleichbarkeit von Flammenausbreitungsgeschwindigkeitsergebnissen werden vom Belüftungsspalt statistisch nicht signifikant beeinflusst.

Bei der Suche nach einem geeigneteren Meßpunkt zur Kontrolle der Luftströmungsgeschwindigkeit im Brennkasten, als es die drei Punkte X, Y, Z in DIN 50050 sind, zeigte sich, daß Änderungen in der Luftströmungsgeschwin-

digkeit (z.B. hervorgerufen durch das Verschließen des vorderen und des hinteren Belüftungsspalt) an einem Punkt in der Mitte des Abgasstutzens noch deutlicher bemerkbar sind als an den Meßpunkten X, Y, Z. An diesem Punkt war aber die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse zwischen den Labors um ein Vielfaches geringer als an den Punkten X, Y, Z. Wollte man den Meßpunkt in den Abgasstutzen verlegen, müßte seine Lage noch genauer definiert werden, als es bei diesem Rundversuch geschah.



TR VIRA

AUSTRIA-FASERWERKE GESELLSCHAFT M.B.H.

Herstellung - und Vertrieb von Polyester- Stapelfasern
sowie - Konverterkabeln und Konverterzügen.

Begriffe auf dem Gebiet des Brandverhaltens - Weiterentwicklung von DIN 50060

Dr. Martin R i e b e r , Kronberg / Ts., Bundesrepublik Deutschland

Seit vielen Jahren sind nationale und internationale Bestrebungen im Gange, einheitliche Begriffe auf dem Gebiet des Brandverhaltens zu finden. Dabei stößt man auf grundsätzliche Schwierigkeiten. Diese liegen zum Teil auf semantischem Gebiet. Kann man beispielsweise das Wort *selbstverlöschend* absolut benutzen oder soll es nur zur Beschreibung eines bestimmten Zustandes verwendet werden? Ferner sind die Sinnhalte von Worten einem ständigen Wandel unterworfen. Außerdem wird manchmal dasselbe Wort in verschiedenen Anwendungsbereichen unterschiedlich benutzt. Sind dann in einzelnen Bereichen solche Begriffe in Gesetzen, Verordnungen oder Richtlinien festgeschrieben, dann ist eine Änderung oder Anpassung dieser Begriffe recht schwierig.

Nun ist es in der heute sehr starken internationalen Verflechtung auch notwendig, Begriffe einer Sprache in eine andere Sprache übersetzen zu können. Da aber in anderen Sprachen vergleichbare Wörter oft unterschiedlich benutzt werden, ist häufig eine wörtliche Übersetzung nicht möglich.

Die ersten Bemühungen um Begriffe über das Brandverhalten wurden in der ISO (International Standard Organisation) unternommen. Im Jahre 1975 wurde die ISO 3261 veröffentlicht. Diese Norm wurde in Englisch und Französisch herausgegeben. In dieser Norm blieben manche Fragen zu Begriffsfestlegungen offen. Deswegen sollte über das ISO-Zentralsekretariat versucht werden, eine Lösung bei strittigen Begriffen zu finden. Hier wurde ein Koordinationskomitee gegründet (CCFT), welches später in eine offiziell eingerichtete Beratungsgruppe (TAG 5 - Technical Advisory Group) umgewandelt wurde. Die in diesem Gremium erarbeitete Begriffsliste wurde nie veröffentlicht, da die ISO-Regularien einen definitiven Beschluß in diesem Gremium nicht zuließen. Deswegen hat in Deutschland im Rahmen des DIN (Deutsches Institut für Normung) der für den Bereich Brandverhalten zuständige Koordinationsausschuß NMP 851 begonnen, die ISO-Liste in eine deutsche Norm zu übertragen. Das führte zu dem Normentwurf DIN E 50060 (1981), der später zum DIN E 50060 (1983) überarbeitet wurde.

Die zum zweiten Entwurf eingegangenen Einwendungen und Vorschläge sind in der Zwischenzeit überarbeitet worden. Die Norm ist August 1985 erschienen. Es sei deswegen nachfolgend auf diese Normfassung Bezug genommen.

In DIN 50060 wurde davon ausgegangen, daß es möglich sein müßte, die in dieser Norm verwendeten Begriffe wechselseitig ins Französische, Englische oder Deutsche zu übertragen. Da sich die Begriffsanordnung in den bis-

herigen Entwürfen als nicht sehr praktikabel erwies, werden nun die deutschen, französischen und englischen Begriffe und Definitionen in einer Liste zusammengefaßt.

Bei der Entwicklung der DIN 50060 hat es sich gezeigt, daß bestimmte englische und französische Begriffe keine vergleichbare deutsche Kurzbezeichnung erlauben, da alle Versuche, dies zu tun, zu Mißverständnissen geführt hätten. Hier wird es sich, wie in anderen Fällen auch, falls diese Begriffe wichtig werden, wohl einbürgern, daß im Deutschen der englische und gelegentlich auch der französische Begriff verwendet werden wird. Als Beispiel sei der Begriff *reaction to fire* genannt.

In der neuen DIN 50060 wurde gegenüber den bisherigen Entwürfen der Abschnitt 2 — nicht zu verwendende Begriffe — vollständig umgearbeitet. Hier hat es sich gezeigt, daß es nicht möglich ist, in einer Norm ein Ausschließungsverfahren anzuwenden und dann so und so viele Ausnahmen zuzulassen. Dieser Abschnitt wurde jetzt in eine Empfehlung umgearbeitet. Diese Empfehlung sagt aus, daß wertende Begriffe, wie z.B. *schwerentflammbar* nur benutzt werden dürfen, wenn diese mit einem Prüfverfahren verbunden werden und Grenzwerte, die einzuhalten sind, festgelegt werden, z.B. *schwerentflammbar nach DIN 4102, Teil 1, Klasse B1*. Der Begriff *Flammenschutzmittel* kann irreführend sein, da das Wort *Schutz* einer Definition bedarf und niemals absolut verstanden werden darf. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Verwendung wertender Begriffe im Bereich der Werbung, soweit sie die obigen Gesichtspunkte mißachten, zu erheblichen Konsequenzen nach Unfällen führen kann. Als Beispiel sei eine Beschwerde (Complain of the Federal Trade Commission, USA) um den Begriff *selbstverlöschend* angeführt, die als Folge einige Baustoffhersteller in den USA in zahlreiche Zivilprozesse verwickelte.

In DIN 50060 ist es erstmals gelungen, die unterschiedliche Benutzung von Begriffen in verschiedenen Bereichen soweit zu überbrücken, daß man nun von einer allgemeingültigen Formulierung reden kann. Schwierigkeiten ergaben sich vor allem in der unterschiedlichen Benutzung bestimmter Begriffe einerseits im Bereich der Feuerwehr und andererseits bei den Brandschutzbehörden. Die Feuerwehr braucht Begriffe, die für den Unterricht von Feuerwehrleuten geeignet sind. Solche Begriffe müssen natürlich einfach und leicht verständlich sein. Brandschutzbehörden sind gezwungen, Sicherheitsregelungen festzulegen. Es ist verständlich, daß hier gleiche Worte oft sehr unterschiedlich benutzt und verstanden werden, da sie mit Gesetzen oder Verordnungen verbunden sind.

Die Norm DIN 50060 ist, um sie in Begriffen festzulegen und um eine saubere Auswahl treffen zu können, darauf begrenzt worden, nur Begriffe aufzunehmen, die für Brandprüfmethoden und deren Anwendung notwendig sind. Begriffe, die nur in einer Prüfmethode vorkommen, wurden nicht in die Liste aufgenommen. Der Zwang zur Anpassung an die englische und französische Sprache und und die Angleichung an die vorgängige ISO-Arbeit führte natürlich dazu, daß vereinzelt Formulierungen gewählt wurden, die im Deutschen alleine so nicht verwendet worden wären. Andererseits zwang diese Situation den Ausschuß, im Deutschen die einfachen und übergeordneten Begriffe herauszufinden. Nur in wenigen Fällen weichen die Begriffsfestlegungen geringfügig von den

in der ISO erarbeiteten ab. Diese Abweichungen wurden aus sachlichen Gründen erforderlich und werden der ISO als deutsche Änderungsvorschläge vorgelegt werden.

Nachfolgend soll an einigen Begriffen aufgezeigt werden, wie versucht worden ist, Begriffsschwierigkeiten zu meistern:

— Brand, Feuer

Brand meint die Ganzheit eines Geschehens im Zusammenhang mit brennenden Dingen; dies schließt die Umgebung ein. *Feuer* meint die Beschreibung der brennenden Dinge selbst. Das Wort Feuer kann sich sowohl auf *Nutzfeuer* als auch auf *Schadensfeuer* beziehen. Bei dem Wort *Brand* wird auch ein Schadensfeuer verstanden, welches sich unkontrolliert ausbreitet.

— Brandverhalten, Brennverhalten

Nach jahrelangen Diskussionen ist man sich darüber klar geworden, daß *Brandverhalten* der übergeordnete Begriff ist, da *Brand* die Ganzheit eines kontrollierten und unkontrollierten Feuers bzw. Schadenfeuers meint. *Brennverhalten* dagegen drückt das Verhalten eines Materials aus, wenn es selbst brennt, d.h., ob es von alleine weiterbrennt, Rauch entwickelt oder verlöscht. *Brandverhalten* schließt mit ein, welchen Einfluß ein Feuer auf die Umgebung ausübt und ob die Umgebung, z.B. durch Ventilation, das Feuer beeinflußt. Auch im Englischen bestehen zwischen den Worten *fire behaviour* und *burning behaviour* ähnliche Schwierigkeiten.

— flammhemmend

Der Ausdruck *flammhemmend* ist, sofern er absolut benutzt wird, ein wertender Begriff. Der Begriff wird aber so häufig benutzt, daß man auf ihn nicht verzichten wollte. Auch hier hat erst die Zeit gelehrt, wie man am besten mit diesem Begriff umzugehen hat. In der nun ausgearbeiteten DIN 50060 wurde *flammhemmend* gestrichen, dafür aber *Flammhemmung* als die Beschreibung einer Eigenschaft definiert. Daneben kann wie bisher als weiterer Begriff *flammhemmendes Mittel* relativ leicht beschrieben werden. Auf diese Weise ist auch eine Übersetzung ins Englische und Französische möglich.

— Rauch

Schwierigkeiten ergaben sich auch bei dem Begriff *Rauch*, der im Deutschen häufig als Oberbegriff für flüchtige Brandprodukte benutzt wird, also feste, flüssige und gasförmige Bestandteile in der Luft. In der nun ausgearbeiteten DIN 50060 wurde als Oberbegriff *Brandgase* bzw. *flüchtige Brandprodukte* (englisch: fire effluent; französisch: produits volatils de combustion) gewählt. Unter *Rauch* wird verstanden: sichtbare, flüchtige Brandprodukte, die fest bzw. flüchtig sind.

— Explosion, Detonation, Deflagration

Diese Begriffe sind jetzt international geregelt: *Explosion* ist der Oberbegriff, *Detonation* ist eine Reaktion mit Überschall und *Deflagration* eine solche mit Unterschallgeschwindigkeit.

— anzünden, entzünden

Schwierig ist es, im Deutschen das englische Wort *to light* von dem englischen Wort *to ignite* zu unterscheiden. In DIN 50060, 7. 83, wurde *to light* mit *anzünden* und *to ignite* mit *entzünden* übersetzt. Leider ist im Deutschen zwischen *anzünden* und *entzünden* kein klarer Unterschied. Deswegen erscheint es als die beste Lösung, für *to light* keine Übersetzung ins Deutsche zu machen.

— Geschwindigkeit

Da sich ein Feuer normalerweise nicht linear in eine Richtung — das wäre die Definition für Geschwindigkeit — ausbreitet, wurden alle Begriffe, bei denen diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, geändert. Meist läßt sich »rate« dafür einsetzen.

— Zündtemperatur

Dieser Begriff wurde neu aufgenommen. Dies war nötig, da der Begriff *Entzündungspunkt* bzw. *Entzündungstemperatur* nur für feste Materialien gilt, die *Zündtemperatur* aber für Luft/Gas-Mischungen angewandt wird. Im Englischen und Französischen wird aber dieser Unterschied nicht gemacht.

Soviel zu den einzelnen Begriffen. Bei der Ausarbeitung der neuesten Auflage der Normung wurden Begriffe, die nur in einer Prüfmethode vorkommen, herausgenommen, so z.B. Begriffe wie LOI (Limiting Oxygen Index) oder wie *materialbezogene optische Rauchdichte*.

Einige Begriffe, die sich schlecht oder nicht ins Deutsche übersetzen lassen, aber weltweit angewandt werden, können im Deutschen nicht einfach übergangen werden. In dieser Hinsicht ist der wichtigste Begriff im Englischen *reaction to fire* und im Französischen *reaction au feu*. Die im bisherigen Normenentwurf enthaltene deutsche Übersetzung *Rückwirkung auf das Feuer* (Materialrückwirkung auf das Feuer) entspricht aber nicht der Definition. In einem solchen Fall ist es tatsächlich besser, im Deutschen *reaction to fire* zu sagen oder aber die volle Definition zu benutzen, d.h. eine Umschreibung zu verwenden. Bei den englischen Ausdrücken *surface burn* und *surface flash* liegt der Fall ähnlich.

Es dürfte außer Zweifel sein, daß trotz aller Bemühungen Probleme in der Verständigung bestehen können. Deswegen sind alle, die die Norm DIN 50060 benutzen, aufgefordert, erkannte Schwierigkeiten dem DIN (NMP), D-1000 Berlin 30, Burggrafenstraße 4—10, mitzuteilen, damit zum geeigneten Zeitpunkt eine Überarbeitung der Norm vorgenommen werden kann.

Anschließend eine Liste von Begriffen, die in der DIN 50060, Auflage 8/85, enthalten sind¹:

1) Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN = Deutsches Institut für Normung e.V. Maßgebend für das Anwenden der Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum, die bei der Beuth-Verlag GmbH erhältlich ist. (Burggrafenstraße 4—10, 1000 Berlin 30).

1) Abbrandrate	mass burning rate	vitesse massique de combustion
2) abbrandverzögernd	fire retardant	ignifuge (adj.)
3) — — —	light	enflammer
4) Asche	ash	cendres
5) Aufflammen, das	lighting (noun)	inflammation
6) bersten	bursting	eclatement
7) beschädigte Fläche	damaged area	surface endommagé
8) Beschädigung, Länge der	damaged length	longeur endommagé
9) Brand (Schadenfeuer)	fire	incendie
10) Brandraum, abschließende Wirkung	fire integrity	entanchéité au feu
11) Brandlast (Brandbelastung)	fire load	charge calorifique
12) Brandlast, flächenbezogene	fire load density	densité de charge calorifique
13) Brandschlacke	fire clinker	scories de feu
14) Brandverhalten	fire behaviour	comportement au feu
15) Brändwärmedämmung	insulation, thermal	isolation thermique
16) brennbar	combustible	combustible
17) brennen	burn	brûler
18) brennen mit Flamme	flame	flamber
19) Brennverhalten	burning behaviour	comportement lors d'une combustion
20) Deflagration	deflagration	déflagration
21) Detonation	detonation	détonation
22) Dochtwirkung	wicking	effet de mèche
23) effektive Verbrennungswärme	actual calorific value	valeur calorifique réelle
24) Einwirkungsdauer (einer Zündquelle)	exposure time	temps d'exposition
25) entflammbar	flammable	inflammable
26) Entflammbarkeit	flammability	inflammabilité
27) Entflammungspunkt (bei Flüssigkeiten = Flammpunkt)	flash point	point d'éclair
28) Entwicklung zum Vollbrand	full fire development	embrasement
29) Entzündbarkeit	ease of ignition	facilité d'allumage
30) entzünden	ignite	allumer
31) sich entzünden	ignite	prendre feu
32) Entzündungstemperatur (Entzündungspunkt)	ignition temperature (ignition point)	température d'allumage (point d'allumage)
33) Explosion	explosion	explosion
34) Feuer	fire	feu
35) Feuerwiderstand(-sdauer)	fire resistance	resistance au feu
36) Feuerwiderstand von Trennelementen	fire resistance (separating element)	coupe-feu
37) Flächenabbrandrate	area burning rate	vitesse surfacique de combustion
38) Flamme	flame (noun)	flamme
39) Flammenausbreitung	flame spread	propagation de la flamme
40) Flammenausbreitungsgeschwindigkeit	flame spread rate	vitesse de propagation de la flamme
41) Flammhemmung	flame retardance	ignifugation
42) flammhemmendes Mittel	flame retardant (product)	ignifugeant (subs.) (produit)
43) Flash over (schlagartige Flammenausbreitung)	flash over	embrasement (dans un local)
44) flüchtige Brandprodukte (Oberbegriff für Rauch und Brandgase)	fire effluents	produits volatils de combustion
45) Glimmen	glowing combustion	combustion incandescente
46) Glühen	incandescence	incandescence
47) lineare Abbrenngeschwindigkeit	linear burning rate	vitesse linéaire de combustion
48) Mindestzünddauer	minimum ignition time	temps minimal d'allumage

49) Nachbrennen mit Flamme	afterflame	persistance de la flamme
50) Nachbrenndauer mit Flamme	afterflame time	durée de la persistance de la flamme
51) Nachglimmen	afterglow	incandescence résiduelle
52) Nachglimmdauer	afterglow time	durée d'incandescence résiduelle
53) ———	surface burn	combustion en surface
54) ———	surface flash	effet éclair de surface
55) Pyrolyse	pyrolysis	pyrolyse
56) pyrophorer Stoff	pyrophoric material	pyrophore
57) Rauch	smoke	fumée
58) Rauchdichte, optische	optical density of smoke	densité optique de la fumée
59) ———	reaction to fire	réaction au feu
60) Ruß	soot	suie
61) Schmelzverhalten	melting behaviour	comportement thermo-fusible
62) schwelen	smouldering	feu qui couve
63) Selbstentzündung	selfignition	inflammation spontanée
64) Selbsterwärmung	selfheating	autochauffage
65) Standfestigkeit bei Brandeinwirkung	fire stability	stabilité au feu
66) verbrannte Fläche	burned area	surface brûlée
67) Verbrennung	combustion	combustion
68) Verbrennungswärme, spezifische	heat of combustion (mass) (calorific potential)	pouvoir calorifique
69) Verdunklung durch Rauch	smoke obscuration	obscurcissement par la fumée
70) verkohlen	char (verb)	carboniser (verb.)
71) Verkohlungsrückstand	char (noun)	charbon
72) Verlust der raumabschließenden Wirkung	initial integrity failure	défaillance de l'étanchéité
73) Verlust der Standfestigkeit/Tragefähigkeit	ultimate stability failure	défaillance finale de la stabilité
74) versengen	scorch	roussir
75) Vollbrand (vollentwickelter Brand)	fully developed fire	embrasement généralisé
76) Wärmeabgaberate	heat release rate	débit calorifique
77) (Wärme-)Strahlung	radiation	rayonnement
78) Zündquelle	ignition source	source d'allumage
79) Zündtemperatur	ignition temperature	température d'allumage

Der Einfluß eines Zusatzstoffes und einer Aktivierung auf das Fließverhalten der Viskose und auf die Fadeneigenschaften

Dr. Nadia Shukry, Zenat A. Nagieb, Cellulose and Paper Dept., National Research Centre, Dokki, Kairo, Ägypten

Das Fließverhalten von Viskosen aus unbehandelten und aus mit Ethylendiamin vorbehandelten Baumwolle-Linters wurde untersucht. Die Zugabe von *Leomin AC 80* führte zu einer Erniedrigung der Viskosität und der Strukturviskosität der Viskosen bzw. zur Verbesserung des Lösungszustandes und der Fadeneigenschaften. Vorbehandelte Viskosen zeigten dagegen erhöhte Strukturviskosität und Polydispersität. Die Zugabe von *Leomin* zu diesen Viskosen verbesserte auch den Lösungsstand.

The flow properties of different viscoses prepared from native cotton linters and cotton linters activated with ethylenediamine were studied. The addition of a surfactant *Leomin AC 80* to normal viscoses caused lowering of viscosity and structural viscosity, i.e., improved the state of solution of the viscoses and the mechanical properties of the fibres. On the other hand, preactivated viscoses possessed higher structural viscosity and polydispersity. The addition of *Leomin* in this case caused an improvement of their state of solution.

1. Einleitung

Der Einsatz von grenzflächenaktiven Zusatzstoffen beim Viskoseverfahren zum Zwecke einer Verbesserung des Lösungszustandes der Viskose und einer Unterstützung des Spinnprozesses ist seit langem bekannt. Durch Verwendung solcher Verbindungen werden auch den ersponnenen Fäden neuartige Eigenschaften verliehen¹.

Nach Angaben verschiedener Autoren^{2, 3} läßt sich durch Behandlung nativer Cellulose mit Aminen und einer nachfolgenden Zersetzung der Additionsverbindung durch Auswaschen eine Verringerung des Ordnungsgrades und eine Erhöhung der Zugänglichkeit der Cellulose erreichen, die in einer Erhöhung der anschließenden Umsetzungsgeschwindigkeit und einer Vergleichmäßigung der Substituentenverteilung in der Viskose zum Ausdruck kommt.

In einer früheren Arbeit⁴ haben wir gezeigt, daß der Filterwert der Viskose durch Zugabe eines Zusatzstoffes (*Leomin AC 80*) beim Auflöseprozeß und durch eine kurzzeitige (25 Min.) Vorbehandlung der Cellulose mit Ethylendiamin in verschiedenen Konzentrationen beeinflusst wurde.

Im besonderen wollen wir hier über das Fließverhalten dieser Viskosen und die Eigenschaften der ersponnenen Fäden berichten.

2. Experimenteller Teil

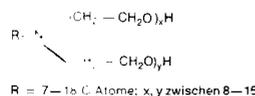
Die untersuchten Viskosen wurden nach einer Standardviskosierung im Labormaßstab hergestellt⁴. Einen Gesamtüberblick über unser Probenmaterial gibt die Ta-

belle 1. Das Fließverhalten der filtrierten Viskose wurde mittels eines Couette-Rotationsviskosimeters bei 25°C ermittelt.

Tabelle 1: Gesamtüberblick über das Probenmaterial

Viskose Nr.	Konzentration des Amins (%)	Verdrängungsmittel	Vorreifezeit (h)	g <i>Leomin AC 80</i> /l Viskose	Filterwert
1	—	—	20	—	987
2	—	—	40	—	835
3	—	—	20	1	862
4	—	—	40	1	200
5	—	—	20	0,5	870
6	—	—	40	0,5	400
7	99	H ₂ O	20	—	570
8	75	H ₂ O	20	—	700
9	50	H ₂ O	20	—	unfiltrierbar
11	99	H ₂ O	20	0,5	480
12	75	H ₂ O	20	0,5	650
13	50	H ₂ O	20	0,5	880

¹ *Leomin AC 80* der Fa. Hoechst AG, Frankfurt/Main: ein oxyäthyliertes Fettsäureamin der allgemeinen Formel:



Die Viskosen wurden dann bei einem Reifegrad zwischen 10 bis 12°H nach einer Anregung von N a d a⁵ ersponnen. Die Daten für das Koagulationsbad gehen aus der folgenden Zusammenstellung hervor: Temperatur 50°C; 126—128 g H₂SO₄/l + 260 g Na₂SO₄/l + 10 g ZnSO₄/l.

3. Versuchsergebnisse und Diskussionen

Wie für Viskose bekannt, existiert bei kleineren Schergeschwindigkeiten ein Bereich, in dem sich die Viskose wie Newton'sche Flüssigkeiten verhält (Newton'sche Anfangsviskosität η_0). Bei höheren Scherbeanspruchungen tritt ein starker Viskositätsabfall auf, der durch zunehmende Ausrichtung der Molekülketten in der Fließrichtung bedingt ist (Zerstörung der Netzstruktur der Lösung) und den strukturviskosen Fließbereich darstellt.

Im Bereich sehr hoher Scherbeanspruchungen, in dem die Orientierungs- und Deformationsvorgänge praktisch abgeschlossen sind, wird theoretisch erneut ein zweiter Newton'scher Bereich (η_{00}) erwartet. Die bei geringerer Schergeschwindigkeit vorgenommenen Messungen erlauben Aussagen über den Lösungszustand der Viskose⁶. In dem η_0 -Bereich liegt ein Gleichgewicht zwischen den Zerstörungs- und Wiederaufbauprozessen in der Netzwerklösung während des Deformationsprozesses vor⁷.

Unsere Untersuchungen erfolgten im Bereich niedriger bis mittlerer Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$ bis ca. $4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$). Aus Gründen der Anschaulichkeit wird die Diskussion der Ergebnisse im Folgenden in Form der Viskositätsfunktion ($\log \eta$ über $\log \dot{\gamma}$) vorgenommen. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Fließkurven der verschiedenen Viskosen. Für kleinere $\dot{\gamma}$ -Werte existiert der η_0 -Bereich. Mit steigender Deformationsgeschwindigkeit schließt sich der strukturviskose Bereich daran.

3.1. Einfluß des Zusatzstoffes auf das Fließverhalten der Viskose

Die Proben 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 haben gleiche Herstel-

lungsbedingungen; sie unterscheiden sich jedoch deutlich im DP. Die Viskosen 1, 3 und 5 sind 20 Stunden vorgereift, die anderen 40 Stunden. Dadurch treten große Unterschiede in der Anfangsviskosität auf (Abb. 1). Bei der Zugabe von Leomin zu der stark vorgereiften Viskose merkt man, daß die Viskosität mit der Erhöhung der Konzentration des Leomins abnimmt. Bei den Viskosen 3 und 5 dagegen spielt die Erhöhung der Konzentration des Zusatzstoffes keine bedeutende Rolle. In einer früheren Arbeit⁴ konnten wir mit Hilfe des Filterwertes feststellen, daß eine längere Vorreifezeit, die eine zusätzliche Abnahme des DP und eine Vergrößerung der inneren Oberfläche der Alkalicellulose verursacht, die positive Wirkung der erhöhten Konzentration des Zusatzstoffes begünstigte.

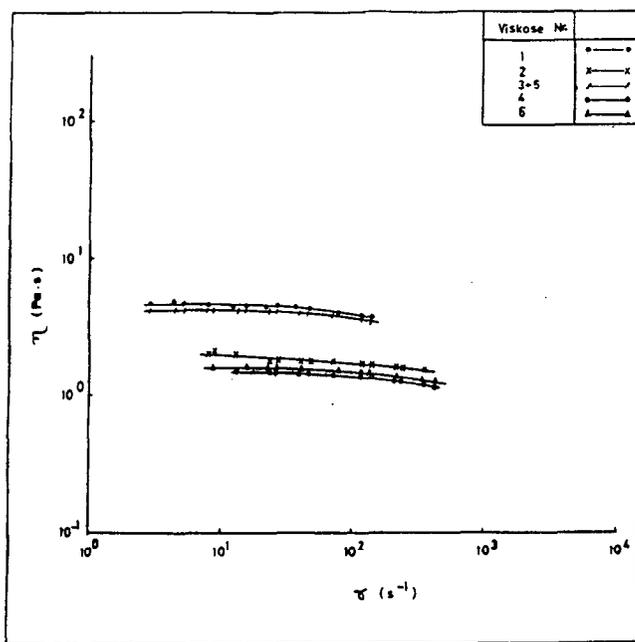


Abb. 1: Viskositätsfunktion der unbehandelten Viskosen 1—6

An Hand unserer Messungen ist auch festzustellen, daß das Gebiet von η_0 verschieden groß sein kann. Es ist bekannt, daß die Knäuelstruktur bei kleineren Scherbeanspruchungen nicht gerichtet ist. Wenn man die Schubspannung über einen gewissen Betrag erhöht, so werden die lockeren Knäuelstrukturen in der Strömung deformiert und in der Strömungsrichtung mehr oder weniger orientiert (Strukturviskosität)⁸. Die Strukturviskosität hängt von den Herstellungsbedingungen der Viskose und von den Eigenschaften des eingesetzten Zellstoffes ab⁹. Die Abbildung 1 zeigt, wie die Zugabe von Leomin den Fließkurvenverlauf beeinflusst. Für Viskose 1 werden die Knäuel erst bei einem τ -Wert von etwa 40 Pa deformiert. Setzt man 0,5 g oder 1 g Leomin ein, flacht sich die Fließkurve der Viskosen 3 und 5 ab. Eine Deformation der Knäuel tritt erst bei einem τ -Wert von ca. 145 Pa ein. Man kann an Hand unserer Fließkurven und unserer früheren Arbeit, in welcher wir feststellen konnten, daß die Zugabe von Leomin den Filterwert verbessert hat, zu der Schlußfolgerung kommen, daß eine Verbreiterung des η_0 -Bereiches mit einer gleichmäßigen Substituentenverteilung der Xanthogenatgruppen bzw. mit einer Verbesserung des Lösungszustandes der Viskose verbunden ist. Für die Viskosen 2, 4 und 6 bekommt man

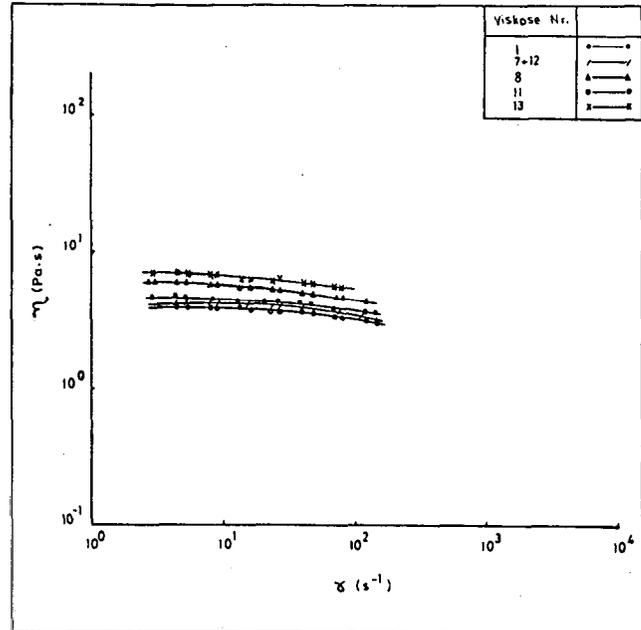


Abb. 2: Viskositätsfunktion der vorbehandelten Viskosen 7—13 im Vergleich zu Viskose 1

die gleiche Tendenz, jedoch sind die entsprechenden τ -Werte zu kleineren Werten verschoben (30 Pa für Viskose 2; ca. 50 Pa für die Viskose 4 und 6).

Auch die Einführung des sogenannten Strukturparameters SP hat sich für unsere Fließkurven bewährt. Dieser Parameter wurde von einigen Autoren^{6, 9} erwähnt und ist wie folgt definiert:

$$SP = (\eta_0 / \eta) - 1$$

(η_0 / η) ist der Quotient aus der Anfangsviskosität und einem Viskositätswert bei höherem γ , in unserem Fall bei $\gamma = 10^2 \text{s}^{-1}$. Die nach dieser Gleichung errechneten SP-Werte sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Die Vis-

Tabelle 2: SP-Werte der verschiedenen Viskosen

Viskose Nr.	SP-Wert
1	0,21
2	0,176
3	0,135
4	0,09
5	0,135
6	0,085
7	0,182
8	0,304
11	0,171
12	0,182
13	0,273

kosen 1 und 2 sind mehr strukturiert als die Viskosen 3, 4, 5 und 6, d.h., die Zugabe des Zusatzstoffes verbessert den Lösungszustand der Viskose.

Die Tabelle 3 zeigt einige mechanische Eigenschaften der ersponnenen Fäden. Es ist bekannt, daß Viskosen mit erhöhter Strukturviskosität Schwierigkeiten bei der Fadenbildung hervorrufen und Fäden mit niedrigen mechanischen Eigenschaften ergeben¹⁰. Unsere Ergebnisse stimmen mit diesem Befund überein. Die Zugabe von Leomin erniedrigt den SP der Viskose und verbessert die Fadeneigenschaften. Erwartungsgemäß haben die mäßig vorgereiften Viskosen (hoher DP) wesentlich bessere Eigenschaften.

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der Fäden

Viskose Nr.	Reißfestigkeit g/den (trocken)	Bruchdehnung (%) (trocken)
1	1,74	10,3
2	1,61	8,4
3	2,03	15
4	1,9	13,6
5	1,94	15,8
6	1,79	10,4
7	2,2	14,2
8	1,67	11,7
11	2,1	15,4
12	1,88	13,6
13	0,6	9,5

3.2. Einfluß der Vorbehandlung auf das Fließverhalten der Viskose

An Hand von Abbildung 2 sieht man, daß eine Vorbehandlung mit 99% Ethylendiamin (Viskose 7) die Viskosität erniedrigt. Die Viskose 8, die mit 75% Ethylendiamin vorbehandelt worden ist, zeigt aber trotz des verbesserten Filterwertes⁴ eine höhere Viskosität. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß in diesem Fall die Teilchen in Form größerer Aggregate zusammenfinden. Die Tabelle 4 zeigt die DP-Werte der verschiedenen Cellulosen nach der Behandlung und vor dem Sulfidieren. Die Zugabe von Leomin zu den vorbehandelten Viskosen erniedrigt erwartungsgemäß ihre Viskosität. Die Fließkurve der Viskose 12, die gleich der Viskose 8 ist, aber zusätzlich 0,5 g Leomin enthält, hat die gleichen Viskositätswerte wie die Viskose 7. Eine vorbehandelte Viskose mit 50% Ethylendiamin war unfiltrierbar⁴. Die Zugabe von Leomin zu dieser Viskose (Viskose 13) verbessert den Filterwert und ermöglicht damit die Aufnahme der Fließkurve. Es ist auch zu beachten, daß die Konzentration des Amins einen starken Einfluß auf das Fließverhalten ausübt. Je höher die Konzentration ist, umso besser wird die Viskosität.

Tabelle 4: DP-Werte der verschiedenen Cellulosen

Viskose Nr.	DP der Ausgangs-cellulose	DP vor dem Sulfidieren
1, 3, 5	800	420
2, 4, 6	800	330
7, 11	675	420
8, 12	715	450
13	800	490

Auch die τ -Werte, bei denen die Knäuel anfangen zu deformieren, haben sich im Vergleich zu den entsprechenden Werten für die Viskosen mit Zusatzstoff zu geringeren Werten verschoben (Viskose 13—37 Pa; Viskose 8—32 Pa; Viskose 7 und 12 — 60 Pa; Viskose 11 — 80 Pa). Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, zeigen die Viskosen 7, 11 und 12 bessere SP-Werte als die Viskose 1. Der Zusatzstoff spielt hier auch eine bedeutende Rolle zur Verbesserung des Lösungszustandes. Man merkt, wie flacher die Fließkurven bzw. niedriger die SP-Werte geworden sind. Im Gegensatz dazu stehen die Viskosen 8 und 13. Sie weisen einen schlechteren Lösungszustand auf. Vergleicht man nun die SP-Werte der unterschiedlich vorbehandelten Viskosen mit den entsprechenden Werten der Viskosen mit Zusatzstoff (Viskosen 3 und 5), so findet man, daß diese Werte für die zuerst genannten Viskosen höher sind. An Hand unserer Arbeit⁴ konnten wir feststellen, daß ein oxidativer Abbau der Cellulose während dieser kurzzeitigen Vorbehandlung stattgefunden hat. Man kann daraus schließen, daß diese vorbehandelte Cellulose eine ungleichmäßigere Kettenlängenverteilung besitzt. Während der Vorreife der Alkalicellulose verengt sich die Fraktionszusammensetzung der Cellulose, der genannte Unterschied bleibt jedoch, wenn auch in geringerem Maße, erhalten. K i s e l e v a⁹ kam zu dem Schluß, daß die Polydispersität der Cellulose den SP-Wert der Viskose beeinflußt. Trotz ungleichmäßiger Kettenlängenverteilung der Viskose 8 (SP-Wert = 0,3) ist der SP-Wert der Viskose 12 wegen der Anwesenheit von Leomin niedriger geworden (0,182). — Die mechanischen Eigenschaften der Fäden zeigen, daß die Viskose 11 genauso gut ist wie die von den Viskosen 3 und 5.

4. Schlußfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse rheologischer Untersuchungen an Viskosen beschrieben, die aus unbehandelter und vorbehandelter Cellulose hergestellt wurden. Die Fließkurven bei kleineren und mittleren Schergeschwindigkeiten erlauben Aussagen über den Lösungszustand der Viskosen. Die Viskosen mit Leomin zeigen wegen der gleichmäßigen Substituentenverteilung der Xanthogenatgruppen einen verbesserten Lösungszustand bzw. bessere Fadeneigenschaften. Die vorbehandelten Viskosen zeigen eine ungleichmäßigere Kettenlängenverteilung. Sie besitzen höhere SP-Werte, und die Knäuel werden bei relativ kleineren τ -Werten bereits deformiert. Der Einsatz von Leomin bei den vorbehandelten Viskosen verbessert ihren Lösungszustand und die Fadeneigenschaften. Die kurzzeitige Vorbehand-

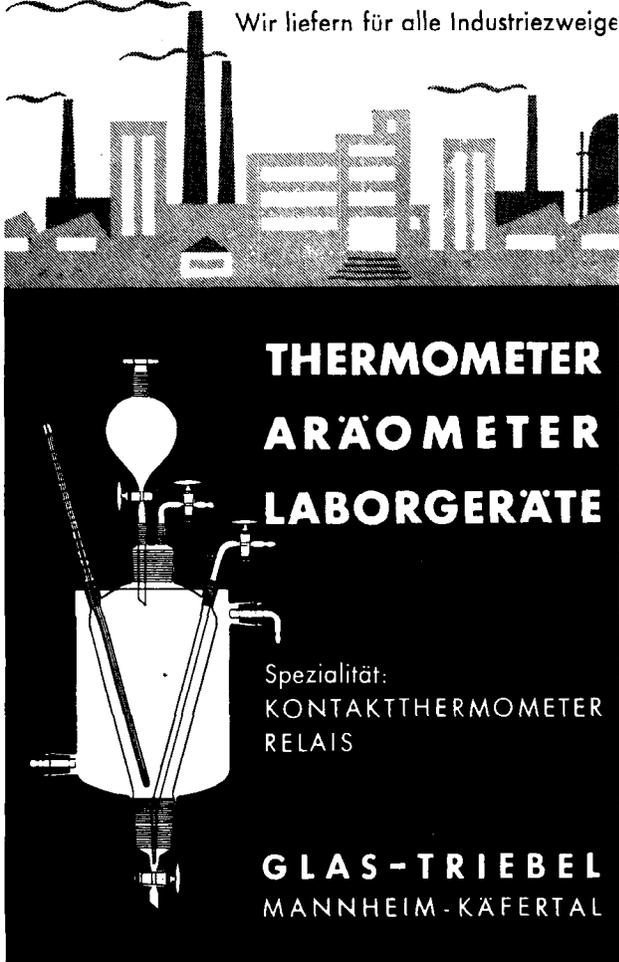
lung der Cellulose verbesserte zwar den Filterwert, jedoch trägt die erhöhte Polydispersität zur Erhöhung der Strukturviskosität bei, die nur durch die Zugabe des Zusatzstoffes gesenkt werden konnte. Dies war bei den Viskosen 8 und 12 sehr ausgeprägt.

Somit gewinnt man den Eindruck, daß die Zugabe eines grenzflächenaktiven Stoffes vorteilhaft ist. Man kann auch feststellen, daß die Ermittlung des Fließverhaltens der Viskose bei geringeren Scherbeanspruchungen eine bessere Methode zur Charakterisierung des Lösungszustandes der Viskose darstellt als die Ermittlung des Filterwertes.

Literatur

- 1) Schmiedeknecht, H.; Textilhilfsmittel (Lehrbriefe), Heft 1, Teil I
- 2) Dan, D.C., Fink, H.-P., Kasulke, U., Philipp, B.; Acta Polymerica **32**, 164 (1981)3
- 3) Schleicher, H., Philipp, B.; Cellul. Chem. Technol. **14**, 317 (1980)
- 4) Shukry, N.; Acta Polymerica **36**, 53 (1985) 1
- 5) Nada, A.M.; Dissertation, Al-Azhar Universität, Kairo (1978)
- 6) Meßner, D., Peterson, G.; Papier **27**, 373 (1973)
Schurz, J.: Einführung in die Struktur-Rheologie (1974)
- 7) Reher, E.O., Kärmer, R.: Mechanische Verfahrenstechnik: Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten; Teil 1
- 8) Edelmann, K.; Faserforsch. Textiltech. **8**, 184 (1957)
- 9) Kiseleva, V.P., Kiperslak, E.Z.; Sowj. Beitr. Faserforsch. Textiltech. **3**, 73 (1966)
- 10) Meskat, W.; Chem. Ing. Technik **24**, 333 (1952) 6

Wir liefern für alle Industriezweige



**THERMOMETER
ARÄOMETER
LABORGERÄTE**

Spezialität:
KONTAKTHERMOMETER
RELAIS

**GLAS-TRIEBEL
MANNHEIM-KÄFERTAL**

Inserentenverzeichnis

	Seite
Austria Faserwerke Ges.m.b.H., A-4860 Lenzing	28
Lenzing AG, A-4860 Lenzing (Beihefter)	32/33
Mayreder, Kraus & Co., Baugesellschaft m.b.H., A-4021 Linz	16
Reuttener Textilwerke AG, A-6600 Reutte	21
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH.	17
Glas Triebel KG, D-6800 Mannheim	36

*Wir laden nur jene Firmen ein, in dieser Hauszeitschrift zu inserieren,
die wir auf Grund jahrelanger Zusammenarbeit mit unserem Unternehmen unseren
Freunden und Lesern gewissenhaft weiterempfehlen können.*

DIE REDAKTION