

LENZINGER BERICHTE

Inhaltsverzeichnis

(Ausgewählte Vorträge der 28. ICT-Dornbirn 1989, 1. Teil)

	Seite
Prof. Dr. Herman F. Mark zum 95. Lebensjahr	5
Die Leistungssteigerung schnell wachsender Baumarten durch Züchtung und ihre Holzeigenschaften Prof. Dr. H.-J. Muhs, Dr. G. von Wühlisch, Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung, Hamburg (D)	7
The Development of Improved Eucalyptus Trees for the Production of Dissolving Pulp B.P. Thomas, Technical Manager, Sappi Saiccor Ltd., Umkomaas (SA)	17
Umweltschonende Aufschlußverfahren von pflanzlichem Material zur Gewinnung von Faserzellstoffen Prof. Dr. Dietrich Schliephake, Bad Honnef (D)	21
Charakterisierung und Beeinflussung der Reaktivität von Chemiezellstoffen Prof. Dr. H. Schleicher, Dr. J. Kunze, Dr. H. Lang, Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“, Teltow-Seehof (DDR)	30
Abwasserbehandlung und Vermeidung bei der Herstellung von Chemiefaser-Zellstoff Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, Lenzing (A)	36
Abwasserreinigung in der Viskosefaser-Industrie Dr. U. Stöcker, Akzo Unternehmensbereich Fasern und Polymere, Wuppertal (D)	47
Stand der Abluftreinigung in der Viskose-Industrie Dr. Ch. Boxan, Lenzing AG, Lenzing (A)	53
Moderne Konzepte zur Energieeinsparung bei der Viskosefaserproduktion Dipl.-Ing. S. Ebner, Ebner & Co. KG., Eiterfeld (D)	57
Chemische Voraussetzungen für die Lösung von Cellulose in unkonventionellen Lösungssystemen Prof. Dr. H. Herlinger, Dr. P. Grynaeus, Dr. P. Hirt, Dr. W. Koch, Dr. M. Hengstberger, Dr. S. Rembold, Dr. K.-H. Günzel, Inst. f. Chemiefasern DITF Denkendorf u. Inst. f. Textil- u. Faserforschung d. Universität Stuttgart (D)	65
Solvent-Spun Fibre - A New Member of the Cellulose Fibre Family D. Cole, A. Jones, Courtaulds Fibres Tencel, Courtaulds PLC, Coventry (UK)	73
Cuprammonium Rayon and Cuprammonium Spunbond Nonwoven Y. Kaneko, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Nobeoka (JP)	78
Properties and Textile Processing Performance of Cellulose Acetate Dr. T.F. Friday, Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, N.C. (USA)	83
Development of New Applications of Acetate in Apparel Fashion and Lining Dr. Carlo Fiori, Novaceta S.p.A., Magenta (I)	89
New Developments for Polynosic Fibres „Tufcel“ T. Nagata, Toyobo C., Ltd., Osaka (JP)	95
Inserentenverzeichnis	100
Programm 28. ICT Dornbirn	101

Professor Dr. Herman F. Mark vollendet das 95. Lebensjahr



Die Geschäftsleitung der Lenzing AG, die Mitarbeiter der Hauptabteilung Forschung und Entwicklung und die Redaktion der Lenzinger Berichte - auch im Namen ihrer zahlreichen Autoren - reihen sich in die Schar der Gratulanten ein und wünschen dem Jubilar zu diesem denkwürdigen Anlaß Gesundheit und Lebensfreude für noch viele kommende Jahre. Möge uns allen unser geschätzter und bewunderter „Geheimrat“ - wie ihn nicht nur seine Freunde liebevoll nennen - noch lange als nachstrebenwertes Vorbild für berufliches Schaffen und echt menschliches Wirken erhalten bleiben.

Herman Mark wurde am 3. Mai 1895 in Wien geboren. Er studierte an der Universität Wien und promovierte im Jahre 1921 mit dem Prädikat „summa cum laude“ bei Professor W. Schenk. Danach ging er an die Universität Berlin, wo er zunächst als Dozent wirkte. Ein Jahr später trat er die Stelle eines wissenschaftlichen Mitarbeiters beim Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Berlin-Dahlem an, wo er bald zum Gruppenleiter avancierte und bis 1926 wirkte. In seine Berliner Zeit fällt auch seine Vermählung mit Maria, geborene Schramek, die ihm zwei Söhne - Hans (1929) und Peter (1932) - schenkte.

Im Jahre 1927 trat Herman Mark als Forschungschemiker in die I.G. Farbenindustrie in Ludwigshafen ein, wo er 1929 zum Gruppenleiter und 1930 zum stellvertretenden Forschungsdirektor ernannt wurde. Gleichzeitig lehrte er als a.o. Professor für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule im nahegelegenen Karlsruhe.

Im Jahre 1932 folgte Herman Mark einem Rufe der Universität Wien zur Übernahme des Lehrstuhls für Organische Chemie und der Direktion des Ersten Chemischen Instituts. Diese Funktionen hatte er bis in das Frühjahr 1938 inne. Neben seiner Lehrtätigkeit war er als Berater mehrerer Ministerien und privater Organisationen tätig, was ihm nach der deutschen Annektion Österreichs die Entlassung von der Universität eintrug.

Mit Unterstützung von Freunden und Fachkollegen gelang es Herman Mark, Österreich noch im selben Jahr auf dem Wege über die Schweiz zu verlassen. Ein Angebot der Canadian International Paper Company zur Übernahme der Stelle eines Forschungsleiters an deren Forschungslaboratorium in Hawkesbury/Ontario ebnete ihm den Weg nach Nordamerika, das fortan seine zweite Heimat werden sollte.

Im Jahre 1940 nahm Herman Mark auf Vermittlung der Firma Du Pont de Nemours die Stelle eines außerordentlichen Professors am Polytechnic Institute of Brooklyn an, das ihn 1942 zum ordentlichen Professor ernannte und ihm 1946 die Leitung des Polymer Research Instituts übertrug. Aufgrund seiner Initiative wurde dieses Institut zur bedeutendsten Forschungsstätte Nordamerikas für den damals noch immer „jungen“ und um seine Anerkennung ringenden Wissenszweig der Makromolekularen Chemie. Viele bedeutende Polymerwissenschaftler und führende Kunststofffachleute in der Industrie sind aus diesem Institut hervorgegangen und verehren Herman Mark als ihren fachlichen Mentor. Herman Mark verdient zu Recht, einer der Begründer der Polymerwissenschaft genannt zu werden.

Im Jahre 1961 ernannte ihn das Polytechnic Institute in Anerkennung seiner Verdienste für die Hochschule zum Dean of Faculty.

Im Jahre 1964 trat Herman Mark zunächst die Direktion des Polymer Instituts an seinen Nachfolger Professor Oberberger ab und legte im folgenden Jahr auch die Funktion des Dean of Faculty zurück. Dies bedeutete jedoch für Herman Mark keineswegs einen Rückzug aus der wissenschaftlichen Tätigkeit. Von den administrativen Verpflichtungen befreit, setzte er diese als Emeritus umso intensiver fort, verstärkte weltweit seine Aktivitäten als Industrieberater und bereicherte viele Fachtagungen durch seine stets ohne Manuskript gehaltenen, lebendigen und anregenden Vorträge. Viele seiner Freunde und Bekannten wissen zu erzählen, den „weltreisenden“ Professor des öfteren und unerwarteter Weise auf Transatlantikflügen getroffen zu haben.

Die wissenschaftliche Tätigkeit von Professor Mark umfaßt Arbeiten auf dem Gebiete der Strukturaufklärung polymerer Körper mittels der Röntgen- und Elektronenstreuung, der Synthese, des Reaktionsverhaltens, der Charakterisierung und der Eigenschaften von natürlichen und synthetischen Polymeren.

Herman Mark hat sein reiches Fachwissen und die Ergebnisse seiner wissenschaftlichen Tätigkeit in über 500 Veröffentlichungen und Übersichtsartikeln in einer Vielzahl internationaler Zeitschriften sowie in etwa 20 Fachbüchern niedergelegt. Er ist auch heute noch Herausgeber bedeutender Fachzeitschriften, z.B. der Polymer and Applied Polymer Science, und ist überdies aktives Mitglied beratender Gremien vieler anderer Publikationen.

Im Laufe der Jahre stand Herman Mark vielen Fachorganisationen als Vorsitzender vor. Viele ernannten ihn nach Ablauf seiner Funktionsperiode zum Ehrenvorsitzenden. Er ist Ehrendoktor von etwa 15 nationalen und internationalen Universitäten sowie Mitglied bzw. Ehrenmitglied vieler in- und ausländischer Fachorganisationen und Akademien. Die Zahl der Ehrungen und Medaillen, die Herman Mark verliehen wurde, hat dreißig bereits überschritten. Besonders zu erwähnen ist, daß ihm die amerikanische Regierung 1980 die höchste wissenschaftliche Auszeichnung, die National Medal of Science, verliehen hat. Auch sein Heimatland Österreich, zu dem er sich stets offen bekannte, hat seine Verdienste durch die Verleihung universitärer und öffentlicher Auszeichnungen, darunter das Österreichische Ehrenzeichen für Wissenschaft und Kunst, gebührend anerkannt.

Eine Würdigung des Wissenschaftlers Herman Mark wäre unvollständig, würde man nicht gleichzeitig die hervorragenden

Qualitäten des Menschen Herman Mark hervorheben. Trotz aller Anerkennungen und Ehrungen, die er für seine fachlichen Leistungen erhielt, ist er seinen Freunden und Kollegen stets mit gewinnender Bescheidenheit und in Bann schlagender Natürlichkeit begegnet. Seine Gelassenheit, seine Abgeklärtheit und seine menschliche Anteilnahme haben ihn für viele zum Vorbild und zur Leitfigur gemacht.

In seiner jahrelangen Tätigkeit als Berater für unsere Geschäftsleitung, für die Mitarbeiter unserer Forschung und für die Redaktion der Lenzinger Berichte hat er unsere Aktivitäten durch seine vielfältigen Informationen, seine Ratschläge und seine Diskussionsfreudigkeit maßgeblich befruchtet. Ihm sei hierfür zu dem dankwürdigen Anlaß, der diesen Zeilen zugrundeliegt, mit vielen guten Wünschen herzlich Dank gesagt.

Prof. Dr. H. Krässig

Die Leistungssteigerung schnell wachsender Baumarten durch Züchtung und ihre Holzeigenschaften

Prof. Dr. H.-J. Muhs, Dr. G. von Wühlisch, Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung, Hamburg/Großhansdorf, Bundesrepublik Deutschland

Als eine mögliche Form der Nutzung landwirtschaftlicher Flächen, die aufgrund der Überproduktion von Nahrungsmitteln nicht mehr benötigt werden, wird die Produktion von Holzbiomasse in Kurzumtriebsplantagen dargestellt. Erste Ergebnisse aus Versuchsanbauten und Züchtungsaussichten lassen den Schluß zu, daß im Durchschnitt jährlich 10 Tonnen Trockensubstanz pro ha erzeugt werden können. Derzeitig sind jedoch kaum Verwertungsmöglichkeiten für dieses Holz gegeben. Die Entwicklung geeigneter Verfahren zum Aufschluß von Zellstoff eröffnet die Möglichkeit, Flächen von 500 000 bis 750 000 ha Größe in der Bundesrepublik Deutschland für diese Zwecke zu nutzen. Eine Verwendung des auf diesen Flächen erzeugten Holzes zur Energieerzeugung wäre auch möglich.

As an alternative form of utilizing agricultural land, which is not needed for food production any more because of agricultural surpluses, the production of wood biomass in short rotation plantations is presented. Experimental results and possibilities of breeding suitable cultivars show that average yearly yields of 10 tons dry matter per ha can be expected. However, at the moment there are nearly no possibilities to utilize this wood. The development of suitable processes to produce pulp would require 500,000 to 750,000 ha land for this use in the Federal Republic of Germany. A utilization of the wood biomass produced on this land area for energy conversion would also be possible.

1. Einleitung

Schnellwachsende Baumarten haben seit ungefähr zehn Jahren in der Bundesrepublik Deutschland wieder das Interesse auf sich gelenkt. Der Grund ist jedoch nicht die Holzknaptheit wie in den fünfziger Jahren, sondern die Überproduktion in der Landwirtschaft. Schnellwachsende Baumarten können im konventionellen oder im kurzen Umtrieb, in sogenannten Kurzumtriebsplantagen, bewirtschaftet werden. Die Kurzumtriebsplantage stellt eine neue Form der Forstwirtschaft dar, die in der Bundesrepublik Deutschland bisher noch nicht praktiziert wird, wenn von einigen versuchsmäßigen Anbauten abgesehen wird. 1976 hat Weisgerber erstmals einen Versuch mit schnellwachsenden Baumarten im Kurzumtrieb angelegt. Seither sind auf 17 verschiedenen Standorten mit einer Gesamtfläche von über 50 ha insgesamt 24 Baumarten mit 138 Klonen und 31 Populationen in Versuchen geprüft worden (Weisgerber, 1980a). Hinzu kommen noch Versuche unseres Instituts mit ca. 10 Populationen und 3 Klonen, die in den oben genannten nicht enthalten sind.

Im Folgenden soll diese neue Form der Forstwirtschaft von verschiedenen Seiten betrachtet werden. Hierbei wird insbesondere auf die Leistungssteigerung durch Züchtung und auf einige Holzeigenschaften eingegangen werden.

1.1. Waldfläche

Die Waldfläche der Bundesrepublik Deutschland beträgt 7,388 Mio. ha, das entspricht ca. 30 % der Landfläche. Die Anteile der Baumarten zeigt Tabelle 1. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß der Anteil der Nadelbaumfläche doppelt so hoch ist wie die Laubbaumfläche. Die Fichte ist mit 39 % Flächenanteil bei weitem die wichtigste Baumart. Die landwirtschaftlich genutzte Fläche umfaßt ca. 13,5 Mio. ha, davon sollen wegen der Überproduktion von landwirtschaftlichen Produkten (Weizen, Milch u.v.a.) ca. 2,5 - 3,3 Mio. ha (Dambroth, 1982) aus der landwirtschaftlichen Bewirtschaftung herausgenommen werden, bis

zum Jahr 2000 noch zirka weitere 1,5 Mio. ha, da die Flächenerträge durch verbesserte Anbaumethoden und Neuzüchtungen weiterhin steigen werden. Die künftige Nutzung dieser Flächen ist zur Zeit nicht geklärt.

Tabelle 1: Baumartenverteilung in der Bundesrepublik Deutschland

Baumart	Mio ha	% der Waldfläche
Fichte	2,884	39,0
Kiefer	1,468	19,9
Tanne	0,172	2,3
andere Nadelbaumarten	0,357	4,8
Buche	1,256	17,0
Eiche	0,625	8,5
andere Laubbaumarten	0,626	8,5
Gesamtsumme:	7,388	100,0
Summe Nadelbaumarten	4,871	66,0
Summe Laubbaumarten	2,507	34,0

Folgende Möglichkeiten zeichnen sich ab:

- für Industriepflanzenbau, also nicht Nahrungsmittelproduktion,
- für konventionelle Aufforstung,
- für Kurzumtriebsplantagen,
- für Naturschutzflächen,
- für andere Nutzungen.

Welche Anteile diese Nutzungsformen haben werden, hängt von der Eignung, der Wirtschaftlichkeit und der Förderung durch politische Programme ab. Es ist möglich, daß sich die Hälfte der zur Zeit 2 bis 3 Mio. ha potentiell verfügbaren Fläche für die konventionelle Aufforstung und für Naturschutzflächen eignen werden. Vor allem in den waldarmen Gebieten Norddeutschlands und Bayerns sind Aufforstungen wünschenswert. Ein Viertel wird möglicherweise für den Industriepflanzenbau und für andere Nutzungen verwendet und das letzte Viertel könnte potentiell für Kurzumtriebsplantagen genutzt werden (ca. 500.000 bis 750.000 ha). Diese Aufteilung ist zur Zeit reine Spekulation, welche Anteile wirklich genutzt werden können, wird die Entwicklung zeigen.

Für die Aufforstung und die Kurzumtriebsplantagen werden vorwiegend Laubbaumarten verwendet, weil die frei werdenden landwirtschaftlichen Flächen potentiell hierfür geeignet sind. Damit könnte in der Bundesrepublik Deutschland der Laubbaumanteil wesentlich erhöht werden. Eine solche Entwicklung wäre wünschenswert.

1.2. Holzbilanzen

Der Holzeinschlag schwankt seit mehr als zehn Jahren zwischen 26 und 30 Mio. cbm ohne Rinde. Der Holzverbrauch, umgerechnet in Rohholzäquivalente (cbm) ist jedoch seit 1955 (seit es vergleichbare Statistiken gibt) von 38,6 auf 65,3 Mio. cbm Rohholzäquivalente stetig gestiegen, dabei ist der Mehrverbrauch im wesentlichen auf den hohen Konsum von Papier von 9,8 bis 33,6 Mio. cbm Rohholzäquivalente zurückzuführen (Tab. 2).

Der Teilbereich *Holz* umfaßt alle Produkte auf der Basis Holz (Schnittholz und Holzwerkstoffe) mit Ausnahme der Produkte *Papier*. Der Teilbereich *Papier* umfaßt alle Produkte auf der Basis

Tabelle 2: Verbrauch von Holz und Papier in der Bundesrepublik Deutschland in Millionen Rohholzäquivalenten (cbm)

Jahr	Holz	Papier	Gesamtverbrauch
1955	28,8	9,8	38,6
1960	30,2	15,4	45,5
1962	32,3	17,5	49,7
1964	32,9	20,0	52,9
1966	32,2	21,7	53,9
1968	28,3	23,9	52,2
1970	34,6	27,5	62,1
1972	31,9	26,6	58,5
1974	28,6	25,5	54,1
1976	28,6	26,3	54,8
1978	33,1	27,5	60,6
1980	35,6	30,1	65,8
1982	33,1	28,5	61,6
1983	33,5	30,5	64,0
1984	32,6	31,5	64,1
1985	32,0	30,6	62,6
1986	31,7	33,6	65,3

Quelle: Jährliche Holz-Bilanz-Berechnungen nach Ollmann, 1987

Zellstoff, Papier und Pappe. Dieser Teilbereich verbrauchte 1986 mit 33,6 Mio. cbm erstmals mehr Holz als der Teilbereich Holz mit nur 31,7 cbm Rohholzäquivalenten.

Die Ein- und Ausfuhrbilanzen dieser beiden Teilbereiche haben sich entsprechend entwickelt. Die Einfuhren und Ausfuhren sind stetig seit 1955 gestiegen und erreichten 1986 eine Höhe von 56,1 Mio. für die Einfuhr, davon 38,1 Mio. Papier, und 32,9 Mio. cbm Rohholzäquivalente für die Ausfuhr (Tab. 3). Daraus wird deutlich, daß die Holzwirtschaft, einschließlich des Teilbereichs Papier eine sehr bedeutende Stellung hat, wovon der Teilbereich Papier mehr und mehr die Führung übernimmt. Die hohen Einfuhren bei Papier sind vor allem auch darauf zurückzuführen, daß 2,8 Mio. t Zellstoff, davon 2,45 Mio. t Sulfatzellstoff, eingeführt werden (Grefermann, 1987). Sulfatzellstoff wird in der Bundesrepublik Deutschland nicht hergestellt, weil seine Herstellung zu Umweltproblemen führt und weil Fabrikgrößen nötig wären, die in der Bundesrepublik Deutschland nicht wirtschaftlich wären (Nimz et al., 1988). Wenn diese Einfuhrmenge an Zellstoff gänzlich durch Inlandsproduktion ersetzt werden sollte, wären ca. 14 Mio. cbm Holz nötig (Grefermann, 1987).

Holzeinschlag und Holzbilanzen zeigen, daß die Bundesrepublik Deutschland ein Holzimportland ist, dabei stehen die Produkte auf der Basis Holz wertmäßig an zweiter Stelle nach Rohöl in der Einfuhrliste. Der Importbedarf ist jedoch nicht in allen Fällen durch Holz aus Kurzumtriebsplantagen zu ersetzen. Ein solcher Ersatz wäre theoretisch nur bei Zellstoff denkbar, wenn neue Holzaußschlußverfahren eingeführt werden. Hierauf wird weiter hinten noch einzugehen sein. Der vollständige Ersatz wird deswegen nicht möglich, weil bestimmte Zellstoffqualitäten (z.B. Sulfatzellstoff aus Nadelhölzern) verlangt werden oder die Wirtschaftlichkeit nicht gegeben ist. Sowohl Ollmann (1987) als auch Grefermann (1987) beurteilen die Verbrauchsprognosen von Holz aus der Inlandsproduktion nicht günstig. Das bedeutet, daß Holz aus Kurzumtriebsplantagen in traditionellen Holzbereichen keine guten Marktchancen hat. Grefermann räumt ein, daß sich dies jedoch nach Einführung neuer Holzaußschluß-

Tabelle 3: Außenhandel der Bundesrepublik Deutschland mit Holz und Papier in Millionen Rohholzäquivalenten (cbm)

Jahr	HOLZ		PAPIER		Gesamt	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1955	9,7	0,6	4,9	1,2	14,5	1,9
1960	10,6	1,1	9,9	2,1	20,6	3,2
1962	10,6	1,1	11,7	2,5	22,3	3,6
1964	11,7	1,6	14,9	2,9	26,6	4,5
1966	10,7	1,8	16,4	3,4	27,0	5,2
1968	9,6	3,2	19,6	4,4	29,2	7,6
1970	13,0	2,7	22,6	5,7	35,6	8,5
1972	13,9	3,0	22,3	6,6	36,3	9,6
1974	10,2	8,4	24,3	9,6	34,5	17,9
1976	12,8	9,2	23,9	9,4	36,7	18,6
1978	15,5	6,8	26,8	11,1	42,3	17,9
1980	18,4	8,4	30,5	13,4	48,9	21,8
1982	15,9	8,0	29,6	15,7	45,6	23,7
1983	18,0	7,8	32,5	17,0	50,5	24,7
1984	17,2	9,0	35,0	20,0	52,2	29,0
1985	16,3	11,0	35,3	21,2	51,6	32,2
1986	17,9	10,9	38,1	22,1	56,1	32,9

Quelle: Jährliche Holz-Bilanz-Berechnungen nach Ollmann, 1987

verfahren ändern könnte. Aus der Betrachtung der Holzbilanzen kann hier der vorsichtige Schluß gezogen werden, daß Holz aus Kurzumtriebsplantagen nur unter gewissen Voraussetzungen eine Marktchance haben wird.

1.3. Energiepreise und Kohlendioxidkreislauf

Während der Ölkrise in den siebziger Jahren stieg der Preis für leichtes Heizöl in der Bundesrepublik Deutschland auf über DM 0,70 je Liter Heizöl (Verbraucherpreise) an. Inzwischen hat sich der Ölmarkt sprunghaft völlig verändert. Es ist Öl im Überfluß vorhanden, so daß der Heizölpreis zur Zeit bei ca. DM 0,35 je Liter Heizöl oder sogar darunter liegt. Es wird noch einige Jahre dauern, bis die Ölförderung der Welt ihr Maximum erreicht hat und der Einsatz fossiler Energien mengenmäßig abnimmt. Bis dahin wird die Kohlendioxidanreicherung in der Atmosphäre zu nehmen.

Dieser Prozeß der Kohlendioxidanreicherung kann nur gebremst werden, wenn im zunehmenden Maße fossile Energien durch nachwachsende Energien oder andere alternative Energien (Sonne, Wind u.a.) ersetzt werden. Der Anbau von Kurzumtriebsplantagen (und auch konventionelle Aufforstungen) können die Anreicherung der Atmosphäre mit Kohlendioxid nicht verhindern, weil die Kohlendioxid-Mengen zu groß sind, aber mindern und damit die drohende Erwärmung des Weltklimas mildern (Kopez, 1988, Vortrag in Graz). Die ökologische Bedeutung der Kurzumtriebsplantagen liegt vor allem darin, daß zuerst das Kohlendioxid aus der Luft gebunden wird (je nach Umtriebszeit mehr oder weniger lang) und erst bei der Verbrennung wieder freigesetzt wird. Der Kohlendioxidkreislauf ist damit geschlossen, deshalb ist Holz als Brennmaterial neutral im Kohlendioxidkreislauf. Fossile Energien wie Kohle und Öl dagegen nicht, sie reichern die Atmosphäre mit Kohlendioxid an, das durch natürliche Prozesse wie Auswaschung durch Regen und Ablagerung in Sedimenten der Weltmeere nicht so schnell beseitigt werden kann. Darüber hinaus gibt es noch weitere ökologische Bedeutungen (Weisgerber, 1988).

Wenn die Frage gestellt wird, warum in der Bundesrepublik Deutschland Kurzumtriebsplantagen angelegt werden, so finden sich hierfür drei Hauptgründe:

- Kurzumtriebsplantagen (1 bis 20 Jahre Umtriebszeit) können eine alternative Nutzungsform für landwirtschaftliche Flächen darstellen, weil der Landwirt früher als bei der konventionellen Aufforstung mit Umtriebszeiten von 40 - 300 Jahren, je nach Baumart, Erlöse erzielen kann. Die Zeit bis zum Verkauf der ersten Ernte kann durch Subventionen überbrückt werden.
- Holz aus Kurzumtriebsplantagen (meist mit 10 bis 20jährigem Umtrieb) kann für die Zellstoffproduktion verwendet werden, wenn neue Holzaufschlußverfahren eingesetzt werden, weil der Bedarf an Zellstoff derzeit nur durch Importe gedeckt werden kann (ca. 80 % des Zellstoffes wird importiert).
- Holz aus Kurzumtriebsplantagen kann als Brennmaterial für Heizzwecke verwendet werden. Holz wird bei einem Preis von DM 0,60 je Liter Heizöl konkurrenzfähig. Der Markt hierfür wird zunächst lokal sein, die Technik der Feuerungsanlagen muß noch verbessert werden. Wenn die Wirtschaftlichkeitsgrenze erreicht ist, ist der Markt offensichtlich unbegrenzt.

Aus diesen Gründen hat sich das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forstwirtschaft entschieden, Versuche mit Kurzumtriebsplantagen zu fördern.

2. Kurzumtriebsplantagen

Synonyme Begriffe für Kurzumtriebsplantagen sind Biomasseplantagen, Energiewälder, Flächen mit schnellwachsenden Baumarten im Kurzumtrieb, Schnellwuchsplantagen; zum Teil sind die Inhalte nicht ganz identisch (Tab. 4).

2.1. Eigenschaften von Kurzumtriebsplantagen

Eine einheitliche Definition gibt es nicht, deshalb wird der Begriff Kurzumtriebsplantage, manchmal auch als Biomasse- oder Energieplantage bezeichnet, sehr unterschiedlich verwendet. Wesentlich ist jedoch, daß die Umtriebszeit gegenüber derjenigen der konventionellen forstlichen Bewirtschaftungsformen verkürzt ist. In Tabelle 4 werden einige Eigenschaften der Kurzumtriebsplantage beschrieben, gegliedert nach der extrem kurzen Umtriebszeit (mini) von ein bis fünf Jahren, der mittleren (midi) von fünf bis zehn Jahren und der kurzen von zehn bis zwanzig Jahren. Letztere wird auch Schnellwuchsplantage (englisch: short rotation) genannt. Sie hat bereits früher die Pappelwirtschaft interessiert. Alle Angaben sind nur Anhaltswerte und können stark variieren; die begrifflichen Abgrenzungen sind demzufolge auch fließend (Kap. 2.1. bis 2.4. nach Muhs, 1986).

Umtriebszeit und Pflanzenzahl pro ha hängen eng zusammen: je kürzer die Umtriebszeit, um so mehr Pflanzen/ha. Die optimale Kombination von Umtriebszeit und Pflanzendichte ist ihrerseits wieder von Faktoren wie der artspezifischen Wachstumskurve, der Konkurrenzverträglichkeit, dem Stockausschlagvermögen (gemessen als Zahl der Aufwüchse/Stock) und der Ertragsleistung der Baumart bzw. Sorte sowie von anderen Produktionsfaktoren, z.B. Standort, Pflege, einschließlich Düngung und Produktionsziel, abhängig. Bei der Ermittlung der optimalen Pflanzenzahl/Umtriebszeit müssen also Züchtung und Produktionstechnik gemeinsame Ansätze entwickeln.

Der Stockausschlagbetrieb, soweit sich die verwendeten Baumarten hierzu eignen, soll einerseits die sonst notwendigen Wiederbegründungskosten einsparen und andererseits den Ertrag erhöhen, d.h., die maximalen Erträge sind je nach Baumart und Umtriebszeit erst bei der zweiten bis fünften Ernte zu erwarten. Danach werden die Erträge mehr oder weniger rasch abfallen.

Tabelle 4: Bewirtschaftungsform von Kurzumtriebsplantagen *

mini Umtriebszeit

- . 1 bis 5 Jahre
- . 5.000 bis 20.000 Pflanzen/ha, Stockausschlag
- . mehrere Aufwüchse pro Stock
- . Stärke der Aufwüchse variieren, nicht über 8 cm,
- . durchschn. Zuwachs 8 bis 20 t atro/ha/Jahr

midi Umtriebszeit

- . 5 bis 10 Jahre
- . 1.000 bis 8.000 Pflanzen/ha Stockausschlag
- . mehrere Aufwüchse pro Stock
- . Stärke der Aufwüchse variieren bis ca. 12 cm
- . durchschn. Zuwachs ca. 6 bis 16 t atro/ha/Jahr

Schnellwuchsplantage

- . 10 bis 20 Jahre, weniger als 4.000 Pflanzen/ha
- . im allgemeinen kein Stockausschlag, sondern Pflanzung,
- . Stammstärke ca. 12 bis 30 cm, mindestens jedoch 8 cm
- . durchschn. Zuwachs 5 bis 12 t atro/ha/Jahr.

* 1 t Trockensubstanz (atro = absolut trocken) entspricht ca. 2,4 cbm Frischholz.

Die Mindeststärke von 8 cm ist wegen der Entrindbarkeit wichtig. Zuwachs variiert stark je nach Sorte, Standortbedingungen und Pflegemaßnahmen; die angegebenen Zuwachsleistungen setzen mittlere bis günstige Bedingungen voraus.

Die Stöcke sind wahrscheinlich nach zirka drei bis zehn Ernten (entsprechend 15 bis 30 Jahre) nicht mehr vital genug, möglicherweise bereits erkrankt und sollten daher ersetzt werden.

2.2. Baumarten

Weltweit liegen die meisten Erfahrungen bisher mit Pappeln (Schwarz-, Balsampappeln und Aspen) vor. Aber auch Weiden, Erlen, Eukalyptus und viele andere sind erfolgreich untersucht worden. Wichtigstes Merkmal für die Eignung ist die extrem hohe Jugendwüchsigkeit, denn nur die Zuwachsleistung der ersten Jahre wird genutzt. In der Jugendwüchsigkeit gibt es zwischen den Arten große Unterschiede, die sich vor allem auch in der Wachstumskurve unterscheiden. So erreichen in Kurzumtriebsplantagen z.B. die Weiden in den ersten ein bis drei Jahren schon das Zuwachsmaximum, die Schwarz- und Balsampappeln etwa nach zwei bis fünf Jahren und die Aspen erst nach acht bis zwölf Jahren. Dies zeigt, daß die artspezifische Wachstumskurve wichtig für die optimale Umtriebszeit ist.

Als zweites wesentliches Merkmal ist die Art der Regeneration, nämlich die Nutzung des Stockausschlagvermögens nach jedem Umtrieb von Bedeutung (Abb. 1). Dies hat nicht nur Einfluß auf die Kosten, sondern auch auf das Produkt. Nach der Pflanzung werden meist einstämmige Bäume herangezogen, beim Stockausschlag dagegen mehrere Aufwüchse pro Stock, so daß sich die Ertragsleistung auf mehrere Aufwüchse verteilt. Damit ist die Stärke der Aufwüchse weit geringer als die der Stämme (Tab. 4).

Die Eignung der Baumarten wird natürlich von einer Reihe weiterer Faktoren, wie auch in der konventionellen Forstwirtschaft, bestimmt, z.B. von den Standortansprüchen der Baumart und den Standortfaktoren, die hier nicht näher besprochen werden. Dagegen soll auf zwei wesentliche Merkmale eingegangen werden, die anders als in der konventionellen Bewirtschaftung hier



Abb. 1: Blick in das Innere einer Kurzumtriebsplantage, der einerseits die besondere Konkurrenzsituation (hier 1,5 x 0,3 m, 2-jähriger Umtrieb) andererseits die Aufwüchse auf dem bereits zweimal beernteten Stock zeigt. Versuchsfache Haferfeld der hessischen forstlichen Versuchsanstalt

eine besondere Bedeutung haben, nämlich die Konkurrenzvertraglichkeit und die Resistenz. Daß Baumarten und auch Sorten bzw. Klone eine sehr unterschiedliche Konkurrenzvertraglichkeit aufweisen, ist bekannt. Diese wird meist erst durch einen Rückgang des Zuwachses sichtbar. In der konventionellen Bewirtschaftung kann durch eine Durchforstungsregulierung in das Bestandesgefüge und damit auch in die Konkurrenzsituation eingegriffen werden. In der Kurzumtriebsplantage sind solche Eingriffe nicht möglich. Im Gegenteil, hier soll gerade durch einen extremen Dichtstand die Flächenproduktion maximiert werden.

Wie unterschiedlich zum Beispiel Balsampappelklone auf extreme Konkurrenzsituationen reagieren können, zeigen die folgenden Beispiele (Weisgerber, 1983a, Weisgerber, 1983b). „Weser 6“ erreichte nach dem zweiten Umtrieb 18,8 t und steigerte den Zuwachs nach dem dritten Umtrieb auf 23,4 t atro/ha/Jahr, „Muhle Larsen“ konnte die mittelmäßige Leistung von ca. 13 t nach beiden Umtrieben behaupten. „Fritzi Pauly“ hingegen blieb nach dem dritten Umtrieb hinter dem Ergebnis vom zweiten Umtrieb von 12,8 t zurück, und Schwarzpappelklon „Spreewald“ war dem Konkurrenzdruck nicht gewachsen, seine Leistung verschlechterte sich von 8,9 t auf 4,5 t atro/ha/Jahr beim dritten Umtrieb. Auch die Resistenzigenschaften scheinen durch die außergewöhnliche Konkurrenzsituation nachteilig beeinflusst zu werden. Weiter kommt noch hinzu, daß beim Stockausschlag im ersten Jahr nach einer Ernte ungewöhnliche physiologische Zustände und ökologische Bedingungen herrschen, die die Anfälligkeit gegen Krankheiten und Schädlinge offenbar erhöhen kann. Beide Merkmale, Konkurrenzvertraglichkeit und Resistenz, werden also bei der Wahl der Baumart große Bedeutung haben.

2.3. Ergebnisse von Kurzumtriebsplantagen

Reiche und langjährige Erfahrungen mit verschiedenen Bewirtschaftungsformen von Kurzumtriebsplantagen sind zum Beispiel in den USA seit 1935 (Schreiner, 1980a), in Kanada (Zsuffa, 1983) und in Schweden (Sirén, 1983) gemacht worden. Aber auch andere Länder haben sich frühzeitig (Anfang der siebziger Jahre) damit beschäftigt, während in der Bundesrepublik Deutschland erst 1975 (Dimitri, 1983) damit begonnen worden ist.

Die Tabelle 5 enthält einige Zahlen über die Erträge in Abhängigkeit von Baumarten, Pflanzendichte und Umtriebszeit. Die große Variation der Zahlen kommt durch die verschiedenen Standort- und Produktionsbedingungen zustande, die sich nicht vergleichen lassen. Die Übertragung von Ergebnissen auf mitteleuropäische Verhältnisse ist damit äußerst problematisch.

Tabelle 5: Biomasse-Erträge bei Kurzumtriebsversuchen in verschiedenen Ländern

LAND	BAUMART	PFLANZEN/HA	UMTRIEBSZEIT IN JAHREN	ERTRAG IN T ATRO/HA/JAHR
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND	POPULUS	22 200	2	6 - 23
FRANKREICH	POPULUS	3 030	7	15
	EUCALYPTUS	1 250	7	13
GROßBRITANNIEN	SALIX	20 400	3	14
IRLAND	SALIX	16 700	3	3,2 - 15,2
	POPULUS	16 700	3	12,0 - 15,5
KANADA	POPULUS	35 000	2	16
	POPULUS	4 000	5	8,35
	POPULUS	1 0 M	10	5 - 7
NEUSEELAND	EUCALYPTUS	1 250 - 2 150	10	30
SCHWEDEN	SALIX	10 000 - 20 000	3	15
USA	PLATANUS OCC.	6 750	2	7,4 - 12,1 *)
	PLATANUS OCC.	6 950	2	6,2
	POPULUS	6 950	2	7,0
	SALIX	27 800	2	8,2

*) FRISCHGEWICHT

Weiter gibt es zwischen den Ländern sehr verschiedene Produktionsziele und -bedingungen sowie Verwendungsmöglichkeiten für den meist als Biomasse (hier als oberirdische Masse des Holzes und der Rinde einschließlich der Äste ohne Laub) bezeichneten Rohstoff. In Schweden wird dieser Rohstoff im wesentlichen für die Energiegewinnung verwendet werden (Pilotprojekte zur Stromerzeugung und zur Wärmeerzeugung über Hackschnitzel oder Holzstaub), da Erdöl oder Kohle als fossile Energieträger fehlen. Als Flächen kommen vor allem Hochmoore und staunasse Böden in Frage.

In Irland finden sich ähnliche Situationen; das Holz soll den Torf als Brennstoff für die Wärmekraftwerke ablösen. Die Kurzumtriebsplantagen werden auf den abgegrabenen (teils 8 bis 12 m mächtig) Moorflächen in fast steriler Umwelt angelegt. Entsprechend niedrig sind die Erträge. Darüber hinaus erfüllen die Plantagen einen sehr wichtigen Erosionsschutz. In Kanada ist dagegen die Verwendung vielseitiger. Hier wird der Rohstoff für Heizzwecke, für die Herstellung von Spanplatten und den bei uns nicht bekannten „waferboards“ (Platten, bestehend aus groben Flocken statt Spänen), für die Zellstoff- und Papierherstellung und andere Zwecke eingesetzt. Die Produktion konzentriert sich auf landwirtschaftliche Brachflächen in den Provinzen Ontario und Quebec, wo es mehr als 3 Mio. ha gibt, die in der Nähe der Industriezentren und Verbrauchermärkte am Seengebiet liegen. In der Bundesrepublik Deutschland würden sich ähnlich vielseitige Verwendungsmöglichkeiten bieten. Auch die Flächenangebote konzentrieren sich in Zukunft auf Brachflächen der Landwirtschaft. Lediglich die Standort- und Produktionsbedingungen sind sehr verschieden. Alle drei erwähnten Länder außer der Bundesrepublik Deutschland haben bereits nationale Programme zur Förderung der Kurzumtriebsplantagen.

2.4. Verbundprojekt

Im Jahre 1983 wurde ein VerbundprojekM begonnen, an dem das Forschungsinstitut für schnellwachsende Baumarten in Hann. Münden (Weisgerber als Koordinator, Dimitri), der Lehrstuhl für Bodenkunde der Forstlichen Fakultät in München (Rehfuess) und das Institut für Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Großhansdorf (Muhs) sowie die Fa. Pfeleiderer in Neumarkt beteiligt sind. Eine ca 10 ha große Fläche wurde 1983 am Abbachhof/Regensburg auf einem Ackerstandort auf ca. 350 m Hihje über NN und 1986 eine weitere 10 ha große Fläche in Canstein/Marsberg auf einem Ackerstandort auf 400 - 420 m Hihje über NN angelegt. Ein Teil der Fläche in Abbachhof ist im vorletzten Winter geerntet worden. Die Beschreibung und die Ergebnisse sind nachfolgend wiedergegeben, während in Canstein noch nicht geerntet werden konnte.

2.5. Abbachhof

Weisgerber hat hier über 80 Pappelklone geprüft, Dimitri hat an einigen Pappelklonen verschiedene Anbautechniken erprobt. und Rehfuess hat Düngungsversuche mit Pappelklonen, einem Aspenklon und Weidenklonen unternommen. Erste Ergebnisse haben Makeschin et al. (1989) veröffentlicht. Danach erreichten die Balsampappelklone (Muhle Larsen und Rap) Höhen von 7 bis 8 m, der Aspenklon „Astria“ bis 7 m und der Weidenklon (*Salix viminalis*) ca. 5 m nach fünf Vegetationsperioden (die Pappel- und Weidenklone wurden nach dem ersten Jahr zurückgeschnitten). Die Massenleistungsbetrag durchschnittlich 30 (Muhle Larsen), 28 (Rap), 27 (Astria) und 20 (*Salix vimindis*) t atro/ha in fünf Jahren. Wenn der Rückschnitt berücksichtigt wird, bezieht sich die Leistung auf vier Jahre. Der Pflanzabstand betrag hierbei 2 m x 0,30 m (Abb. 2).



Abb. 2 5jährige Hybridaspens (*Populus tremula* x *P. tremuloides*) vor der Ernte, Versuchsfläche Abbachhof. Teilfläche für bodenkundliche Untersuchungen (Makeschin et al., 1989)

Die von der Bodengute her schlechtere Teilfläche war für einen Versuch mit Aspen (*Populus tremula*, *Populus tremuloides* und deren Hybriden) vorbehalten. Der Abstand beträgt 2 m x 0,60 m (andere Teilflächen mit Abständen 2 m x 0,90 m und 2 m x 1,20 m sind noch nicht geerntet worden). Obwohl Aspen aufgrund ihrer später einsetzenden maximalen Wuchsleistung im Verhältnis zu Pappeln sich für Anbauten mit längeren Umtriebszeiten (10 - 15 Jahre) eignen, wurde nach 5 Jahren geerntet (Abb. 3), um Vergleiche anstellen zu können. Die Erträge sind in der Tabelle 6 dargestellt.



Abb 3 Versuchsmäßige Beerntung der 5jährigen Bäume im 0,3 x 2,0 m Abstand, erster Umtrieb, Versuchsfläche Abbachhof

Tabelle 6: Durchschnittliche jährliche Trockensubstanzproduktion (atro) pro ha im 0,6 m x 2,0 m-Verband in vier Jahren seit dem Rückschnitt

Sorte	Artien	Trockensubstanz atro t	\bar{x}
1	<i>Populus tremula</i> (P.t.)	1,5	} 1,5
2	<i>Populus tremula</i>	1,6	
3	<i>Populus tremula</i>	1,2	
4	<i>Populus tremuloides</i> (P.t.s.)	3,6	} 3,6
5	P.t.s. x P.t.	3,3	
6	P.t. x P.t.s.	4,6	} 4,9
7	P.t. x P.t.s.	6,9	
8	p.t. x P.t.s.	4,8	

Da nach dem ersten Jahr zurückgeschnitten wurde und im zweiten Jahr der Zuwachs nur gering war, ist der Zuwachs in den letzten drei Jahren mit durchschnittlichen Raten von ca. 6 bis 9 t atro bei einigen Hybrid-Vollgeschwistefamilien erreicht.

Die Erträge sind insgesamt unbefriedigend, weil die Startschwierigkeiten offensichtlich zu geringen anfänglichen Leistungen geführt haben. Im Jahr der Pflanzung herrschten extreme Wetterbedingungen, so daß erst sehr spät gepflanzt werden konnte. Nach dem ersten Jahr wurde zurückgeschnitten und nachgepflanzt, so daß der gesamte Ertrag sich aus vier Jahreszuwächsen zusammensetzt. Die reine europäische Aspe ist dabei mit 15 t Trockenmasse pro ha und Jahr am schlechtesten, die Hybriden dagegen haben im Durchschnitt mehr als die dreifache Leistung. Dies kann als Zuchtungsfortschritt gewertet werden.

3. Züchtung

Wenn die Züchtung für Kurzumtriebsplantagen geeignete Sorten und Klone selektieren und züchten will, muß sie sich zunächst über die Ziele im klaren sein. Aus dem vorher Genannten wird schon deutlich, daß die Besonderheiten der neuen Bewirtschaftungsform auch die Ziele entscheidend mit beeinflussen, die zum Teil erheblich von der herkömmlichen Zielsetzung abweichen können.

3.1. Züchtungsziele

In Tabelle 7 ist eine Gegenüberstellung der wesentlichen Ziele bei konventioneller Forstwirtschaft und Kurzumtrieb wiedergegeben (Muhs, 1983). Im ersten Schritt kann der Züchter geeignete Sorten und Klone aus dem vorhandenen Angebot schnell, d.h. innerhalb von zehn Jahren, selektieren. Parallel dazu wird jedoch eine Züchtung einsetzen müssen, um die Zahl und damit Vielfalt der zum Anbau empfohlenen Sorten und Klone aus Gründen der Betriebssicherheit zu erhöhen und natürlich die züchterischen Möglichkeiten zur Ertrags- und Resistenzverbesserung zu nutzen. Dies wird zunächst mit konventionellen Züchtungsmethoden wie Kreuzungzüchtung und Resistenzzüchtung geschehen. Später, wenn neue Züchtungsmethoden mit Hilfe der Zell- und Gewebekultur entwickelt sein werden, wird ihr Einsatz für Kurzumtriebsplantagen ein lohnendes Anwendungsgebiet sein.

Tabelle 7: Vergleich einiger Züchtungsziele

Konventionelle Forstwirtschaft	Kurzumtrieb
<u>Ertrag oder Massenleistung</u> auf Baumalter bezogen: nur Derbholz Wüchsigkeit bis ins Alter	Summe mehrerer Umtriebszeiten: gesamte oberirdische Biomasse extreme Jugendwüchsigkeit
<u>Regeneration:</u> Über Samen möglich Stockausschlag nicht erwünscht Stock kann verfallen	über Samen nicht vorgesehen Stockausschlag wichtig (evtl. auch Wurzelbrut) Stock soll mehrere Umtriebe überdauern
<u>Konkurrenz</u> erst nach Kronenschluß bedeutend durch Durchforstung reguliert Wüchsigkeit vor Konkurrenzverträglichkeit	sehr früh einsetzend keine Regulation Konkurrenzverträglichkeit wichtig
<u>Anpassung</u> an Wald- u.a. geeignete Böden individuelle waldbauliche Behandlung (z.B. Entfernen kranker Bäume, Ästung)	an forstl. und landwirtsch. Problemböden maschinelle Massen-Bewirtschaftung (z.B. bei Ernte, Beschädigung der Wurzelstöcke)
<u>Resistenz</u> wichtig für ganzes Baumalter Stockbeschädigung selten	wichtig für ganzes Stockalter mit jungen Aufwüchsen und und extremem Dichtstand häufige Stockbeschädigungen mit nachfolgender Fäulnis
<u>Formeigenschaften:</u> Stammform wichtig Feinästigkeit erwünscht	Stammform unwichtig Starkästigkeit wird toleriert
<u>Holzeigenschaften:</u> Dichte, Faserlänge wichtig Rindenanteil gering	Bewertung noch ungewiß (je nach Verwendung) Rindenanteil hoch, aber nicht erwünscht

Welche Aussichten für die Züchtung bestehen, läßt sich nur schwer einschätzen. Mit konventionellen Züchtungsmethoden werden 50 % Ertragssteigerung für möglich gehalten und mit neuen Züchtungsmethoden weitere 50 % gegenüber dem heutigen Züchtungsmaterial (Muhs, 1984). Die Resistenzzüchtung wird uns jedoch vor schwierige Aufgaben stellen.

3.2. Leistungssteigerung durch Züchtung

Als besonders gelungenes Beispiel für Leistungssteigerung durch Züchtung soll hier die Züchtungsarbeit des Kollegen V. Steenackers in Belgien kurz vorgestellt werden. In der Tabelle 8 sind einige Pappelklone nach drei Gruppen zusammengestellt:

- *Populus euramericana* sind Schwarzpappelhybriden zwischen der europäischen Schwarzpappel und der nordamerikanischen *Populus deltoides*. Hierzu gehört der Klon Robusta, der weit verbreitet ist und im Vergleich als Standard verwendet wird.
- *Populus interamericana* sind intersektionelle Pappelhybriden zwischen *Populus trichocarpa* und *Populus deltoides*.
- *Populus trichocarpa* ist eine reine Balsampappel.

Tabelle 8: Leistungsmerkmale 15jähriger Pappelklone (aus Steenackers, 1987)

	Stamm- Umfang (cm)	Höhe (m)	Volumen (m ³)	(% Rob.)
<i>P. euramericana</i>				
Robusta	106	23,3	0,78	100
Primo	131	23,4	1,03	133
Ghoy	157	24,9	1,38	177
<i>P. interamericana</i>				
Unal	160	30,7	1,83	235
Beauprè	159	29,0	1,97	253
Hunnegam	156	29,6	1,73	222
<i>P. trichocarpa</i>				
Fritzi Pauley	135	28,9	1,38	178

Die Zuwachsleistungen sind bei optimalen Standortbedingungen und konventioneller Bewirtschaftung beachtlich. Nach 15 Jahren werden Brusthöhendurchmesser von 33 bis 51 cm und Höhen von 23,3 bis 30,7 m gemessen. Beim Vergleich der Klone, der beim Volumen pro Stamm durch die prozentuale Mehrleistung gegenüber dem Standardklon Robusta (% Rob.) angegeben ist, wird der Züchtungsfortschritt deutlich. Die Gruppe der *Populus interamericana*-Klone ist zweifellos die beste mit den Klonen Unal und Beauprè; letzterer leistet das 2,5fache von Klon Robusta (Abb. 4 u. 5).

Wenn danach gefragt wird, mit welchen Leistungen beim Anbau (konventionell oder im Kurzumtrieb) von schnellwachsenden Baumarten wie die Pappeln gerechnet werden kann, so fällt die Antwort schwer. Die Leistung ist von vielen Faktoren abhängig, wie dem Klon (genetische Konstitution, Wüchsigkeit, Resistenz, Angepaßtheit, Konkurrenzverträglichkeit), dem Standort (Boden und Klima), der Bewirtschaftung (Planzenabstand, Umtriebszeit, Düngung und Pflege). Die Faktoren stehen darüber hinaus in Wechselbeziehungen zueinander, so daß eine Leistungsdifferenz von einer wenig günstigen bis zur günstigsten Kombination im Verhältnis 1 : 4 möglich ist. Deshalb wird hier ein Durchschnittswert von 10 t atro/ ha/Jahr angenommen, der durch ge-



Abb 4 Beeindruckende Wuchsleistung neunjähriger Pappelklone (Neuzüchtungen) in Belgien, die Fichten sind gleichaltig

eignete Bewirtschaftung mit guten Klonen im Durchschnittalter in Frage kommenden Standorte für möglich gehalten wird (Muhs, 1984). Aus ökonomischen Gründen kann sich darüber hinaus die Bewirtschaftung ändern, wenn z.B. die Kostenersparnis größer ist als der Minderertrag bei Verzicht auf Leistungsmaximierung oder wenn der Markt bestimmte Dimensionen oder Qualitäten verlangt.

3.3. Vegetative Vermehrung

In der Forstpflanzenzüchtung wird die vegetative (nicht geschlechtliche) Vermehrung über Stecklinge oder über Gewebekultur (mikrovegetative Vermehrung) durchgeführt, um Züchtungserfolge direkt in die Praxis umsetzen zu können. Dieser Schritt wird in der Züchtung als Verklonung bezeichnet. Als Klon bezeichnet man die selektierte Ausgangspflanze (Ortet) und alle von dieser über vegetative Vermehrung abstammenden Pflanzen (Ramet). Alle Ramets sind genetisch gleich (von Ausnahmen abgesehen) und gleichen in Leistung und allen anderen Eigenschaften der Ausgangspflanze. Die Verklonung bietet dem Züchter die Möglichkeit, eine Massenvermehrung einer Ausgangspflanze in kurzer Zeit durchzuführen, insbesondere, wenn die mikrovegetative Vermehrung möglich ist (Abb. 6).

4. Holzeigenschaften

In der Züchtung haben die äußeren Qualitätsmerkmale, wie Geradschäftigkeit, Feinästigkeit, waagerechter Astwinkel, Vermeidung von schlechten Stammformen und Zwieselbildung, häufig mehr Beachtung gefunden als die inneren Qualitätsmerkmale bzw. Holzeigenschaften. Letztere sind jedoch für die Verwendung des Holzes in der Zellstoffindustrie von Bedeutung. Deshalb soll hier darauf eingegangen werden.



Abb 5 Gezielene Züchtungsarbeit: links als Standard der Euramerikana-Klon Robusta, rechts der Interamerikana-Klon Unal, Neuzüchtung von Steenackers (1987) mit einem 2,4fachen Stammvolumen. Die Stämme sind neunjährig, die Streichholzheftchen geben einen Größenvergleich

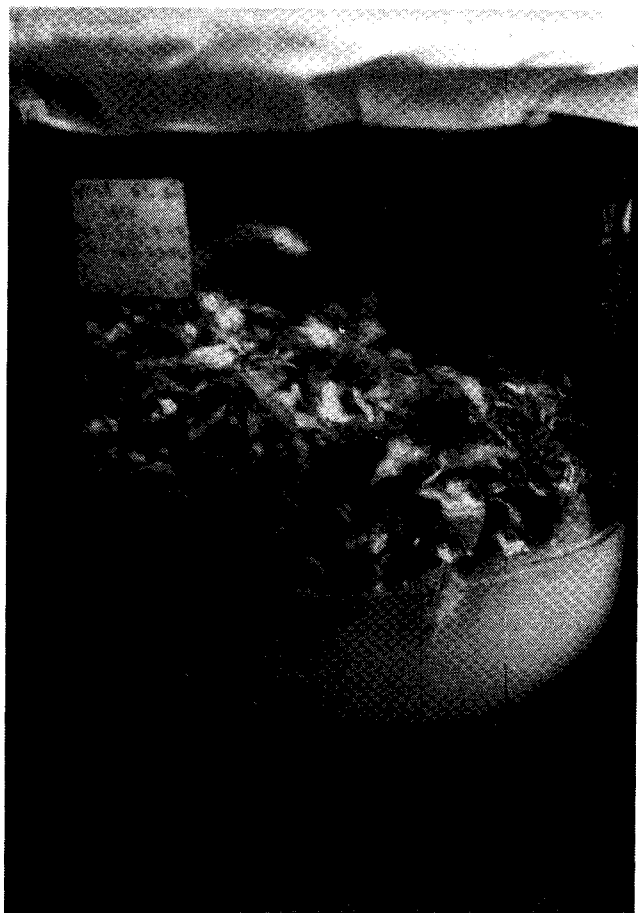


Abb. 6: Vegetative Vermehrung durch Gewebekultur bei Aspe, die sich durch Steckhölzer nicht vermehren läßt. Besonders die mikrovegetative Vermehrung erlaubt die Massenvermehrung in kurzer Zeit und die Maximierung des Züchtungserfolgs. Ruhende Knospen werden auf Agarmedium mit den nötigen Nährstoffen und Hormonen gesetzt und zur multiplen Schößlingsbildung angeregt. Die kleinen Schößlinge werden dann geschnitten und auf ein Torf-Perlite-Substrat gesteckt, wo sie sich bewurzeln und zu Pflänzchen heranwachsen (nach Muhs und Ahuja, 1984)

4.1. Faserlänge und Dichte

Pappelholz hat eine durchschnittliche Faserlänge von 1 mm mit einer Streubreite von 0,4 bis 1,5 mm (Nadelhölzer bis 4 mm und Buche weniger als 1 mm). Die Frage, wie diese große Streubreite zustande kommt, kann durch verschiedene Untersuchungen beantwortet werden. Dimitri (1988) untersuchte die Verteilung der Faserlängen innerhalb eines Stammes und fand, daß in jungen Jahren (in den Jahrringen um das Mark) kurze Fasern (0,6 bis 0,7 mm) und in späteren Jahren zunehmend längere Fasern gebildet werden (1,0 bis 1,4 mm bei 15jährigen Bäumen). Dagegen hat die Höhe der Probenentnahme am Stamm (ca. 1,3, 5 u. 10 m) keinen Einfluß auf die Faserlänge. Weiter wurde gefunden, daß schnellwachsende Klone längere Fasern bilden als langsam wachsende Klone (Abb. 7). Die Schlußfolgerung für die Züchtung ist, daß durch Züchtung und Selektion von Klonen mit langen Fasern diese Holzeigenschaft möglicherweise verbessert werden kann und daß durch Verlängerung der Umtriebszeit die Faserlänge im Mittel ebenfalls günstig beeinflusst werden kann.

Melchior et al. (1987) untersuchten neben anderen Holzeigenschaften auch die Darrdichte und Faserlänge an 30jährigen Bäumen der Hybridaspensfamilie 'Holsatia' auf zwei verschiedenen Standorten (Seedorf/Schleswig Holstein und Illertissen/Bayern). Sie fanden für die Sorte Holsatia eine relativ hohe Darrdichte von 0,46 g/cm und für die Faserlänge Mittelwerte von 0,95

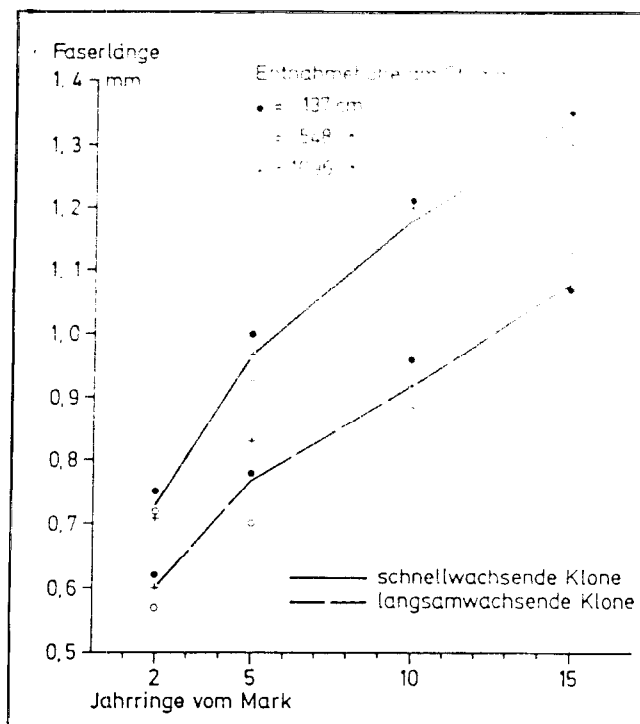


Abb. 7: Faserlänge schnell- bzw. langsamwachsender Pappelklone in Abhängigkeit von der Entnahmehöhe und Entfernung der Proben vom Mark (aus Dimitri, 1988; mit freundlicher Genehmigung des Verfassers)

bzw. 0,99 mm, wobei der Variationskoeffizient (CV) für die Faserlänge sehr hoch ist (Tab. 9). Der Test 1 ergab, daß zwischen den Standorten keine nennenswerten Unterschiede existieren. Der Test 2 zeigt an, daß zwischen Bäumen des gleichen Standortes jedoch signifikante Unterschiede bestehen. Dieser Test konnte für die Faserlänge wegen der verwendeten Mischproben nicht durchgeführt werden.

Tabelle 9: Vergleich verschiedener Holzeigenschaften an 30jährigen Hybridaspens der Sorte „Holsatia“ von zwei Versuchsorten (nach Melchior et al., 1987)

Merkmal	Illertissen (As 2)		Seedorf (As 3)		Test	
	Mittel	CV	Mittel	CV	(1)	(2)
Darrdichte (g/cm³)	0,46	8	0,46	5	n.s.	++
Faserlänge (mm)	0,95	22	0,99	21	n.s.	—
Statistische Längsdruckfestigkeit	303	11	325	6	n.s.	++
Statistische Biegefestigkeit	569	11	535	11	n.s.	++
Statistische Längszugfestigkeit	952	17	970	14	n.s.	++
Dynamische Schlagzähigkeit	6,37	20	6,39	20	n.s.	++

Weitere Untersuchungen von Sachsse (1979) und Mohrdiek (1979) belegen, daß u.a. auch bei den Merkmalen Darrdichte (von 0,333 bis 0,467 g/cm³ und mittlere Faserlänge (von 0,83 bis 1,15 mm) Unterschiede zwischen Klonen der Schwarz- und Balsampappel sowie der Hybridarten von Populus tremula x Populus grandidentata bestehen (Tab. 10). Ein Züchtungsprogramm zur Verbesserung dieser beiden Holzeigenschaften scheint damit möglicherweise erfolgversprechend.

**Tabelle 10: Vergleich der Holzeigenschaften verschiedener Pappelklo-
ne (nach Sachsse, 1979) und Nachkommenschaften (nach
Mohrdek, 1979)**

Klon Sorte	Alter (Jahre)	Jahrring- breite (mm)	Faserlänge (mm)	Darrdichte (g/cm ³)
Harff	16	8,8	0,83	0,354
Oxford	22	7,9	1,01	0,415
Rochester	16	8,1	0,94	0,385
Androscooggin	22	8,8	1,15	0,395
Muhle Larsen	15	11,5	1,00	0,333
Fritzi Pauley	9	19,4	0,95	0,324
63/53 (P. tremula x P. grandidentata)			1,02	0,467
180/59 (P. tremula x P. grandidentata)			1,05	0,419

4.2. Ligningehalt und Zellstoffeigenschaften

Es ist bekannt, daß Pappeln und auch andere Laubbaumarten einen geringeren Ligningehalt als Nadelbaumarten (ca. 30 %) haben. Patt et al. (1989) haben Probestämme der gleichen Hybridaspensorte (Groß Dubrau 1 x Turresson 141) (*Populus tremula* x *Populus tremuloides*) von fünf verschiedenen Standorten mit unterschiedlich alten Bäumen (5, 11 u. 26 Jahre) untersucht. Der Rindenanteil variierte von 14 bis 24 %, je nach Alter, der Gehalt an Klasonlignin von 17,7 bis 22,7 %. Damit liegt der Ligningehalt erheblich unter dem von Nadelholzern.

Der Aufschluß nach dem von Patt entwickelten ASAM-Verfahren ergab Werte für den erhaltenen Zellstoff, wie in der Tabelle 11 angegeben. Es sind jeweils der niedrigste und der höchste Wert von 12 Proben aufgeführt (verändert nach Patt et al. 1989). Zum Vergleich haben Patt et al. (1979) Durchschnittswerte von Zellstoff aus Pappelholz nach dem ASAM- bzw. Sulfiterverfahren angegeben. Dabei zeigt sich, daß die Ausbeute hoch und die Restligningehalte gering sind. Insgesamt wird der Pappelzellstoff besser beurteilt als der Buchenzellstoff. Wenn Pappelholz nach dem ASAM-Verfahren aufgeschlossen wird, ergeben sich aufgrund der guten Eigenschaften viele Verwendungszwecke.

**Tabelle 11: Eigenschaften des Holzes und des Zellstoffes von Aspen
und Pappeln (nach Patt et al., 1989)**

	ASAM	ASAM	Sulfit
Rindenanteil (Gew.%)	14 - 24		
Klasonlignin (%)	17,7 - 22,7		
Gesamtausbeute (%)	54 - 51	50	54
Zellstoff (%)	52 - 53	55	53
Kappazahl	9 - 17	17	18
Weißgrad (% ISO)	52 - 54	62	63
Reißlänge (km)	7 - 11,3	11	9
Durchreißfestigkeit (cN)	43 - 92	70	45

5. Verwendung und Wirtschaftlichkeit

Das Holz schnellwachsender Baumarten findet zur Zeit keine großen Marktchancen. Es wird jedoch eine Wende geben können, wenn die neuen Zellstoffaufschlußverfahren ASAM nach Patt und Acetosolv nach Nimz (Nimz et al., 1988) sich in der Zellstoffherstellung durchgesetzt haben. Pappelholz ist nach

beiden Verfahren aufschließbar und ergibt gute Zellstoffqualitäten. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, die Pappel (und möglicherweise auch andere schnellwachsende Baumarten wie Aspen und Weiden) neben Fichte und Buche als weitere Rohstoffressource aufzubauen. Wenn folgende einfache Hochrechnung vorgenommen wird, kann die Bedeutung dieser Rohstoffressource deutlich werden. Auf der oben erwähnten Fläche von 500 000 bis 750 000 ha (= ein Viertel der aus der Produktion herauszunehmenden landwirtschaftlichen Fläche) können bei angenommenen 10 t atro/ha/Jahr rund 5 bis 7,5 Mio. t atro/Jahr erzeugt werden. Dieses Potential sollte nicht ungenutzt bleiben, zumal Alternativen für die Produktion anderer Rohstoffe auf den erwähnten Flächen bis jetzt nicht existieren.

Die Wirtschaftlichkeit sowohl bei der Produktion und Verwendung muß eingehend untersucht werden. Hierbei ist besonders wichtig, daß die EG ihre Landwirtschaftspolitik ändert, damit defizitäre Produkte wie Zellstoff gegenüber Überschußprodukten der Landwirtschaft ihre Marktchancen nutzen können. Marktchancen werden durchaus gesehen. Darüber hinaus müssen noch einige weitere Probleme (rechtliche Fragen der Nutzungsänderung der landwirtschaftlichen Fläche, fehlende Akzeptanz seitens der Bauern, Überzeugung der Naturschützer vom Wert der schnellwachsenden Baumarten u.a.) gelöst werden, die nicht unlösbar zu sein scheinen.

Konklusion und Ausblick

Erstmals in der neuen Geschichte Mitteleuropas seit es eine dichte, landverbrauchende Besiedlung gibt, bietet sich die Möglichkeit, intensiv genutzte Landflächen, wie es landwirtschaftliche Flächen sind, in weniger intensiv genutzte oder sogar ungenutzte Naturflächen zurückzuführen, weil zur Zeit 15 bis 20 % der landwirtschaftlichen Flächen nicht mehr für die Nahrungsmittelproduktion benötigt werden. Diese Möglichkeit wurde dadurch geschaffen, daß die Nahrungsmittelproduktion bis zur Überproduktion gesteigert werden konnte. Die Gründe hierfür liegen vor allem in der Züchtung von Hochleistungssorten, in der Verbesserung der Anbautechnik und in der flächenunabhängigen Energieversorgung der Landwirte (keine Zugpferde, kein Brennholz).

Für die Verwendung bzw. Nutzung der aus der Nahrungsmittelproduktion auszugliedernden Flächen bieten sich nach der Überführung in Natur- und Aufforstungsflächen, die aus ökologischen und ethischen Gründen Vorrang haben sollten, unter anderem auch die Nutzung zur Biomasseerzeugung mit schnellwachsenden Baumarten an. Rechnerisch wird die potentiell verfügbare Fläche auf 500 000 bis 750 000 ha geschätzt. Bei einer angenommenen und durch erste Versuche bestätigten Produktionsrate von 10 t atro/ha Jahr könnte ein Lignocellulose-Rohstoffpotential von 5 bis 7,5 Mio. t atro/ Jahr erzeugt werden. Diese Rohstoffquelle stünde zu den bereits vorhandenen zusätzlich zur Verfügung. Durch Züchtung kann dieses Rohstoffpotential noch erhöht werden.

Die Verwendungsmöglichkeit dieses Rohstoffes ist vielfältig. Als wichtigste Nutzungsformen wären zu nennen:

- Nutzung als Energieträger: dadurch könnten fossile Energien geschont und die Anreicherung der Atmosphäre mit Kohlendioxid vermindert werden, und
- Verwendung zur Zellstoffherstellung, die durch die neuen Zellstoffaufschlußverfahren (ASAM und Acetosolv) ermöglicht werden.

Die Politiker sind aufgerufen, diesen Möglichkeiten Rechnung zu tragen und eine für Gesellschaft, Volkswirtschaft und Natur förderliche Entwicklung einzuleiten.

Dankagung

Forschungsprojekte zur Züchtung schnellwachsender Baumarten für den Kurzumtrieb werden von den Bundesministerien für Forschung und Technologie sowie für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn, und der Europäischen Gemeinschaft gefördert.

Literatur

- 1) Dambroth, M.: Beta-Rüben - ein nachwachsender Rohstoff für die Ethanol- und Chemiegrundstoff-Gewinnung. Zuckerindustrie, 107, Nr. 2 (1982)
- 2) Dimitri, L.: Waldbauliche, produktionstechnische Aspekte beim Anbau schnellwachsender Baumarten im Kurzumtrieb. In: Bereitstellung und Verwertung von Lignocellulosen, KFA, Jülich, 177-181 (1983)
- 3) Dimitri, L.: Bewirtschaftung schnellwachsender Baumarten. In: Schriften des Forschungsinstitutes für schnellwachsende Baumarten, Hann.-Münden, Band 4, S. 72 (1988)
- 4) Greferman, K.: Situation und Entwicklungstendenzen unter Berücksichtigung der Wettbewerbschancen in der Papierwirtschaft. In: Expertenkolloquium - Holz als nachwachsender Rohstoff. Dachverband wissenschaftlicher Gesellschaften der Agrarforschung. Bonn-Röttgen, 1.-2. Oktober 1987, 15-31
- 5) Makeschin, F., Rehfuess, K.E., Rüsck, J., Schörry, R.: Anbau von Pappeln und Weiden im Kurzumtrieb auf ehemaligem Acker: standörtliche Voraussetzungen, Nährstoffversorgung, Wuchtleistung und bodenökologische Auswirkungen. Forstw. Cbl. 108, 125-143 (1989)
- 6) Melchior, G.H., Krusche, D., Sachsse, H.: Wachstum, holztechnologische Eigenschaften und züchterische Aspekte der Hybridaspensfamilien „Holsatia“. Die Holzzucht 41, 3/4 (1987)
- 7) Mohrdiek, O.: Zur Holzdichte und Faserlänge bei Populus-Leuce-Arten. Die Holzzucht 33, 3/4, S. 23-26 (1979)
- 8) Muhs, H.-J.: Züchterische Maßnahmen zur Steigerung und Sicherung der Produktion. In: Bereitstellung und Verwertung von Lignocellulosen. KFA Jülich, 159-163 (1983)
- 9) Muhs, H.-J.: Schnellwachsende Baumarten im Kurzumtrieb: Produktion, züchterische, ökologische, forst- und agrarpolitische Aspekte. Forstarchiv, 55, 171-174 (1984)
- 10) Muhs, H.-J.: Kurzumtriebsplantagen. AFZ 51/52, 1313-1316 (1986)
- 11) Muhs, H.-J., Ahuja, M.R.: Biomasseproduktion in forstlichen Plantagen, Entwicklung einer Mikrovegetativvermehrungsmethode für Aspen. In: Bereitstellung und Verwertung von Lignocellulosen - Entwicklungsstand und Perspektiven. Projektleitung Rohstoffforschung, Kernforschungsanlage Jülich, 91-100 (1984)
- 12) Nimz, H.H., Berg, A., Granzow, C., Carsten, R.: Lignin und Hemicellulosen nach dem Acetosolv-Verfahren. Holz-Zentralblatt 114, 1360-1361 (1988)
- 13) Ollmann, H.: Situation und Entwicklungstendenzen unter Berücksichtigung der Wettbewerbschancen in der Holzwirtschaft. In: Expertenkolloquium - Holz als nachwachsender Rohstoff. Dachverband wissenschaftlicher Gesellschaften der Agrarforschung. Bonn-Röttgen, 1.-2. Oktober 1987, 1-14
- 14) Patt, R., Kordsachia, O., Mix, N.: Über die Eignung von Pappelholz zur Zellstoffherstellung nach dem ASAM-Verfahren. Holz-Zentralblatt 115, Nr. 4 (1989)
- 15) Sachsse, H.: Holzeigenschaften wichtiger Balsampappeln und Balsamhybriden. Holz-Zentralblatt 105, S. 1517-1518 (1979)
- 16) Schreiner, E.J.: Mini-rotation Forestry USDA For. Serv. Res. Paper NE-174, 32 pp (1970a)
- 17) Sirén, G.: Energy plantation schemes in Sweden. In: Energy from Biomass. 2nd E.C. Conference Berlin, F.R.G., 1982, 376-385 (1983)
- 18) Steenackers, V.: Activity Report - Recent Advances. In: Activity Report of the Belgian National Polar Commission to the 18th Session of the International Poplar Commission, Period 1984-1987, China 1988, 63-75 (1987)
- 19) Weisgerber, H.: Forstpflanzenzüchtung mit Waldbäumen in Hessen. Mitt. der Hess. Landesforstverwaltung, Bd. 19, 104 Seiten, Sauerländer's Verlag, Frankfurt/M. (1983a)
- 20) Weisgerber, H.: Züchterische Maßnahmen zur Steigerung und Sicherung der Produktion. In: Bereitstellung und Verwertung von Lignocellulosen, KFA, Jülich, 169-174 (1983b)
- 21) Weisgerber, H.: Neue Anbauformen mit schnellwachsenden Baumarten in kurzen Umtriebszeiten auf landwirtschaftlichen Flächen (1), (2), Holz-Zentralblatt, Nr. 20, S. 285, 290, 291 u. Nr. 24, S. 346 (1988a,b)
- 22) Zsuffa, L.: Aspects of Short-rotation Forest Farming in Canada. KFA, Jülich, 101-126 (1983)

The Development of Improved Eucalyptus Trees for the Production of Dissolving Pulp

B.P. Thomas, Technical Manager, Sappi Saiccor Ltd., Umkomaas (SA)

Wood is one of the most important renewable resources in the world today and demand is growing almost exponentially. It represents the chief raw material for the production of cellulose materials but serious competition with other end users requires that the cellulose producer communicates now with the tree breeder to state his particular requirement for the ideal tree. The highly adaptable Eucalyptus genus, already important in the pulping industry today, is likely to yield the super trees of tomorrow.

Spectacular gains in yield and wood properties have already been made by the conventional techniques of cross-breeding, selection and vegetative propagation amongst certain eucalyptus species allied with improved silvicultural practices.

Some of the results achieved and methods employed are presented. Current research into more sophisticated techniques of gene manipulation and transfer and vegetative reproduction offer exciting possibilities for even greater gains in the future.

Some of the key wood properties for dissolving pulp manufacture and how they might be realistically tailored using such techniques are discussed.

Holz ist heute eine der wichtigsten erneuerbaren Rohstoffquellen der Erde, und der Bedarf danach wächst beinahe exponentiell. Holz ist der Hauptrohstoffträger für die Erzeugung von Cellulose. Der harte Wettstreit mit anderen Endverbrauchern macht es aber erforderlich, daß der Cellulose-Produzent mit dem Baumzüchter eine enge Zusammenarbeit eingeht, um die besonderen Anforderungen für einen idealen Baum festzulegen. Der sehr anpassungsfähige Eukalyptus genus, der heute schon wichtig in der Celluloseindustrie ist, wird morgen vielleicht schlechthin die Super-Baumart darstellen.

Erkennbare Vorteile der Ausbeute und der Holzeigenschaften sind schon durch konventionelle Techniken der Kreuzung, der Selektion und der vegetativen Vermehrung unter gewissen Eukalyptus-Spezien erzielt worden, verbunden mit verbesserten Waldentwicklungen. Einige der erreichten Resultate und der angewandten Methoden werden vorgestellt.

Die gegenwärtige Forschung auf dem Gebiete der hochentwickelten Technik der Gen-Manipulation und -Übertragung sowie die vegetative Reproduktion bieten sensationelle Möglichkeiten von effizienteren Erfolgen in der Zukunft.

Einige der wesentlichen Holzeigenschaften für die Herstellung von Faserzellstoff und wie sie realistisch durch solche Techniken „maßgeschneidert“ werden können, werden besprochen.

Introduction

Trees are the most important source of cellulose in the world today and of all types the genus Eucalyptus is proving to be the star of the moment and promises to be the superstar of the future. Consisting of over 500 species and countless varieties within species examples can be found in almost any climate, any soil type, coldest areas excepted. The range of properties is astounding. Specific gravity for instance varies from 0,3 to 1,0, cellulose content from 36 % to 62 % . The two factors that make all this diversity particularly valuable however, is the ease of cross pollination between species and the fact that eucalyptus is easily propagated vegetatively. As a result of this the range of possible hybrids and combination of properties is enormous and the most suitable hybrids can be propagated with all properties intact.

The production of timber for dissolving pulp is inextricably bound to that of supplying the needs of other end uses notably paper. The same forests usually supply the raw material for both. Luckily most of the properties being sought by the papermaker are compatible with the needs of the dissolving pulp industry. There are however certain properties such as hemicellulose and lignin content, the requirements for dissolving pulp of which are quite different or require more emphasis than for paper.

Of the total pulpwood required dissolving end uses consume only approximately 5 % or 15 million tons/annum (air dry). We need to be certain that our specific needs do not become forgotten in the many breeding programmes under way in the world today largely to develop trees suitable for the papermaker and sawmiller. Happily the development work being done in South Africa now includes catering for the needs of the dissolving pulp industry. What are those needs and how will they be filled?

Tree Properties

These may be conveniently divided into those affecting the economics of forestry and pulp making and those affecting pulp quality.

Economic factors:

- Grow rate
- Density
- Lignin content
- Disease and insect resistance
- Adaptability to soil type
- Tree shape
- Bark content

The property highest on the priority list of all timber users is that of *growth rate*, quite simply to ensure that burgeoning consumer demand can be met in the future. This is such an important factor that it requires singular attention and is the prime objective of practically all current breeding programmes².

Figure 1 illustrates very clearly that demand is growing exponentially and that the need for pulp, paper and allied products will grow 2 - 3 times faster than for other end uses, fuelwood excepted which consumes half of all cut wood. The acceleration in the scramble for timber is not expected to slacken until ca. 2060 when it is anticipated that the world population will stabilise.

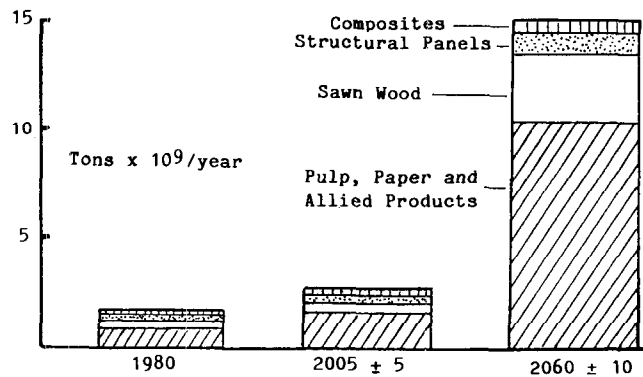


Fig. 1: Demand for timber

To keep pace with this we need to be thinking of doubling forestry yield by the turn of the century and of quadrupling by 2060, assuming a doubling of planted area in that time. Improved silvicultural techniques and expanding the growing area are playing and will continue to play important roles but growing trees faster is absolutely crucial to meeting future demand. Conifers in cold northern climes take 60 - 80 years to reach maturity. Loblolly pine in S. Eastern U.S.A. is cropped at approximately 25 years. Eucalyptus in tropical areas 5 years ago had a typical growth of 10 years. Today there are commercial plantations with cycles of 5 years.

The growth rate of some of the latest varieties is a phenomenal 2 cm/day i.e. 20 metres high in less than 3 years, with better yet to come!

Figure 2 illustrates the superiority of Eucalyptus in yield per unit area compared with the other tree types mentioned.

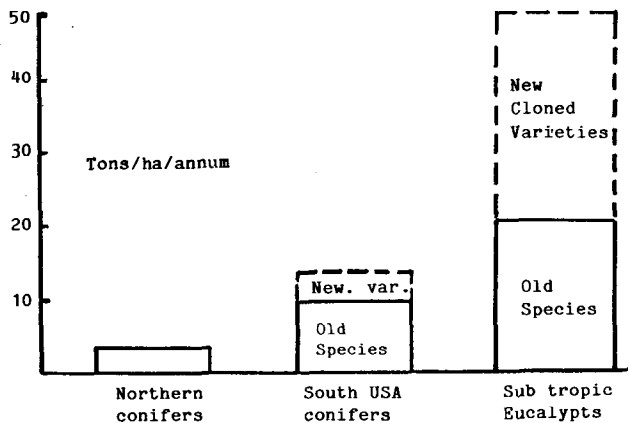


Fig. 2: Forest yields

It is obvious that Eucalyptus will play a major role in satisfying future demand and development programmes are in place around the world notably in Brazil, South Africa, France (to produce a cold resistant variety for Europa), Venezuela and probably Australia, Spain and Portugal. The tropics or sub tropics are the regions where most success can be anticipated as shown by the spectacular achievements at Aracruz in Brazil. Usage of Eucalyptus for pulp making was less than 1 million tons in 1970. Today it exceeds 6 million tons and demand is growing rapidly at 5 % per annum.

Wood density

has been identified as one of the main hereditary characteristics. It obviously influences forest yield but care has to be taken that pulp yield (i.e. cellulose content) is also enhanced as density increases and that chip penetrability remains unaffected.

Sappi Saiccor has identified trees that have specific gravities in the range 0,50 - 0,60 and pulp yields of 51 % compared against a norm of 0,4 - 0,45 and 46 % respectively. Aracruz have clones with S.G. values exceeding 0,59 with pulp yields above 52 %³.

Lignin Content

is most important. The less the lignin the higher the cellulose yield and the less the energy and chemicals required to remove it. Liquor penetration may also be facilitated. Lignin in Eucalyptus varies from 15 to 27 % and obviously some gain is possible in developing new varieties.

Disease and Insect Resistance

This is particularly important when cloning techniques are used to propagate varieties since a weakness in this regard could result in whole populations being wiped out. Early Eucalyptus plantings at Aracruz suffered from a lack of resistance to a cancer forming fungus *Cryphonectria cubensis*. Selection has enabled the problem to be successfully overcome⁴. *E. Grandis* x *E. Urophylla* hybrids have a high resistance to the disease.

Adaptability to Soil Type and Climate

Prime agricultural land will be needed more and more to grow food for a hungry world. It will therefore be essential to develop tree varieties that can be grown on marginal land. Eucalyptus has the ability to thrive on many soil types and in many environments. For instance *E. Grandis* and *Urophylla* on the heavily leached soils of the tropics, *Macarthurii* on shallow soils in frost areas. Many species are happy in dry conditions and salt tolerant Eucalyptus varieties are currently under investigation in Australia for planting in saline areas⁶.

Tree Shape

affects the efficiency of solar energy utilisation. Narrow dense crowns are required to expose maximum photosynthetic area before the canopy closes. Branching patterns affect knot formation and reaction wood, rooting patterns relate to soil adaptability.

Bark

is highly undesirable for dissolving pulp. It affects viscose quality and increases transport costs. The thinner and more easily removed the better. Being a heritable factor⁵ hopefully it can be manipulated.

Quality Factors

- Ease of liquor penetration
- Heartwood
- Reaction wood
- Hemicellulose content
- Parenchyma cell content
- Resin

Ease of Liquor Penetration

is a key factor in ensuring uniform pulp quality. Eucalypts are prone to tylose formation and deposits of polyphenolic compounds¹ both of which are defence mechanisms to retard penetration by disease organisms.

Heartwood

is where such deposits and tyloses are mostly located. Apart from affecting penetrability phenolic materials easily condense with lignin under adverse storage or cooking conditions and are then difficult to remove in the process. Unfortunately heartwood formation starts early in Eucalyptus but fast growth limits heartwood formation and therefore the new varieties have an advantage in this respect. Breeding and selection can hopefully limit it further.

Reaction Wood

is produced in response to the stresses of supporting branches or prevailing winds¹. It is dense and difficult to penetrate. Straight stems with minimum branching tendency therefore are to be desired.

Hemicellulose

is undesirable in dissolving pulps especially xylan (characteristic of hardwoods including Eucalyptus) because of its unreactivity in both acetate and viscose processes. Trees should be developed to minimise hemicellulose content but this is where there is conflict with the papermaker.

Parenchyma

(mainly ray cell) content should likewise be minimised. Such cells are depositories for energy storage products - starch and resin and waste product occlusions such as silica and oxalates. In addition the hemicellulose content is high. Such cells also contribute to the fines content of pulp and affect drainage.

Resins

(fatty acids and esters) cause problems in processing in the form of sticky deposits and specks in the pulp. Saponifiable types however, are beneficial to the viscose process. Type and content in the tree therefore are important.

Propagation Techniques

Having more or less defined the tree that is required, how is it to be produced? The two techniques in current use and which have resulted in the improved Eucalyptus varieties already mentioned are:

- Conventional sexual crossing to produce improved seed stock and new hybrids.
- Vegetative propagation by cuttings.
- New techniques of tissue culture, at present confined to the laboratory and small experimental plots, offer hope of even greater gains in the future.

These are:

- Organogenesis
- Somatic embryogenesis
- Genetic engineering
- Protoplast fusion

Sexual Crossing

Up until recent times this was the only technique used for mass propagation of tree varieties. Random natural cross pollination was replaced by controlled pollination using selected parents having superior characteristics (mostly varieties within a species). In this way traditional stock was significantly improved and most Eucalyptus plantations at the present time owe their existence to this technique. The biggest drawback is the length of time required (3 to 4 generations) to develop new varieties.

Cross pollination is also used to produce new hybrids. In this way desirable characteristics of two different species can be combined in one individual. Vegetative techniques then allow large scale propagation of the improved tree. To quote two notable examples:

- E. grandis x Urophylla is the hybrid which proved so successful at Aracruz. Grandis provided the growth rate, Urophylla the disease resistance⁴.
- AFOCEL have combined the growth rate of E. dalrympleana with the frost resistance of E. gunnii to produce a tree suitable for Southern France⁷.

Despite the successful advent of vegetative propagation sexual techniques will always remain important in order to continually generate further improved material.

Vegetative Propagation by Cuttings

This is the technique pioneered on a commercial scale by Aracruz and which is now being used for Eucalyptus propagation around the world.

Eucalyptus has the advantage that it coppices easily from the stump after felling. These shoots can then mostly be easily rooted using hormonal rooting powder, a suitable growing media - vermiculite or milled bark are two in use - and kept under optimal growing conditions in a shade house with mist sprays.

Thus selected trees from within a plantation displaying the properties sought e.g. superior growth rate can be multiplied. The first rooted cuttings are grown in a clonal orchard from which further cuttings are then taken until sufficient individuals are available for commercial planting. A typical nursery can handle up to 25 million plants.

The problem with this technique is that some varieties do not root very easily and have to be carefully nurtured. A 70 - 80 % rooting success rate seems typical of most nurseries with the selected varieties at the moment however.

An inherent deficiency, such as insect or disease susceptibility in any particular clone, not detected in the original specimen, may only become evident once full scale plantations are established. There is therefore a danger that whole forests could be lost. This is recognised and large scale planting is done with many different clones today.

The New Tissue Culture Techniques

offer the possibility of speeding up vegetative propagation by producing hundreds or thousands of identical plantlets from a small piece of parent material (Fig. 3).

Organogenesis

makes use of a small piece of tissue taken from a meristem region of the parent. Multiple shoots develop on this tissue through the stimulation of cytokinin hormones. These shoots are then removed and induced to root by treatment with auxins⁸. This is an established method but the number of stages and the effort required make it uneconomical for use on a large scale.

Somatic Embryogenesis

involves reproduction of plantlets from single vegetative cells by imitating in vitro the developmental stages of a seed embryo⁹. The technique has not yet been developed sufficiently to enable it to be used commercially.

One of the unexpected benefits of tissue culture is the variation that can be observed in a small percentage of the plantlets produced which has the potential of providing valuable material in the hunt for the perfect tree.

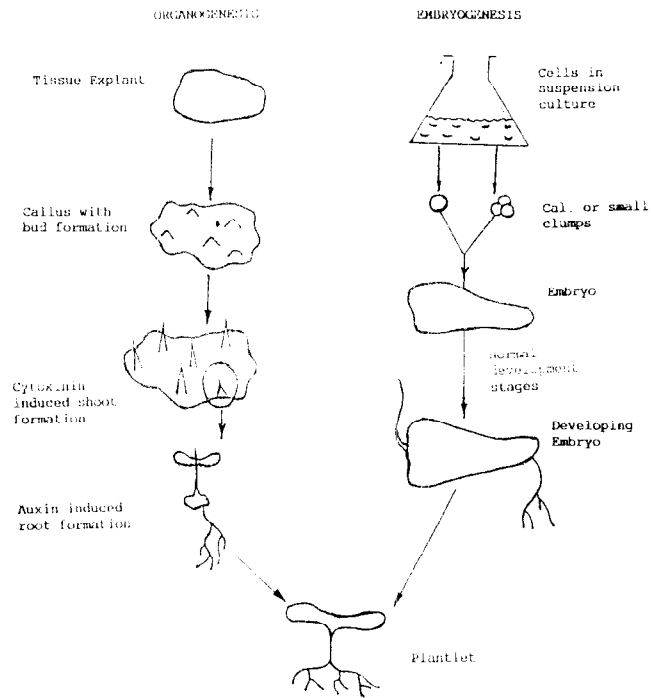


Fig. 3: Plantlet regeneration via tissue culture: organogenesis and somatic embryogenesis contrasted

Genetic Engineering

is an exciting modern development which enables genes controlling desirable properties to be transferred into a host cell from a carefully chosen parent plant. Then via somatic embryogenesis reproduce plantlets containing the additional genetic material. There are a number of methods for inserting DNA into plant tissues but one of the most successful is the Agrobacterium system (Fig. 4).

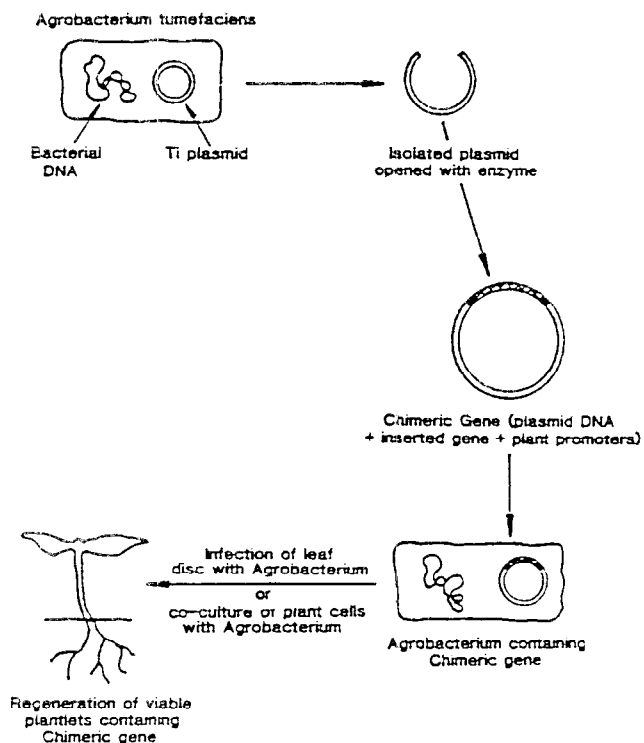


Fig. 4: Scheme for the introduction of new genes into green plants using TI plasmid

Agrobacterium tumefaciens is a soil bacterium which can infect plants to produce galls. Besides the nucleic genetic material, *Agrobacterium* also contains additional DNA in the form of a ring called the Ti (tumour inducing) plasmid. This plasmid can be removed, genetic material inserted in it by enzymatic manipulation and the plasmid returned to the parent organism which can then infect plant material as normal. A leaf disc from a chosen host tree can thus be inoculated with the modified bacterium and then via organogenesis produce plantlets containing the inserted gene¹¹.

Such a technique makes it possible to transfer genes from species which are quite unrelated and so introduce desirable characteristics which were originally absent in the host.

Somatic Hybridisation

Is another method for combining desirable genes and involves the fusion of the protoplasts from two sexually incompatible species¹¹. This is done by enzymatically dissolving the cell walls of two non-identical cells. The protoplasts (cell contents) fuse and a wall can then be reformed around the hybrid protoplast. The somatic embryogenesis technique can be used to produce a plantlet which should exhibit the attributes of both species.

Unfortunately this approach has so far not proved too successful with tree species but has been possible with other plants¹⁰.

This paper is just a thumbnail sketch of a subject that is vast and many faceted but it is hoped that it has been able to give some idea of the exciting potential of the new Eucalyptus varieties and how new biological techniques will eventually enable man to almost tailor make the tree of his choice. Our hope for the future lies with such supertrees, not only to fulfill the increasing demand for cellulose but perhaps, as the probable saviour of our vital fast disappearing indigenous forests, their advent has not been a day too soon. What has been presented is largely based on a paper at the 1987 Tappi Dissolving Pulp Conference in Geneva entitled „The Tree of the Future“ - Part 1 by the author and Part 2 by Dr. T.C. Theobald for which due acknowledgement is given.

References

- 1) Hillis, W.E., Brown, A.G.: „Eucalyptus for Wood Production“; CSIRO Aust., Chapter 12
- 2) Kulp, J.L.: „Svensk Papperstidning“; Gunnar Sundblad Lect., No. 11 (1983)
- 3) Zobel, B., Campinhos, E., Ikemori, Z.: „Selecting and Breeding for Desirable Wood“; Tappi, January 1983
- 4) van der Walt, J., Badenhorst, G.: „Notes on a Visit to Brazil and Sittingbourne (UK) 1985“; Sappi Saiccor Report
- 5) Kaumann, W.G.; Forest Products Research Conference (Volume 8), Pretoria, April 1985
- 6) Hartney, V.J.; Int. Plant Propagators Soc. 32, 98 (1983)
- 7) Destremau, D.X., Marien, J.M., Bonlay, M.: „Selection and Vegetative Propagation of Frost Resistant Eucalyptus Hybrids“; IUFRO Congress on Fast Growing Trees, Brazil 1980
- 8) Verma, D.C., Einspahr, D.W.; Tappi 66 (11), 25 (1983)
- 9) Einspahr, D.W.; Tappi R. and D. Div. Conf. (Appleton) Proc.; 5 (Sept., 30, Oct., 3, 1984)
- 10) Trotter, P.C.; Tappi 69 (7), 22 (1986)
- 11) McKeand, S.E., Weir, R.J.; J. Forestry, 82, 212(1984)

Discussion

Dörge: Do you think it's possibly in the future to grow an industrial single cell plant for making cellulose?

Thomas: I think anything is possible. In fact one of the papers presented at the Tappi conference in Geneva in 1987 it was demonstrated by R. Brown of the University of Texas that various algal and bacterial organisms can produce cellulose. Cellulose has actually been grown in vitro taking on the shape of objects placed within the culture.

Dörge: You can have a suit from such a cellulose.

Thomas: That appears to be ultimately possible.

Umweltschonende Aufschlußverfahren von pflanzlichem Material zur Gewinnung von Faserzellstoffen

Prof. Dr. Dietrich Schliephake, Bad Honnef, Bundesrepublik Deutschland

Legt man eine Gesamtzellstoffproduktion von 123,5 Mio. t (1981) zugrunde und einen Bedarf von ca. 4,5 Mio. t Chemiezellstoff, so wird zunächst verständlich, daß die Bemühungen um neue umweltfreundliche Prozesse sich bevorzugt auf die Herstellung von Zellstoffen für die Papierproduktion und verwandte Gebiete konzentriert haben, statt auf die Herstellung von Chemiezellstoffen. Auch die Qualitätsmerkmale der Zellstoffe aus eventuell neuen Verfahren werden zunächst an den Eigenschaften der Kraftzellstoffe gemessen. Es sollen in der vorliegenden Arbeit einige Verfahren vorgestellt werden, für welche aus heutiger Sicht die Chance besteht, das Labor- bzw. das Pilotanlagenstadium zu verlassen und großtechnisch zur Anwendung zu kommen.

Soweit in diesem Stadium der Entwicklung schon Aussagen möglich sind, sollte ihre Nutzung für die Herstellung von Chemiezellstoffen diskutiert werden.

Taking a total pulp production of 123.5 Mill. t (1981) and a requirement of some 4.5 Mill. t dissolving pulp as a basis it is not surprising that the efforts for new environment protecting processes have concentrated primarily on pulping for paper production and allied subjects but less on the production of dissolving pulp. Also the quality properties of pulps of new processes are first of all compared to the properties of sulfate pulps. In the presented paper some processes are introduced which nowadays are likely to leave the stage of laboratories and pilot-plants and to find a large-scale technological application. As far as the present state of development allows statements, the utilization of the new processes for the production of dissolving pulp will be discussed.

Einleitung

Der Verbrauch an Zell- und Holzstoffen betrug 1987 zusammen ca. 156 Mio. t. Die Tabelle 1 zeigt die Aufteilung der Produktion der einzelnen Zellstoffsorten, soweit sie durch die Statistik erfaßt ist.

Tabelle 1: Erzeugung von Holz- und Zellstoffen weltweit in 1000 t (Quelle: Lit. 1)

Sorte	1987	1981
Holzstoff	31.900	26.000
Sulfatzellstoff	94.200	72.000
Sulfitzellstoff	11.500	11.400
sonst. Zellstoffe	15.000	9.600
Chemiezellstoffe	3.400	4.500
	156.000	123.500

Vergleicht man die Werte von 1981 und 1987, so zeigt sich, daß die Erzeugung von Holzstoff um 23 %, die Produktion von Sulfatzellstoffen um ca. 30 % und an sonstigen Zellstoffen um mehr als 50 % gestiegen ist, während Sulfitzellstoff und Chemiezellstoffe stagnieren bzw. zurückgegangen sind. Der Zuwachs der erzeugten Menge von Sulfatzellstoffen um 20 Mio. t und ihre Dominanz unter den chemisch aufgeschlossenen Zellstoffen ist also bis heute noch gegeben. Die Flexibilität des Sulfatprozesses gegenüber dem Einsatzmaterial und die Qualität der erzeugbaren Produktpalette begründen seine herausragende Rolle. Die Aufwendungen und Entwicklungen in bezug auf maximal möglichen Umweltschutz sowie optimale Energie- und Che-

mikalienrückgewinnung haben aber dazu geführt, daß die spezifischen Investitionskosten weiter gestiegen sind. Daher ist heutzutage mindestens eine Anlagenkapazität von mehr als 300.000 t/a für eine wirtschaftlich arbeitende Kraftanlage erforderlich. Die notwendigen großen Kapazitäten bedeuten, daß die Logistik der Rohstoffversorgung für den Standort einer solchen Anlage von größerer Bedeutung werden kann als die Marktnähe für die Produkte. Das Bemühen um neue Aufschlußverfahren ist daher zwingend. Solche Verfahren müssen sich aber daran messen lassen, inwiefern sie in der Lage sind, Produkte in Sulfatzellstoffqualität bei gleicher Rohstoff-Flexibilität zu erzeugen, ohne die entsprechenden Nachteile, insbesondere unter Umweltgesichtspunkten bzw. hinsichtlich der spezifischen Anlagekosten, zu besitzen.

Die sieben Beurteilungskriterien der Tabelle 2 beinhalten nur indirekt Wirtschaftlichkeitsforderungen. Die betriebswirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit neuer Verfahren ist eine selbstverständliche Grundvoraussetzung dafür, daß sie sich am Markt überhaupt durchzusetzen vermögen.

Tabelle 2: Anforderungen an ein neues Zellstoffverfahren

1)	Umweltfreundlichkeit (Luft, Abwasser)
2)	Rohstoffflexibilität
3)	Sulfatzellstoffqualität
4)	Bleiche chlorfrei, mindestens chlorarm
5)	Marktflexibilität
6)	Prozeßbedingungen kostengünstig (Chemikalien, Energie, Rohstoff)
7)	Nebenprodukte: Gewinnung möglich (Hemicellulosen, Lignin)

Meistens wird auch die Schwefelfreiheit des Aufschlusses als Wunsch genannt. Dieses gilt sicher für die beim Sulfataufschluß entstehenden Probleme. Inwieweit die Verwendung von Sulfid und seine Regeneration auf Dauer, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der SO₂-Emission, den verschärften zusätzlichen Auflagen des Umweltschutzes genügt, möchte ich nicht von vornherein negativ beurteilen. Diese Forderung ist in den obigen Katalog daher nicht als „conditio sine qua non“ aufgenommen worden, obwohl ein schwefelfreies Verfahren von vornherein Umweltvorteile böte.

Die Möglichkeit, mit dem jeweiligen Verfahren auch Chemiezellstoff gewünschter Qualität herstellen zu können, wäre sicher ein Vorteil, wenngleich die Erzeugung von Chemiezellstoff allein, zumindest unter den heutigen Markterwartungen, sicher keinen wirtschaftlichen Anreiz für die Entwicklung eines speziellen Chemiezellstoffverfahrens darstellen dürfte. Dieses ist mehr als Zukunftsaufgabe zu betrachten, ebenso wie die Gewinnbarkeit der Hemicellulosen und des Lignins. Ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung muß in erster Linie durch den Zellstoff selbst getragen werden und wird sich auf die Marktforderung der Papier- und Pappindustrie auswirken. Hierauf soll jedoch weiter unten noch eingegangen werden.

Eine chlorfreie Bleiche wird darüber hinaus das Ziel der Zukunft darstellen, da sich so nicht nur die Umweltauflagen, die sich hinsichtlich der abwasserbelastenden Stoffe verschärfen, verwirklichen, sondern grundsätzlich der Abwasserausstoß sich über die entsprechende Gestaltung der Laugenkreisläufe besser verringern läßt.

Die „neuen“ Verfahren

Im Rahmen dieses Vortrages möchte ich vier neue Zellstoffgewinnungsverfahren vorstellen, die in Tabelle 3 zusammengefaßt dargestellt sind.

Tabelle 3: „Neue“ Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen zur Zellstoffherstellung

Name	Chem./Lös.-M.	Standort	Firmen	Autoren
Acetosolv	Essigsäure Butylacetat HC1 (Kat.)	P: 1979 Gschwend;	Kunz Gschwend; Ex-Techn. Hamburg	Nimz et. al.
Alcell	in 60 % Ethanol	D: 1988 P: 1983 Newcastle	Repap Techno- logies	Cowan; Katzen et al.
ASAM	Na ₂ S ₂ O ₃ NaOH/Na ₂ CO ₃ AQ Methanol	P: 1989 Baienfurt	Feldmühle Düsseldorf Kraft-Anl., Heidelbg.	Patt et al.
Organocell	Na ₂ OH/AQ Methanol (zweistuf.)	D: 1988 München- Dachau	Technocell Dachau; Organocell- Thyssen GmbH	Edel et al.

P = Pilotanlage, D = Demonstrationsanlage

Ein exakter Vergleich der Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren hinsichtlich der zu erwartenden Qualitäten sowie des Chemikalienverbrauchs und der Energiebilanzen ist zum heutigen Zeitpunkt nicht möglich, da sich die einzelnen Prozesse in sehr unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden:

- Das Acetosolv-Verfahren wird zur Zeit in einer Pilotanlage bei der Firma Kunz erprobt. Eine stabile Fahrweise zur Ermittlung von extrapolierbaren Produktionswerten liegt noch nicht vor.
- Das ASAM-Verfahren wurde im Herbst 1989 in einer Pilotanlage im Werk Baienfurt der Feldmühle AG geprüft.
- Das Alcell-Verfahren sollte bereits Ende 1988 in einer Demonstrationsanlage in Newcastle, New Brunswick, USA, in Betrieb gehen.
- Das Organocell-Verfahren läuft bereits längere Zeit in einer Demonstrationsanlage in München-Dachau unter praxisnahen Bedingungen.

Acetosolv- und Alcell-Aufschluß sind als Organosolv-Verfahren zu bezeichnen, da hier mit organischen Lösungsmitteln, wie Essigsäure/Butylacetat und wäßrigem Ethanol gearbeitet wird.

ASAM- und Organocell-Verfahren stellen eine Kombination bewährter anorganischer Aufschlußverfahren unter Verwendung von Methanol als organischer Komponente dar, weswegen hierfür auch schon die Bezeichnung „Hybrid“-Verfahren verwendet wurde². Innerhalb eines Gesamtüberblicks über diese Verfahren verbietet es sich, allzusehr auf einzelne apparative und verfahrenstechnische Lösungen von Teilproblemen einzugehen. Dies umsomehr, da sich die Verfahren in der Entwicklung befinden und im Verlauf der wachsenden betrieblichen Erfahrungen Anpassungen im Detail erforderlich werden. Daher sollten hier nur die prinzipiellen Verfahrensideen vorgestellt werden in Verbindung mit Produktdaten und Hinweisen auf die erreichte bzw. zu erwartende Verbesserung der Umweltverträglichkeit, soweit hierüber zum heutigen Zeitpunkt überhaupt Unterlagen zu erhalten sind.

Acetosolv-Verfahren

Die ausgezeichnete Eigenschaft von Essigsäure als Lösungsmittel für teilabgebautes Lignin sowie ihre Schutzfunktion für die Kohlenhydrate bei der Ozon-Bleiche sind auch aus anderen Literaturquellen bekannt. Wiltshire³ experimentierte mit Eisessig und Schwefelsäure als Katalysator bereits 1944. Herdler et al.⁴ setzten 1964 Essigsäure und starke Mineralsäuren ein, um Chemiezellstoff für Celluloseacetat zu erhalten. 1971 veröffentlichten De Haas und Lang⁵ Ergebnisse über Arbeiten bei hohen Temperaturen - bis 205 °C - ohne die katalytische Hilfsfunktion von Mineralsäure. 1985 publizierten Young und Mitarbeiter⁶ über die Verwendung von Essigsäure (75 bis 85 %) zur Delignifizierung von Aspenholz.

Sie wiesen auch darauf hin, daß als Waschmittel beispielsweise Essigsäureethylester mit Vorteil eingesetzt werden kann und auch auf die Schwierigkeiten, ohne Katalysator bei Weichholz auf niedrige Kappa-Zahlen zu kommen.

Ein vereinfachtes Schema, wie es für die Pilotversuche zum Acetosolv-Verfahren vorgesehen ist, zeigt die Abbildung 1. Das Verfahren arbeitet bei der relativ niedrigen Temperatur von 110 °C. Dadurch ist es möglich, anstelle einer Kochung in einem Druckreaktor einen Karussell-Extraktor zu wählen. Bei der niedrigen Temperatur ist der Zusatz einer Mineralsäure als Katalysator notwendig, um die Kohlehydrat/Lignin-Bindungen und die β-0-4-Bindungen im Lignin teilweise zu spalten.

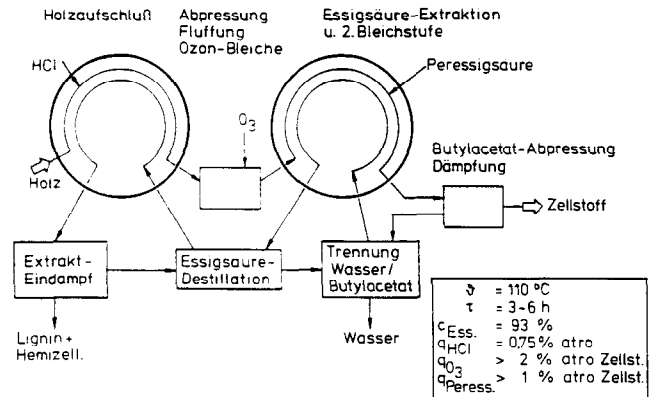


Abb. 1: Acetosolv-Verfahren

Nach der Extraktion mit Essigsäure wird der ungebleichte Zellstoff abgepreßt und nach einer Fluffung mit Ozon gebleicht. Nach dieser ersten Bleichstufe, die eventuell zweistufig durchgeführt werden kann, gelangt der Stoff in einen zweiten Extraktor, in dem die Essigsäure mittels Butylacetat vom Zellstoff gelöst wird. In diesem zweiten Extraktor wird die Peressigsäure als zweite bzw. dritte Bleichstufe zugeführt.

Einer der Hauptströme durch die Extraktoren besteht aus dem Extrakt, der

- Essigsäure,
- das aus den Hackschnitzeln stammende Wasser und
- die Nebenprodukte Lignin und Hemicellulose

enthält. Ein weiterer Strom durch die Extraktoren enthält die aus dem Zellstoff extrahierte Essigsäure, die in den Prozeß rückgeführt wird. Der Zellstoff als dritter Strom durch die Extraktoren fällt im Butylacetat nach dem zweiten Extraktor an. Das Butylacetat wird in einem ersten Schritt aus dem Zellstoff abgepreßt und die Reste anschließend in einem Desolventiser gegen Wasserdampf ausgetauscht. Es besteht die Möglichkeit, sowohl das Lignin als auch die Hemicellulosen zu gewinnen.

Das Verfahren wirkt in seiner Gesamtauslegung elegant und konsequent. An Wasser fällt nur der Wasseranteil aus der Essigsäuredestillation und das Kondensat aus dem Desolventiser an. Allerdings entsprechen Aufschluß, Extraktion und Bleiche in ihrer apparativen Konzeption eher einem Chemiebetrieb und sind nicht ohne weiteres in die herkömmlichen Ausrüstungen einer Zellstoff-Fabrik einzubinden.

Eine Bleiche sollte durch Peressigsäure/Essigsäure sowie Ozon in Essigsäure grundsätzlich möglich sein. Trotzdem bleiben noch einige Fragen, die aus den bisherigen Laborexperimenten nicht beantwortet werden können und deren technische Lösungen erst anhand der Arbeit in der Pilotanlage bzw. einer Demonstrationsanlage gefunden werden können.

Dies ist in erster Linie die Korrosionsfrage, d.h.,

- welche Materialien sind hinreichend widerstandsfähig gegen Essigsäure, besonders in Verbindung mit Salzsäure und sonstigen beim Aufschluß entstehenden Verunreinigungen bzw. organischen Säuren.
- Ferner stellt sich die Frage, welche Reststoffe sich im Butylacetat lösen und mit dem Schleppmittel in die Essigsäure gelangen, d.h., ein vom Kreislauf getrennter Make-up-Prozeß für einen Teil der Chemikalien ist zu erwarten. Wie müßte er verfahrensmäßig aussehen?

Es wäre jedoch wenig hilfreich, beim jetzigen Entwicklungsstadium über die Durchführbarkeit oder Nichtdurchführbarkeit dieses Verfahrens aufgrund der obigen Probleme zu spekulieren. Das Ziel einer chlorfreien Bleiche scheint jedenfalls erreichbar.

Die Tabelle 4 zeigt einige technologische Eigenschaften ungebleichter Nadelholz- und Laubholz-Zellstoffe, wie sie aus dem Acetosolv-Aufschluß erhalten werden.

Tabelle 4: Technologische Eigenschaften ungebleichter Nadelholz- und Laubholz-Zellstoffe; 30°SR (Quelle: Lit. 8)

Holzart	Kappa-zahl	Reißlänge (m)	Durchreißfestigk. (cN)	Berstfläche (m ²)	DP _w
Kiefer (S)	30 - 32	10500	100 - 130	68	4000
Fichte (S)	30 - 32	10100	100 - 130	65	3600
Kiefer (ACS)	21	10100	60 - 70	65	4000
Fichte (ACS)	20	11000	65 - 70	65	3600
Buche (S)	18 - 20	8300	100	65	3200
Buche (ACS)	8 - 16	8500	77	60	3600
Pappel (ACS)	7,7	7500	55	45	3600

S = Sulfatverfahren, ACS = Acetosolv-Verfahren

Das Alcell-Verfahren^{9,10}

Das Alcell-Verfahren ist in die Liste der zu besprechenden Verfahren aufgenommen worden, weil eine Demonstrationsanlage in Newcastle (New Brunswick) angekündigt ist und damit ein reiner Organosolv-Prozeß mit wäßrigem Alkohol und ohne Katalysator in die technische Erprobung kommen soll. Die Anlage soll auf 33 t Zellstoff pro Tag ausgelegt sein, und unter den Aufschlußbedingungen von ca. 35 bar und 200 °C soll ausschließlich Laubholz aufgeschlossen werden. In einer kleinen Pilotanlage sind dabei die Produktdaten erreicht worden, wie sie Tabelle 5 wiedergibt.

Aus Vorarbeiten zum Alcell-Verfahren liegen Veröffentlichungen von Cowan sowie von Katzen¹² und anderen Autoren vor. Wie schon erwähnt, ist das Verfahren nur für Laubholz geplant. Kleiner et al.^{13,14} haben sich über eine lange

Zeit mit der Delignifizierung mittels Ethanol beschäftigt und hierzu zahlreiche Untersuchungen publiziert. Ein sehr vereinfachtes Arbeitsschema des vorgesehenen Prozesses ist in der Abbildung 2 dargestellt. Das Extraktionsmittel wird in einem dreistufigen absatzweisen Gegenstrom zu den frischen Hackschnitzeln geführt. Hierfür arbeiten sieben Extraktoren, von denen jeweils drei unter Druck und Temperatur stehen, während einer entspannt, ein anderer gedämpft und aus dem nächsten die Pülpe mittels Wasser ausgeschleust wird, der siebe wird mit der nächsten Füllung versehen. Die Wärmezufuhr erfolgt durch Aufheizen der Schnitzelfüllung über Kreislauf im ersten Extraktionsschritt und durch Aufheizen der frischen Extraktionsmischung vor Eintritt in den dritten Extraktionsschritt. In beiden Fällen wird die Aufheizung über einen Heißölkreislauf vorgenommen.

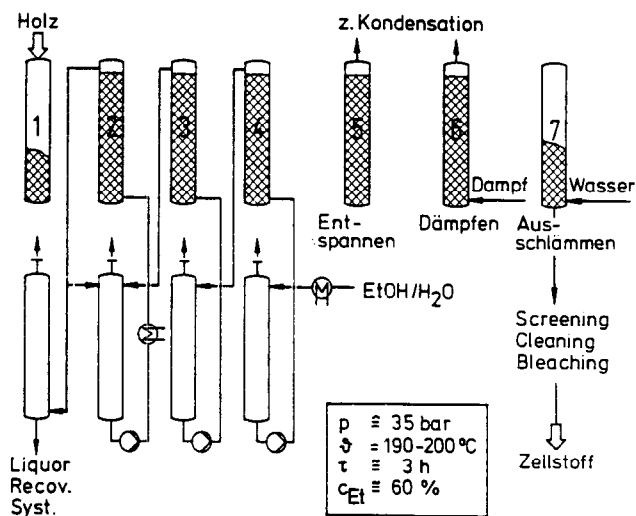


Abb. 2: Alcell-Verfahren

Der ungebleichte Laubholz-Zellstoff wird mehrstufig weiterbehandelt und konventionell gebleicht (CEH). Nach den bisherigen Veröffentlichungen wird die verbrauchte Extraktionslösung entspannt, die Dämpfe einschließlich der Entspannungsbrüden aus dem Extraktor kondensiert und die gekühlte Lösung mit dem Prozeßkreislaufwasser verdünnt und für die Ligninfällung angesäuert.

Tabelle 5: Ausbeute, Kappa-Zahl der ungebleichten Alcell-Zellstoffe sowie Festigkeitseigenschaften der gebleichten Zellstoffe (bei 33°SR)

Holzart	Ausbeute (%)	Kappa-zahl	Reißlänge* (m)	Reißfestigkeit* (cN)
Aspen (S)	-	-	8300	70,6
Aspen (AC)	53	27	10200	77,5
Birke (S)	-	21	-	-
Birke (AC)	49	29	7200	63,7

*gebleichte Zellstoffe: (AC) mit CEH, (S) mit CEDED

S = Sulfatverfahren, AC = Alcell-Verfahren

Die Ligninfällung wird abfiltriert bzw. abzentrifugiert. Als Verwendungsmöglichkeit für das gefällte Lignin sieht man Phenolharze, Leime, Bindemittel und Additive vor. Der noch in der Lösung befindliche Alkohol wird anschließend abdestilliert. Der Bodenablauf der Destillationskolonne enthält im wesentlichen die Hemicellulose bzw. ihre Spaltprodukte sowie die mit Säure nicht fällbaren Ligninbruchstücke. Hier plant man die Erzeugung von Furfurol bzw. von Fermentationsprodukten.

Da die Demonstrationsanlage auf dem Gelände einer Sulfatzellstoff-Fabrik erstellt wurde, könnte für den Versuchsbetrieb auch daran gedacht werden, nach Entfernen des Alkohols vor der Ligninfällung die verbleibende Schwarzlauge in den konventionellen Laugenaufbereitungskreislauf der Sulfatanlage abzugeben. Eine energetische Verwertung des Lignins mit einem Brennwert von Braunkohle bietet sich zunächst an.

Leichtere Spaltprodukte, die in der Methankolonnen anfallen, werden ausgeschleust. Säuren, die aus Spaltprodukten entstehen, werden mit einer Alkalizugabe am Kopf der Ethanolkolonne neutralisiert.

Auskünfte, die über diese Angaben hinausgehen, sind dem Autor nicht zugänglich gewesen, so daß eine kritische Stellungnahme kaum möglich ist.

Zwar soll der COD-Wert und der BOD-Wert des Abwassers gering sein, aber in den bisher bekannten Unterlagen fehlen sowohl Angaben über die absoluten BOD und COD-Werte als auch über die Menge des Abwassers. Da darüber hinaus eine klassische Bleiche (CEH) vorgesehen ist, mag der Aufschluß als solcher zwar schwefelfrei und abwasserarm möglich sein, zumal bei einer Eindickung und Verbrennung der Schwarzlauge, aber das Problem einer chlorfreien oder chlorarmen Bleiche wird nicht weiter in den zitierten Veröffentlichungen behandelt.

Auffällig, aber zu erwarten, ist, daß die Kappa-Zahlen, die mit dem Alcell-Verfahren erreicht werden können, höher liegen als diejenigen des Sulfatprozesses. Dieses erfordert einen höheren Bleichaufwand.

Das ASAM-Verfahren

Das ASAM-Verfahren gehört zu jener Gruppe von neuen Verfahrensvorschlägen, bei denen auf der Basis einer bekannten Technologie, in diesem Falle des alkalischen Sulfitaufschlusses, durch die Anwendung von Anthrachinon und die zusätzliche Nutzung des unkonventionellen Lösungsmittels Methanol deutliche Verbesserungen im Hinblick auf Rohstoff-Flexibilität und Qualität der Produkte erzielt werden konnte. Das von P a t t und Mitarbeitern entwickelte Verfahren wurde im Laufe des Jahres 1989 in einer Pilotanlage im Werk Baienfurt der Feldmühle AG unter technischen Bedingungen erprobt. Einzelheiten über die Versuchsanlage sind auf der Zellcheming-Tagung, Juni 1989, berichtet worden^{16,17}. Das Verfahren ist vom Grundsatz auf die Gewinnung eines Zellstoffs mit Sulfat-Zellstoffqualität ausgelegt und entwickelt worden und verzichtet auf die zusätzliche Gewinnung von Lignin und Hemicellulose, wobei beide Komponenten der Energieerzeugung im Rahmen der Chemikalienrückgewinnung dienen. Die Tabelle 6 zeigt die Kochbedingungen des ASAM-Verfahrens¹⁶.

Tabelle 6: Aufschlußbedingungen des ASAM-Verfahrens (Quelle: Lit. 16)

Chemikalien-Einsatz (als NaOH)	20 - 25 %/atro Holz
Alkali-Verhältnis $\frac{Na_2SO_3}{NaOH + Na_2CO_3}$	85 - 70 / 15 - 30
Anthrachinon	0,1-0,25 %/atro Holz
Flottenverhältnis	3 : 1 - 4 : 1
Methanolgehalt der Flotte	15 - 35 Vol.-%
Druck	15 - 20 bar
Temperatur der Aufschlüsse	170 - 180 °C
Aufschlußdauer	60 - 150 min

Der Methanolgehalt beim Aufschluß von Nadelholz beträgt mindestens 15 % und für Laubholz mindestens 25 %. Für den Aufschluß von Nadelholz wird Natronlauge verwendet (ASAM I).

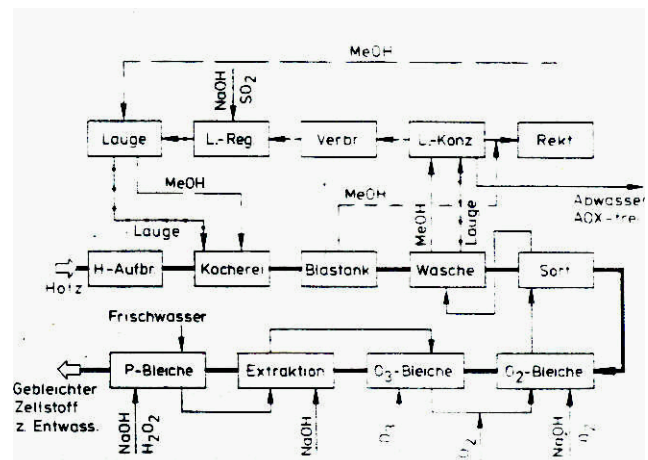
Dieses führt im Laufe des Aufschlusses zu Kappa-Zahlen, die um 2 bis 3 Einheiten tiefer liegen als bei der Verwendung von Natriumcarbonat. Beim Aufschluß von Laubholzern wird Soda bevorzugt (ASAM II). Durch entsprechende Verschiebung des Verhältnisses Natronlauge zu Sodakönnen die Aufschlußbedingungen dem für einen Rohstoff gewünschten Verhältnis von Lignin-Abbau (Kappa-Zahl) zu Hemicellulosen-Abbau (Ausbeute) angepaßt werden.

Die Tabelle 7 gibt Aufschlußergebnisse für einige Holzarten wie der, wobei jedoch darauf hingewiesen werden muß, daß es sich um Ergebnisse des Laborstadiums handelt und noch nicht um Resultate der Pilotanlage. Aus den Zahlen geht, selbst unter Vorbehalt, hervor, daß die Werte günstiger liegen als nach dem Sulfatprozeß zu erwarten wäre. Dieses Ergebnis setzt sich auch in den dynamischen und statischen Festigkeitswerten der Zellstoffe fort. Dieses gilt für den Festigkeitsindex*. Bezieht man den Bleichaufwand an Chemikalien auf die erreichten Kappa-Zahlen im ungebleichten Zellstoff, so ist mit einem deutlich geringeren Chemikalieneinsatz in der Bleiche gegenüber dem Sulfatverfahren zu rechnen. Darüber hinaus ist beabsichtigt, letztendlich mit einer alkalischen Peroxidstufe als letztem Schritt auszukommen, um somit das Idealziel einer chlorfreien Bleiche erreichen zu können. Dies geht auch aus dem Fließschema in der Abbildung 3 hervor. Dagegen erst die Pilotanlage erste Hinweise auf konstruktive Besonderheiten oder Merkmale der einzelnen Verfahrensschritte erwarten läßt, sei diese vereinfachte Darstellung auch im Vergleich zu dem bereits vorgestellten Verfahren gestattet.

*) I_f = Wurzel aus: Reißlänge x Durchreißfestigkeit

Tabelle 7: Aufschlußergebnisse des ASAM-Verfahrens im Vergleich zum Sulfatprozeß; ungebleicht (Quelle: Lit. 15)

	Fichte	Kiefer	Buche	Pappe I
Ausbeute (%)				
ASAM	53,1	52,0	52,2	59,1
KRAFT	48,8	47,7	50,0	53,1
Kappa-Zahl				
ASAM	22,5	21,3	11,4	13,5
KRAFT	31,2	32,8	19,3	17,1
ÖPw				
ASAM	5100	5300	4600	4000
KRAFT	3800	3800	3400	3800
Weißgrad (%)				
ASAM	49,5		59,3	-
KRAFT	23,7		25,1	



Abh 3 ASAM-Verfahren

Aus dem Schema ist zu entnehmen, daß im Idealfall ein weitgehend geschlossener Wasserkreislauf unter Einschluß der Zellstoffbleiche angestrebt wird. Das Abwasser soll sich auf das Kondensat der Einlaufanlage bzw. auf das Lutterwasser der Methanoldestillation beschränken. Inwieweit sich dieser geschlossene Kreislauf aufgrund technischer Erfahrung erreichen läßt, wird jedoch erst beim Betrieb einer kontinuierlich arbeitenden Anlage bestätigt werden können. Auch die Frage nach dem effektiven Methanolverlust ist derzeit nicht endgültig zu beantworten, wobei eine Annahme von ca. 3 % sicher realistisch erscheint. Über eine Methanolbildung beim Aufschluß aus der Abspaltung von Methoxylgruppen aus dem Holz und ihren Einfluß auf die Methanolbilanz sollte hier noch nicht spekuliert werden, obwohl sie bei den Laborversuchen erwartungsgemäß nachgewiesen wurde.

Das Verfahren erlaubt in den meisten Prozeßstufen die Beibehaltung der konventionellen Aufarbeitungstechnik. Dieses gilt auch für die Laugenverbrennung und Chemikalienrückgewinnung. Damit ist dieser Prozeß integrierbar, wobei die Bedingungen der Druckkochung und der notwendigen Dichtigkeits- und Exschutzeinrichtungen aus den Erfahrungen der chemischen Industrie heraus keine grundsätzlichen Probleme darstellen sollten.

Die Umweltfreundlichkeit des Aufschlusses wird durch die Regeneration des Alkalisulfits und durch die Betriebsweise der Kaustifizierung und nicht zuletzt durch die endgültige Sequenz der Bleiche bestimmt. Die niedrigen Kappa-Zahlen und die leichtere Bleichbarkeit versprechen jedoch Vorteile gegenüber den klassischen Prozessen. Durch die Vorschaltung eines Vorhydrolyseprozesses mit Schwefelsäure ist es möglich, einen guten Chemiezellstoff zu erzeugen, der bessere Qualitäten aufweist als der aus einem parallel durchgeführten Sulfatvorhydrolyseprozeß zu erwartende. Hierauf wird noch eingegangen.

Der Organocell-Prozeß

Wie schon beim ASAM-Prozeß gezeigt, nutzt auch der Organocell-Prozeß die bekannten Aufschlußeigenschaften konventioneller Chemikalien, in diesem Falle von Natronlauge und Anthrachinon und kombiniert sie mit einem Methanol-Aufschluß, also einer Organosolv-Komponente. Das Verfahren wurde über eine Zeit von fast zehn Jahren entwickelt und ist seit 1988/89 in einer Demonstrationsanlage in München Dachau gelaufen¹⁸.

Vier Verfahrensschritte sind in einem Druckreaktorsystem kombiniert:

1. Druckimprägnierung bzw. Vorhydrolyse
2. Reaktionsstufe I mit Methanol/Wasser
3. Reaktionsstufe II mit Methanol/Natronlauge und Anthrachinon
4. High-Heat-Wäsche

Die Bedingungen des Organocell-Prozesses für die Kochung sind aus der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Die Bedingungen der Organocell-Kochung für Fichte (Quelle: Lit. 19)

	Imprägnierung/ (Vorhydrolyse)	I. Stufe	II. Stufe
Druck	28 - 32 bar	28 - 32 bar	28 - 32 bar
Temperatur	150 °C	190 °C	170 °C
Zeit	30 min.	20 min.	40 min.
Meth. Konz.	50 %	50 %	30 %
Flott.-Verh.	-	1 : 3,5	1 : 4
NaOH-Konz.	-	-	18-22 %/atro Holz
Anthrachinon	-	-	0,2 %/atro Holz

Bei der Kocherkonstruktion handelt es sich um eine hydraulische Einheit, in der die Vorhydrolyse und die beiden Extraktionsstufen integriert sind (Abb. 4).

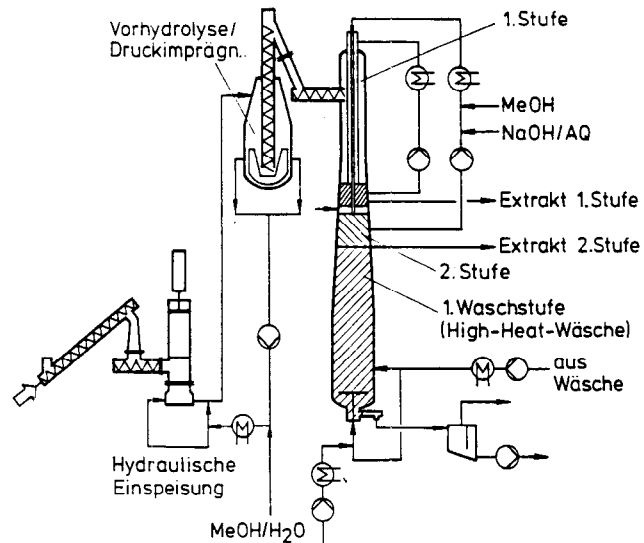


Abb. 4: Organocell-Verfahren (Reaktor)

Die 1. und 2. Stufe fahren im kontinuierlichen Kocher jeweils mit einem eigenen Aufschlußmittel als Kreislauf (a) und (b). Die Trennung der Schichten erfolgt über die unterschiedlichen Dichten und eine Trennschicht. Der Feststoffeintrag in das Reaktorsystem erfolgt über eine Verdrängungskolbenkonstruktion, der die vorimprägnierten Chips zugeführt werden. Die beiden Kreisläufe werden getrennt über eine jeweils vierstufige Methanol-Entfernung bzw. Lösungsmittel-Rückgewinnung entsorgt.

Im ersten Reaktionskreislauf lösen sich ca. 20 % der Trockenmasse des Holzes. Die gelösten Substanzen bestehen etwa je zur Hälfte aus Kohlehydraten und Lignin. Da keine Alkalien und auch keine Zusatzstoffe, sondern nur Methanol und Wasser in dieser Stufe als Aufschlußmittel verwendet werden, kann der eingedampfte Extrakt nach Entfernung des Methanols zur Gewinnung von Lignin durch Säurefällung und zur Verwertung der extrahierten Kohlehydrate genutzt werden.

Der zweite Kreislauf mit Methanol, Alkali und Anthrachinon wird ebenfalls von Methanol in einer vierstufigen Verdampfanlage befreit. Zur weiteren Nutzung der Lauge sollte ursprünglich das Alkali über eine Elektrolyse zurückgewonnen und die Rohstoffe Lignin und Kohlehydrate abgetrennt und verwertet werden. Dieser Verfahrensteil wird für die geplante großtechnische Anlage durch eine Eindampfung und Methanolentfernung sowie eine Laugeverbrennung und Kaustifizierung zur Rückgewinnung der Natronlauge ersetzt werden. Damit genießt auch bei dem Organocell-Prozeß die Erzeugung von Zellstoff zunächst Priorität, obwohl grundsätzlich die Gewinnung der Nebenprodukte als Option und als Gegenstand weiterer Entwicklung erhalten bleibt. Das Verfahren ist im Rückgewinnungsteil wie auch im Aufschluß frei von der Emission von Schwefelverbindungen einschließlich SO₂.

Diese Verfahrensweise ist im Blockdiagramm der Abbildung 5 dargestellt.

Die Eigenschaften der erzeugten Zellstoffe im ungebleichten Zustand von Buche und Fichte sind in der Tabelle 9 im Vergleich zu den entsprechenden Ergebnissen des Sulfataufschlusses zu entnehmen.

Damit liegen auch diese Werte im Rahmen der Produktwerte für Sulfatzellstoff. Bei den Angaben für Buche handelt es sich um Werte aus einem noch nicht optimierten Prozeß, da diese Holzart nicht in einer längeren Betriebsperiode in der Demonstrationsanlage verarbeitet wurde.

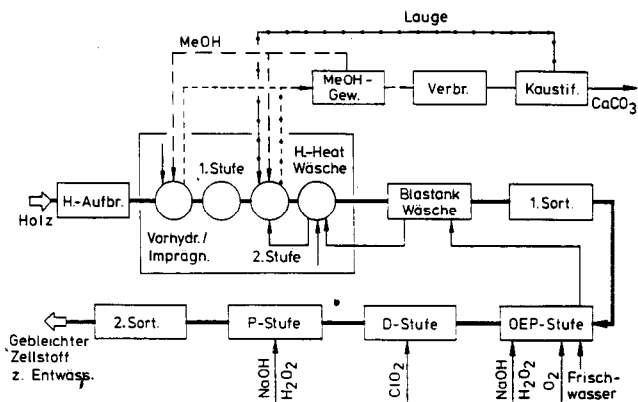


Abb. 5: Organocell-Verfahren

Tabelle 9: Eigenschaften des Organocell-Zellstoffs aus Fichte und Buche (ungebleicht)

		Fichte	Buche*
Ausbeute (%)	S	48,6	50,0
	O	49 - 50	-
Kappa-Zahl	S	31,2	19,3
	O	30,0	≈ 15 - 18
DP-Wert	S	3800	≈ 3400
	O	-	-
Weißgrad (%)	S	23,7	≈ 25,7
	O	25,0	30,0

S = Sulfat-, O = Organocell-Aufschluß,

* bedingt vergleichbar

„Neue“ Verfahren im Vergleich

Zum Abschluß der Vorstellung der einzelnen Verfahren sollten diese noch einmal den in der Einleitung definierten Anforderungen an ein neues Verfahren zur Zellstoffgewinnung gemeinsam gegenübergestellt werden.

1. Umweltfreundlichkeit des Aufschlusses

Notwendigerweise müssen die Werte der Tabelle 10 über Belastungen aus Abluft und Abwasser noch sehr lückenhaft bleiben und haben höchstens den Charakter von unverbindlichen

Tabelle 10: Luft- und Abwasserbelastung

Luftbelastung				
Verfahren	ACV	ASAM	OGC	AC
Extraktions-M.	Essigsäure Butylacetat	Meth.	Meth.	Ethanol
Auflagen	TA-Luft	TA-L	TA-L	TA-L
Abwasserbelastung				
Bleichsequenz	ZZP (Ess.)	OZEP/ZEP	ODEPD	CEDED
CSB (kg/t)	k.A.	10 - 20	> 40	k.A.
BSB ₅ (kg/t)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
AOX (kg/t)	-	- *	0,8	> 1
Menge (m ³)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

* für chlorfreie Bleiche

Schätzwerten. Die Abluftwerte müssen sich nach der TA-Luft richten, während die Verbrennungskessel auch der Großkesselfeuerungsanlagenverordnung unterworfen werden müssen. Für die reduzierende Verbrennung und die Rückgewinnung des SO₂ gilt die Umweltfürsorge auch für klassische Sulfatprozesse.

Es steht außer Frage, daß zu den Abgasemissionen auch die Abwassersituation geklärt sein muß, wobei hinsichtlich der Wasserwirtschaft der Zellstoffanlage die Bleicherei zusammen mit dem eigentlichen Aufschluß als Einheit zu sehen ist.

Ob die projektierten oder erwünschten Laugerücknahmen und damit die geringen Belastungen voll erreicht werden oder sogar noch unterschritten werden, kann erst durch einen technischen Betrieb, zumindest durch entsprechende Untersuchungen an Pilotanlagen, erhärtet werden.

2. Flexibilität hinsichtlich des Einsatzstoffes

Mit Ausnahme des Allcell-Verfahrens, welches nur für die Verarbeitung von Laubholz Zellstoff konzipiert ist, ermöglichen die übrigen Verfahren in ihren jeweiligen Entwicklungsstadien die Verarbeitung sowohl von Nadelholz (inkl. Kiefer) als auch von Laubholz und Einjahrespflanzen; sie zeigen somit die gewünschte Flexibilität.

3. Chlorfreie oder chlorarme Bleiche

Chlorfreie und chlorarme Bleiche sind in den drei Verfahren möglich, wengleich die Erprobung im Dauerbetrieb noch nicht überall erfolgt ist und somit eine quantitative Abgrenzung gegenüber den klassischen Verfahren zur Zeit sehr vorsichtig, wenn auch positiv beurteilt werden sollte.

4. Qualitäten im Vergleich mit Sulfatzellstoff

Über die Qualität der ungebleichten Zellstoffe, d.h. Ausbeute, Kappa-Zahl und Weißgrad sowie DPw, wurde bei der Vorstellung der Verfahren im einzelnen berichtet. Hier sollen, soweit vorhanden, Ausbeuten und physikalische Daten der gebleichten Zellstoffe verglichen werden.

Der Vergleich wurde für die Verarbeitung und Bleiche von Fichtenzellstoffen durchgeführt. Es handelt sich um veröffentlichte Daten, die erkennen lassen, daß die Eigenschaften des Sulfatzellstoffs, wenn auch mit Abweichungen in den einzelnen Punkten, erreicht werden. Nach den bisherigen Erkenntnissen sind die ASAM-Zellstoffe den Sulfatzellstoffen gleichwertig, wenn nicht sogar geringfügig überlegen (Tab. 11).

Tabelle 11: Vergleich der Eigenschaften von gebleichten Nadel-Zellstoffen (Fichte) aus den einzelnen Verfahren

	Sulfat- verfahren	Acetosolv- verfahren	ASAM- verf.	Organocell- verfahren
Ausbeute (%)	44	k.A.	49	43
Reißlänge (m)	10000	11 - 12000	13000	8100
Durchreißfestigkeit (cN)	110	65	110	-
Weißgrad (%)	86	80,9	85 - 88	88,5
Mahlgrad (°SR)	-	30	25	20
Bleichsequenz	CEDED	ZZPe	CEHD	ODEPD

Die Korrelation zwischen den Ergebnissen von Aufschluß und Bleichung ist aus den Unterschieden der Aufschlußchemikalien erklärbar. In allen Fällen fehlt noch die technische Optimierung, so daß die vorangegangene Tabelle nur einen ersten Hinweis geben kann.

5. Herstellungsmöglichkeit von Chemiezellstoffen

Aus allen Verfahren sollte sich durch die Einschaltung einer Vorhydrolyse ein brauchbarer Chemiezellstoff gewinnen lassen. Es

liegt jedoch bisher nur eine Publikation von P a t t und P u l s²¹ vor, die über die Qualität eines Chemiezellstoffs nach dem ASAM-Prozeß mit einer Vorhydrolyse ausführlicher berichtet (Tab. 12).

Tabelle 12: Qualitätsmerkmal einiger handelsüblicher Chemiezellstoffe im Vergleich zu einem Vorhydrolyse-ASAM-Zellstoff

Herkunftsland	Holzart	Verfahren	DP _w	R-10	Mannose % auf Zellst.	Xylose % auf Zellst.
Deutschland	Fichte	Ca-Sulfit	3560	92,6	2,2	3,8
Finnland	Fichte	Na-Sulfit	3610	91,3	3,8	3,5
USA	N.-Holz	Vorhydroly. Sulfit	3010	91,7	4,4	4,0
Deutschland	Fichte	Vorhydroly. ASAM (Labor-Vers.)	3630	95,1	2,1	3,0

Prozeßparameter: 0,2 - 0,3 % H₂SO₄ Vorhydrolyse
Temperatur des Aufschlusses 175 °C
Weißgrad 87,4 %
Ausbeute 39,8 %

6. Chemikalienrückgewinnung und Energieverbrauch

Über die Rückgewinnungsquote der verwendeten Chemikalien kann aus den vorliegenden Entwicklungsstadien heraus noch keine verbindliche Zahl gewonnen werden. Eine Abschätzung läßt für das Methanol ca. 97 %, eventuell auch mehr, erwarten. Die Alkalirückgewinnung und die des SO₂ richten sich nach dem Stand der an sich konventionellen Verfahrensschritte der Laugeverbrennung und Kaustifizierung. Energiebilanzen und Verbrauchszahlen liegen noch nicht zum Vergleich vor.

7. Nutzung von Hemicellulosen und Lignin

Während das ASAM-Verfahren grundsätzlich nur auf die Erzeugung eines Zellstoffs ausgerichtet ist, enthalten die Grundkonzeptionen des Alcell-Prozesses, des Organocell-Verfahrens sowie des Acetosolv-Verfahrens die Möglichkeit, die Nebenprodukte Lignin und Hemicellulosen zusätzlich zu nutzen.

Diese dafür vorgesehenen Prozeßstufen sind jedoch entweder verfahrenstechnisch nicht entwickelt bzw. ausgereift oder stoßen noch auf prinzipielle Schwierigkeiten im Detail, die im Rahmen weiterer Entwicklungen beseitigt werden müssen.

Es ist einerseits verständlich und auch wirtschaftlich sinnvoll, daß die Industrie zunächst an der Entwicklung eines ökonomischen und umweltschonenden Verfahrens zur Zellstoffgewinnung interessiert ist, da auch hier ein mehr oder weniger in seinen Chancen überschaubarer Markt der entsprechenden Größe zu erwarten ist.

Es wäre andererseits jedoch auch kurzfristig, das zur Verfügung stehende Rohmaterial Holz unter dem Gesichtspunkt eines nachwachsenden Rohstoffs nicht so vollständig wie möglich für Veredelungsprozesse zu nutzen. Falls sich das Acetosolv-Verfahren auch technisch realisieren läßt, ist dort eine sehr einfache und relativ vollständige Gewinnung möglich. Desgleichen ist eine partielle (ca. 40 %) Gewinnung des Lignins und der Hemicellulose aus der ersten Stufe des Organosolv-Verfahrens möglich, während die Gewinnung aus der Alkali enthaltenden Lauge der zweiten Stufe die Einschaltung einer Elektrolyse erfordert. Auch beim Alcell-Verfahren ist die Nutzung der Begleitkomponenten vorgesehen.

Schlußbemerkung und Ausblick

Schon in der Einleitung war darauf hingewiesen worden, daß der Markt für Papierzellstoff der ungleich bedeutendere Marktsektor gegenüber dem Markt für Chemiezellstoff ist. Dement-

sprechend liegt der kurzfristige Entwicklungsschwerpunkt bei den neuen Verfahren auf der umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Herstellung von Papierzellstoff alternativ zu den bestehenden klassischen Verfahren.

Alle in diesem Referat vorgestellten Prozesse stehen unterschiedlich weit im Vorfeld der technischen Anwendung, wobei der Organocell-Prozeß der großtechnischen Anwendung am nächsten steht. Die mitgeteilten Daten über Qualitäten und Umweltbelastungen sowie Ausbeuten und Rückgewinnungsquoten für Chemikalien müssen unter diesem Vorbehalt gesehen werden.

Trotzdem wäre es gerade jetzt, wo der Entwicklungsprozeß noch im Gange ist, außerordentlich wichtig, auch längerfristig wirkende Gesichtspunkte in die Entwicklungsarbeit mit einzubeziehen und die Frage nach zukünftigen Perspektiven der Cellulose-Chemie zu stellen sowie ihrer Rückwirkung auf das Einsatzprodukt Zellstoff.

Gerade die Cellulose als natürliches Polymer mit interessanten chemischen und physikalischen Grundeigenschaften auf nicht fossiler Basis und mit seinem kaum erschöpfbaren Nachlieferungspotential darf aus langfristigen Szenarien nicht herausgeredet werden. Hier ist eine branchenübergreifende Forschung und Entwicklung gefordert, aus der sich die Zellstoffhersteller etwa mit Rücksicht auf kurzfristige Marktverhältnisse nicht heraushalten können und dürfen. Gerade weil es sich um langfristige Zukunftsprogramme und die Zusammenarbeit mehrerer Industriebranchen handelt, ist natürlich die öffentliche Hand in der Hilfestellung über entsprechende Forschungsmittel besonders gefordert.

Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Gewinnung und Nutzung der in der Biomasse Holz enthaltenen Nebenprodukte Hemicellulose und Lignin. Auch diese Substanzgruppen können nur als Rohstoffe einen Markt gewinnen und zu Folgeentwicklungen anregen, wenn ein bestimmtes Preis-, Mengen- und Qualitätspotential besteht.

Hierzu ist es also erforderlich, parallel mit den Entwicklungen zum Zellstoffherstellungsprozeß an der Separierung dieser Stoffkomponenten weiterzuarbeiten. Natürlich stehen diese Entwicklungen in Konkurrenz zur rein energetischen Vermarktung, etwa im Rahmen der Chemikalienrückgewinnung. Um aber die Diskussion aus dem Stadium der Spekulation herauszuführen, müssen die Prozesse in Verbindung mit den Aufschlußverfahren soweit entwickelt sein, daß Kosten und Qualität eine sachliche Beurteilung erlauben.

Wenn gezeigt werden konnte, daß in der Zellstoffindustrie ein Entwicklungsprozeß zu alternativen und umweltfreundlichen Verfahren im Gange ist und die bisherigen Ergebnisse eine positive Perspektive erlauben, wobei auch Optionen in Richtung Chemiezellstoff und Nebenprodukteverwertung bestehen, dann hat dieser Vortrag seinen Zweck erfüllt.

Literatur

- 1) Jahresbericht VdP 1981 und VdP 1987
- 2) Franzreb, I.P.: Was erwartet die klassische Zellstoffindustrie von den neuen Herstellungsverfahren; Vortrag Tagung Zellcheming, Juni 1989, Baden-Baden
- 3) Wiltshire, W.A., Davis, I.L., et al.; Proc. Tech. Sect. Paper Makers Assoc. of Great Britain & Ireland 24 (1944) 347
- 4) Herdle, L., Pancoast, L., MacClaren; Tappi 47 . 617 (1984)
- 5) De Haas, G., Lang, C.I.; US-Pat. 3553076
- 6) Young, R.A., Davis, J.L.; Holzforschung 40, 99-108 (1986)
- 7) Nimz, H.H., et al.: Zellstoffgewinnung und Bleiche nach dem Acetosolv-Verfahren; Vortrag Tagung Zellcheming, Juni 1989, Baden-Baden
- 8) Nimz, H.H., et al.; Holz-Zentralbl. Nr. 95/96 (August 1988)
- 9) Williamson, P.N.; Pulp Pap. Can. 88, 12 (1987)

- 10) Anonymus; Alcell, Repap Enterprises Corporation Inc., August 1987, Firmenschrift
- 11) Diebold, V.B., Cowan, W.F., Walsh, I.K.; US-Pat. 410016 (1978)
- 12) Katzen, R., Frederickson, R., Brush, B.F; Chem. Eng. Prog. 62, Februar (1980)
- 13) Kleinert, T.N., Tayenthal, K.; Angew. Chem. 44, 788 (1931)
- 14) Kleinert, T.N.; Tappi 57 (8), 99 (1974)
- 15) Kordsachia, O., Patt, R.; Holzzentralblatt Nr. 81, 1220 (1988) Juli
- 16) Patt, R., Kordsachia, O., Kopfmann, K.: Wirtschaftliche, technologische und ökologische Aspekte der Zellstoffherstellung nach dem ASAM-Verfahren; Vortrag Tagung Zellcheming, Juni 1989, Baden-Baden
- 17) Anonymus: Die Pilotanlage für das ASAM-Verfahren; Firmenschrift Kraftanlagen, Heidelberg
- 18) Edel, E.: Die Demonstrationsanlage für das Organocell-Verfahren vor dem Anlauf; dpw - Deutsche Papierwirtschaft 762 (1987/1)
- 19) Edel, E.: Das Organocellverfahren - Bericht über den Betrieb einer Demonstrationsanlage; Vortrag Zellcheming Tagung, Juni 1989, Baden-Baden
- 20) Edel, E.; persönliche Mitteilung
- 21) Saake, B., Puls, J., Patt, R.: Herstellung von Chemiezellstoffen mit hohem Alpha-Cellulosegehalt und hohem DP-Wert; Vortrag Tagung Zellcheming, Juni 1989, Baden-Baden

Diskussion

Schleicher: Für Chemiezellstoffe gelten ja andere Qualitätskriterien als für Papierzellstoffe. Sie hatten das zuletzt schon angedeutet.

Sind Aussagen möglich, inwieweit auch die anderen Verfahren zur Herstellung von Chemiezellstoffen geeignet sind und wurden auch schon Verarbeitungsversuche gemacht?

Schliephake: So viel ich weiß, sind keine Verarbeitungsversuche gemacht worden. Wir haben bisher nur Laborerfahrungen - mit Ausnahme beim Organocellverfahren - und Organocell hat schon einige Ihrer Chemiezellstoffe überprüfen lassen, aber wie zu erwarten war, sind sie in der Qualität nicht so, daß sie für die Anforderung hoher DP-Werte und gleichzeitig hoher Alphacellulosewerte verwendet werden können.

Krässig: Ich muß die Aussage von Herrn Professor Schliephake bestätigen. Es gibt bisher keine Verarbeitungsversuche für derartige neue Zellstoffverfahren und der sich daraus ergebenden Zellstoffe.

Wir haben uns vor Jahren in Lenzing den Organosolvprozeß angesehen und dabei bestätigt, daß der Organosolvprozeß Rohzellstoff ergibt, der zusätzlich mit mehr Bleichmittelaufwand gebleicht werden muß. Falls man diesen Rohzellstoff dann aber auf den üblichen 90 %-Alphagehalt gebracht hat, hat er sich im Labormaßstab zu einer vernünftig filtrierbaren Viskose verarbeiten lassen.

Charakterisierung und Beeinflussung der Reaktivität von Chemiezellstoffen

Prof. Dr. H. Schleicher, Dr. J. Kunze, Dr. H. Lang, Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerchemie "Erich Correns", Teltow-Seehof, DDR

Die verschiedenen Cellulosereaktionen werden in unterschiedlicher Weise durch die Strukturparameter der Cellulose (Poren, Fibrillen, Kristallinität, Wasserstoffbrückenbindungen) beeinflusst oder limitiert. Deshalb sind Zellstoffreaktivität oder -accessibilität keine absoluten, sondern nur relative Größen. Die Zugänglichkeit der Poren hat einen um so größeren Einfluß auf den Reaktionsablauf, je geringer die Quellkraft des Reaktionsmediums und je größer die reagierenden Moleküle sind. Die Wasserstoffbrückenbindungen in Zusammenhang mit der Fibrillenstruktur sind für die meisten Reaktionen von erheblicher Bedeutung. Der Einfluß des Kristallinitätsgrades auf die einzelnen Reaktionen ist unterschiedlich, er wird jedoch oft überschätzt. Beim Viskoseprozeß wird die Zellstoffreaktivität stark durch die Fibrillenstruktur beeinflusst. Durch den Zellstoffherstellungsprozeß bedingte Unterschiede in der Struktur und Verarbeitbarkeit der Zellstoffe lassen sich aus den C-6-Linien der Festkörper-¹³C-NMR-Spektren erkennen. Schlecht verarbeitbare Zellstoffe haben eine breitere Molmassenverteilung als gut verarbeitbare Zellstoffe, wobei wir annehmen, daß die hochmolekularen Celluloseanteile nicht primär für die schlechte Reaktivität verantwortlich sind, sondern lediglich eine unzureichende Veränderung der nativen Struktur beim Zellstoffherstellungsprozeß signalisieren. Weitere mit der Fibrillenstruktur und der Molmassenverteilung zusammenhängende Charakterisierungsmethoden werden behandelt. Für die Herstellung von Viskosezellstoff guter Verarbeitbarkeit ist neben einem hinreichend starken hydrolytischen Angriff eine weitgehende Ligninentfernung bereits beim Aufschlußprozeß erforderlich. Weitere Möglichkeiten der Struktur- und Reaktivitätsbeeinflussung der Zellstoffe durch Trocknung, Bestrahlung und andere Aktivierungsbehandlungen werden diskutiert.

The different cellulose reactions are influenced or limited by the various structural parameters of the cellulose (pores, fibrils, crystallinity, hydrogen bonds) in different way. Therefore the reactivity or accessibility are not absolute but only relative parameters. The influence of accessibility of the pores of the pulp increases with decreasing swelling power and increasing size of the molecules of the reaction media. The hydrogen bonds in connection with the structure of the fibrils have considerable importance for the most cellulose reactions. The influence of the degree of crystallinity is different for the various cellulose reactions but often it is overestimated. The reactivity of the pulp for the viscose process is strongly influenced by the structure of the fibrils. The C-6-lines of the solid state-¹³C-NMR-spectra reveals differences in structure and processibility of pulp caused by different pulping conditions. Pulps with bad processibility have a broader mol weight distribution than pulps with good processibility. We suppose that not the high molecular parts of the cellulose are primary reason for the bad reactivity but they signal an insufficient destruction of the native structure during the pulping process. Additional characterization methods connecting with the structure of the fibrils and the mol weight distribution of the pulps are described. For the production of viscose pulp with good processibility beside a sufficient hydrolytic attack an extensive removing of the lignin already during the pulping process is necessary. Further possibilities to change structure and reactivity of the pulps by drying, irradiation and other activating treatments are discussed.

1. Einleitung

Die meisten Cellulosereaktionen laufen unter heterogenen Bedingungen ab. Deshalb hat die übermolekulare Struktur der eingesetzten Zellstoffe einen mehr oder minder großen Einfluß auf den Reaktionsablauf und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte. Die verschiedenen Cellulosereaktionen werden jedoch in unterschiedlicher Weise durch die einzelnen Strukturparameter der Cellulose beeinflusst oder limitiert. Deshalb sind Reaktivität bzw. Zugänglichkeit von Zellstoffen keine absoluten, sondern nur relative Größen, die, streng genommen, nur für die Bedingungen gelten, unter denen sie ermittelt wurden.

Nachfolgend soll zunächst auf einige allgemeine Zusammenhänge zwischen übermolekularer Struktur und Reaktionsverhalten der Cellulose eingegangen werden. Darauf aufbauend wer-

den dann Möglichkeiten zur Charakterisierung der Verarbeitbarkeit und zur Beeinflussung von Struktur und Reaktivität von Zellstoffen behandelt.

2. Einfluß der verschiedenen Strukturparameter auf das Reaktionsverhalten der Cellulose

Die übermolekulare Struktur der Zellstoffe wird beeinflusst von:

- der Art und Qualität des Rohmaterials zur Zellstoffherstellung, wie z.B. Holzart oder Einjahrespflanzen,
- den Aufschluß-, Bleich- und Trocknungsbedingungen,
- eventuellen Aktivierungsbehandlungen,
- Strukturveränderungen zu Beginn von Umsetzungen durch die einwirkenden Medien.

Durch Behandlung der Cellulose werden meist mehrere Strukturparameter gleichzeitig, aber in unterschiedlichem Ausmaß und mitunter auch in unterschiedlicher Richtung verändert. Daher ist es teilweise schwierig zu ermitteln, in welchem Umfang welche Strukturparameter der Cellulose den Reaktionsablauf beeinflussen.

Sowohl für Umsetzungen und Löseprozesse der Cellulose als auch für deren Verhalten bei Trennprozessen und nicht zuletzt für Färbevorgänge spielt das Porensystem eine wichtige Rolle. Damit ein Reagenz mit der Cellulose reagieren kann, ist es notwendig, daß es über die Poren in das Innere der Cellulosepartikel eindringt, denn ein Reaktionsablauf ausschließlich von der Partikeloberfläche her ist nicht möglich. Durch verschiedene Behandlungen der Cellulose, wie z.B. Trocknungs- oder Quellprozesse, kann das Porensystem stark verändert werden. Die zum Zeitpunkt der Reaktion vorliegende Porenstruktur wirkt sich umso stärker limitierend auf den Reaktionsablauf aus, je größer die reagierenden Moleküle sind und je geringer die Quellkraft des Mediums ist. Bei Betrachtungen zur Rolle des Porensystems muß beachtet werden, daß die untere Grenze nicht streng definiert ist und bei verschiedenen Reaktionen bzw. Messungen es gleitende Übergänge zu den wenig geordneten Bereichen geben kann.

Im nativen Zustand liegt die Cellulose in Fibrillenform vor. Verschiedene Untersuchungsergebnisse, vor allem zur Alkalisierung der Cellulose, bestätigen die Feststellung von F e n g e l, daß es die einheitliche Elementarfibrille nicht gibt, sondern daß ein mehr oder minder breites Verteilungsspektrum der Fibrillen- bzw. Kristallitdurchmesser vorliegt. Wie aus Level-off-DP-Messungen erkennbar ist, kann es durch die verschiedenen Behandlungen der Cellulose zu einer Aufspaltung fibrillärer Bindungen kommen. Zusätzlich kann hierbei das zwischenfibrilläre Bindungssystem durch Sprengung eines Teils der Bindungen geschwächt werden, was erst bei Nachfolgereaktionen erkennbar wird.

Der Bindungszustand der Fibrillen hat für eine ganze Reihe von Reaktionen einen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf.

Wie aus Röntgenuntersuchungen hervorgeht, besitzen die verschiedenen Cellulosematerialien einen unterschiedlich hohen kristallinen Ordnungsgrad. Neben den hochgeordneten Bereichen existieren in den Cellulosen wenig geordnete Bereiche, wobei die Vorstellung besteht, daß diese sich bei nativer Cellulose an den Kristallit- bzw. Fibrillenoberflächen und in gewissen Abständen längs der Faserachse befinden.

Unterschiede im Kristallinitätsgrad wirken sich bei den einzelnen Reaktionen verschieden aus. Während zum Beispiel beim Viskoseprozeß keine Korrelation zwischen Kristallinitätsgrad und Verarbeitbarkeit der Zellstoffe besteht, wird die thermische Beständigkeit der Cellulose mit sinkendem Kristallinitätsgrad verringert.

Veränderungen der übermolekularen Struktur der Cellulose wirken sich also bei den verschiedenen Cellulosereaktionen unterschiedlich aus, was besonders deutlich beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beim Übergang von Heterogen- zu Homogenreaktionen zu erkennen ist (Tab. 1). Nachfolgend soll besonders der Einfluß der übermolekularen Struktur des Zellstoffs auf den Viskoseprozeß betrachtet werden.

Tabelle 1: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Heterogen- und Homogenreaktionen

Reaktion	RGK-Verhältnis
Carboxymethylierung	1 : 2
Cyanethylierung	1 : 8
Thermischer Abbau	1 : 4
Enzymatischer Abbau	1 : 10000

3. Methoden zur Charakterisierung von Struktur und Reaktivität von Zellstoffen

Die Methoden zur Charakterisierung von Struktur und Reaktivität der Zellstoffe kann man grob schematisiert in drei Gruppen einteilen:

1. Physikalische Methoden zur direkten Erfassung von Strukturparametern der Cellulose, wie z.B. Röntgenuntersuchungen, EM-Untersuchungen, Porositätsmessungen, Untersuchungen mittels IR-, Raman- oder-¹³C-NMR-Spektroskopie.
2. Accessibilitätsmethoden, d.h. Methoden zur Bestimmung der Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen oder des Porensystems bzw. anderer Strukturelemente der Cellulose, wie z.B. Dampfsorption, Hydrolyse, Formylierung oder bestimmte Oxydationsprozesse.
3. Methoden zur Bestimmung der Reaktivität bzw. der Verarbeitbarkeit von Zellstoffen bei bestimmten Prozessen, wie z.B. beim Viskoseverfahren oder bei der Acetylierung.

Bei den Verarbeitungsprüfmethoden wird angestrebt, die bei der Zellstoffverarbeitung herrschenden Reaktionsbedingungen zu simulieren und geeignete Meßgrößen, wie z.B. Filterverstopfungskonstanten, Gelpartikelgehalt, ungelöster Rückstand, erreichter Substitutionsgrad, zu ermitteln, die mit dem Verarbeitungsverhalten der Zellstoffe im Betrieb korrelieren. Diese Methoden kann man in zwei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören jene Methoden, bei denen im Labormaßstab die Zellstoffverarbeitung sowohl hinsichtlich apparativer Gestaltung als auch der chemischen Reaktionsbedingungen weitgehend den Betriebsbedingungen angepaßt wird. Zu nennen sind hier besonders Prüfviskosierungen und Testacetylierungen mit anschließender Bestimmung des Filterwertes. Diese Methoden liefern praxisrelevante Aussagen. Sie haben jedoch den großen Nachteil, daß sie erhebliche apparative Voraussetzungen, einen hohen manuellen Aufwand und relativ lange Zeit von Beginn der Prüfung bis zum Vorliegen des Ergebnisses benötigen. Es hat daher vielfältige Bemühungen gegeben, mit einfacheren und schneller durchzuführenden Methoden die Verarbeitbarkeit des Zellstoffs zu charakterisieren. Für die Zellstoffcharakterisierung zur Viskoseverarbeitung sei erinnert an die auf *B a r t n e k* zurückgehenden und danach mehrfach modifizierten Methoden zur Bestimmung des Merzerisier- und Sulfidierwiderstandes, wonach also die bei der Emulsionsxanthogenierung mit wechselnden NaOH-Konzentrationen und Schwefelkohlenstoffmengen ungelöst gebliebene Cellulosemenge bestimmt wird, die als Maßzahl für die Reaktivität dient. Diese und ähnliche Methoden sind zur Erkennung grober Unterschiede in der Verarbeitbarkeit von Chemiezellstoffen, jedoch nicht zur sicheren Erfassung feinerer Unterschiede geeignet. Ausgehend von der Erkenntnis, daß von den Hydroxylgruppen der Cellulose nur ein Teil direkt zugänglich ist, wurden vor einigen Jahrzehnten eine Reihe physikochemischer Methoden zur Charakterisierung der übermolekularen Struktur der Cellulose entwickelt, die unter dem Sammelnamen Accessibilitätsmethoden bekannt sind. Die wichtigsten hiervon sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Wenn man mit diesen Methoden Baumwolle, Holzzellstoff und Regeneratcellulose vergleicht, so kann man generell eine Zunahme der Zugänglichkeit der Cellulose feststellen (Tab. 3).

Tabelle 2: Accessibilitätsmethoden und andere chemische Methoden zur Charakterisierung der übermolekularen Struktur von Cellulose (Auswahl)

Dampfsorption
Deuteriumaustausch
Säurehydrolyse
Jodsorption
Wasserrückhaltevermögen
Formylierung
Hydroxylreaktivität

Tabelle 3: Vergleich der Zugänglichkeit von Baumwolle, Holzzellstoff und Regeneratcellulose mit verschiedenen Accessibilitätsmethoden (Angaben nach Jeffries et al.³)

Prüfmethode	Zugänglichkeit in %		
	Baumwolle	Holzzellstoff	Regeneratcellulose
Dampfsorption	42	49	77
Deuteriumaustausch	42	55	72
Säurehydrolyse	10	14	28
Jodsorption	13	27	52
Formylierung	21	31	63

In der Praxis geht es jedoch weniger darum, das unterschiedliche Reaktivitätsverhalten von Linters, Holzzellstoff und Regeneratcellulose zu charakterisieren, sondern beispielsweise 2 Buchensulfzellstoffe oder 2 Linters miteinander zu vergleichen, und es erhebt sich die Frage: Wie weit sind die Accessibilitätsmethoden hierfür geeignet? Es muß festgestellt werden, daß dies nur sehr bedingt möglich ist. So fanden wir zwar beispielsweise für verschiedene Zellstoffserien mit unterschiedlicher Verarbeitbarkeit gewisse Zusammenhänge zum Level-off-DP, indem sinkender Level-off-DP mit verbesserter Verarbeitbarkeit einherging. Die zahlenmäßigen Unterschiede waren jedoch meist gering und lagen teilweise innerhalb der Fehlergrenzen der Methode, so daß diese Methode beim Vergleich verschiedener Zellstoffe zwar Hinweise ergeben kann, aber zur allgemeinen Reaktivitätsbeurteilung von Chemiezellstoffen nicht geeignet ist. Eine Kennzahl, die zur Charakterisierung von Papierzellstoffen mit herangezogen wird, ist das Wasserrückhaltevermögen. Obwohl auch die verschiedenen Chemiezellstoffe Unterschiede in den WRV-Werten aufweisen, gibt es keine Korrelation zur Reaktivität.

Ausgehend von früheren eigenen Ergebnissen an aktivierten Zellstoffen und Angaben von *E r d m a n n*⁴ über Unterschiede im WRV-Wert von regenerierten Alkalicellulosen beim Vergleich von thermisch behandeltem bzw. mit Elektronen bestrahltem Zellstoff mit unbehandeltem Zellstoff, haben wir geprüft, inwieweit sich unterschiedliche Reaktivitäten der Zellstoffe beim Viskoseprozeß in dieser Kenngröße widerspiegeln. Hierzu wurde Zellstoff mit 18%iger Natronlauge alkalisiert, die überschüssige Lauge abgetrennt, die Alkalicellulose mit Säure versetzt, ausgewaschen und anschließend der WRV-Wert bestimmt. Die Tabelle 4 zeigt die Veränderungen im WRV-Wert der Zellstoffe und im WRV-Wert der alkalisierten und regenerierten Cellulosen durch verschiedene aktivierende Behandlungen der Cellulose, die zu einer Reaktivitätserhöhung führen. Während der WRV-Wert der Zellstoffe durch die Behandlungen infolge des Verschließens eines Teils der Poren sogar abnimmt, steigt in Übereinstimmung mit der Reaktivität der Cellulose der WRV-Wert der regenerierten Alkalicellulose an, und zwar umso mehr, je stärker die Reaktivität des Zellstoffs durch die Aktivierungsbehandlung erhöht wurde. Von uns durchgeführte Untersuchungen an einer Reihe von Zellstoffen, die durch unterschiedliche Herstellungs-

bedingungen Unterschiede in der Verarbeitbarkeit beim Viskoseprozeß aufwiesen, ließen zunächst auch eine gleichsinnige Änderung von Zellstoffreaktivität und WRV-Wert der alkalisierten und regenerierten Cellulose erkennen.

Tabelle 4: Einfluß von Aktivierungsbehandlungen eines Buchen-Sulfit-Zellstoffes auf dessen WRV-Wert, den WRV-Wert der alkalisierten und regenerierten Cellulose sowie den Viskosefilterwert (Angaben nach Erdmann⁴)

Zellstoff-behandlung	WRV des Zellstoffs in %	WRV der alkalisierten u. regenerierten Cell. in %	Viskositäts-korrigierter kw-Wert
ohne	69	128	1113
90 Minuten erhitzen auf 140°C	61	143	743
Elektronenbestrahlung 7,5 kGy + 90 min erhitzen auf 140°C		187	143

Bei einer Ausdehnung des Versuchsmaterials konnte dies jedoch nicht bestätigt werden. Bei Variation der Zellstoffherstellungsbedingungen, die zu einer Veränderung der Zellstoffreaktivität führen, werden offensichtlich mehrere den WRV-Wert des Zellstoffs und der alkalisierten und regenerierten Cellulose beeinflussende Faktoren, wie z.B. Porenstruktur, fibrillärer Bindungszustand, Hemicellulosegehalt, in unterschiedlicher Weise verändert, so daß im Gegensatz zur Strukturveränderung durch einige Aktivierungsbehandlungen keine generelle Korrelation zwischen WRV-Wert der regenerierten Alkalicellulosen und der Zellstoffreaktivität besteht.

Wie in verschiedenen Viskosebetrieben festgestellt und von V o r i⁵ beschrieben wurde, weisen die Filtrerrückstände der Viskosefiltration einen höheren DP der Cellulose als die Gesamtviskose auf. Es erhebt sich daher die Frage, ob sich aus der Molmasseverteilung der Zellstoffe Rückschlüsse auf deren Reaktivität ableiten lassen. Aus Untersuchungen zur Zellstoffreaktivität, die in Kooperation mit verschiedenen Einrichtungen durchgeführt wurden, und Literaturangaben⁶ sind wir zu folgender Auffassung gelangt:

- In Abhängigkeit von den Koch- und Bleichbedingungen der Zellstoffherstellung können sich bei gleichem viskosimetrisch ermitteltem Durchschnittspolymerisationsgrad die Molmasseverteilungen der Zellstoffe deutlich unterscheiden.
- Unter vergleichbaren Bedingungen weisen Zellstoffe mit enger Molmasseverteilung eine bessere Reaktivität auf als Zellstoffe mit breiter Molmasseverteilung.
- Die hochmolekularen Celluloseanteile sind nicht direkt für die schlechte Reaktivität verantwortlich, sondern sie signalisieren lediglich eine unzureichende Strukturveränderung beim Zellstoffherstellungsprozeß.
- Manche Zellstoffe zeigen trotz gleicher Molmasseverteilung unterschiedliche Reaktivitäten, und durch manche Behandlungen der Cellulose, wie z.B. Ammoniakbehandlung, kann ohne Veränderung der Molmasseverteilung die Reaktivität verbessert oder verschlechtert werden.

Die Ermittlung von Strukturparametern der Cellulose durch physikalische Methoden hat den Vorteil, daß die Struktur der Cellulose durch die Analyse unverändert erfaßt wird. Es bestehen jedoch keine generellen Zusammenhänge zwischen dem Kristallinitätsgrad und der Reaktivität der Cellulose. Auch zwischen den durch Porositätsmessungen ermittelten Porenvolumen von Zellstoffen und Linters und deren Verarbeitbarkeit bei der Viskosierung bzw. Acetylierung konnten wir keine Korrelation feststellen, während jedoch für die Cellulosenitrattherstellung ein solcher Zusammenhang beschrieben wird⁷.

Eine moderne Methode zur Erfassung von Strukturunterschieden der Cellulose stellt die hochauflösende Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie dar.

Beim Vergleich der Festkörper-¹³C-NMR-Spektren einiger Zellstoffe und Linters, von denen bekannt war, daß sie sich bei der Herstellung von Viskosefasern bzw. Celluloseacetat unterschiedlich gut verarbeiten ließen, stellten wir fest, daß kleine, aber signifikante Unterschiede auftreten können, die sich hauptsächlich bei den C-6-Linien zu erkennen geben (vgl. Abb. 1 bis 3).

Die Originalspektren der Zellstoffe bzw. Linters sind jedoch zur zahlenmäßigen Erfassung der die Reaktivität beeinflussenden Strukturunterschiede der Cellulose nur bedingt geeignet. Wir haben daher mit Hilfe geeigneter Rechenprogramme eine Zerlegung der Spektren in zugrundeliegende Einzellinien vorgenommen. Die Intensitäten der Einzellinien sind dann einer quantitativen Auswertung gut zugänglich. Durch empirische Vergleiche stellten wir fest, daß mit steigender Reaktivität der Zellstoffe sich das Intensitätsverhältnis der beiden C-6-Linien bei 65,5 und 62 ppm zu höheren Werten verschiebt. Es besteht jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Intensität der

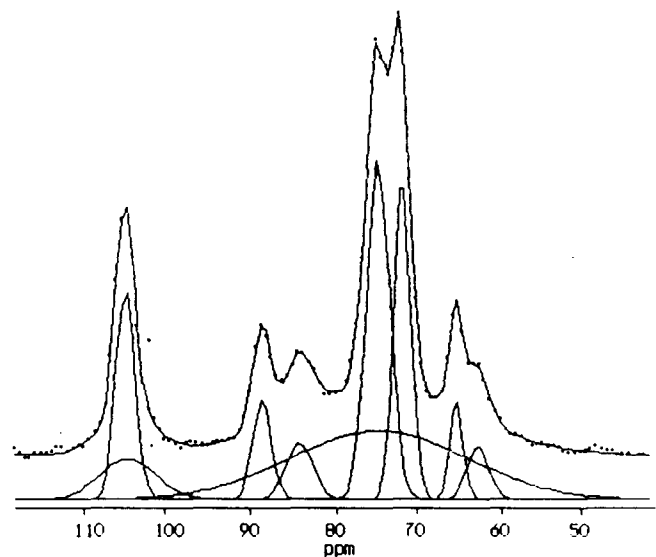


Abb. 1: Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum eines Buchen-Sulfit-Zellstoffs guter Reaktivität

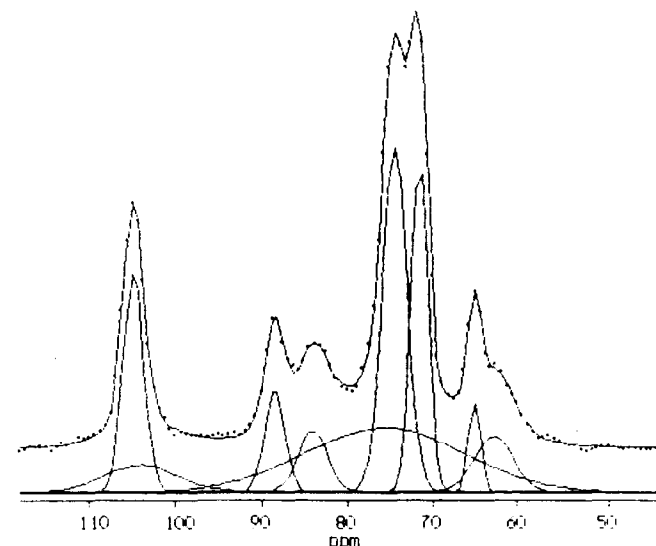


Abb. 2: Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum eines Buchen-Sulfit-Zellstoffs mittlerer Reaktivität

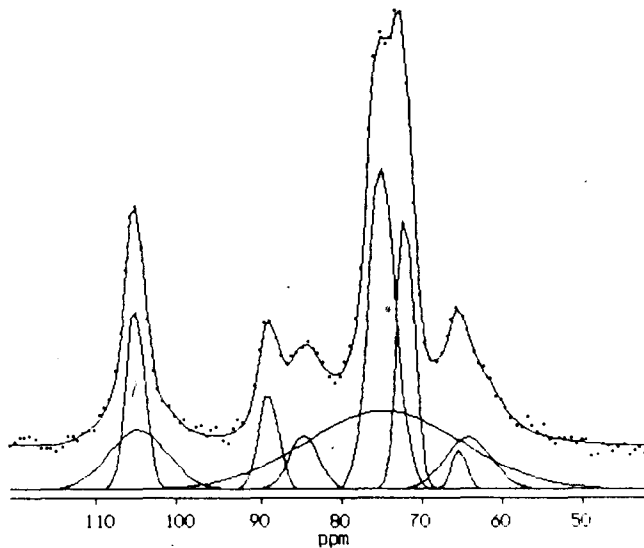


Abb. 3: Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum eines Buchen-Sulfit-Zellstoffs sehr schlechter Reaktivität

C-6-Linien und der Verarbeitbarkeit der Zellstoffe. Da bei den Zellstoffen unterschiedlich gute Verarbeitbarkeit, teilweise auch Unterschiede in den C-4-Linien auftraten, suchten wir nach einer aus den ¹³C-NMR-Spektren errechneten Maßzahl, die möglichst gut mit der Verarbeitbarkeit der Zellstoffe korreliert. Wir fanden durch empirische Vergleiche, daß die auf folgende Weise berechnete, von uns als Reaktivitätskennzahl R bezeichnete Größe am besten mit der aus der betrieblichen Verarbeitung bzw. durch Filterwertmessungen bekannten Reaktivität der Zellstoffe korreliert.

$$R = \frac{\text{Höhe der C-6-Linie bei 65,5 ppm}}{\text{Höhe der C-6-Linie bei 62 ppm}} \cdot \frac{\text{Höhe der C-4-Linie bei 84 ppm}}{\text{Höhe der C-4-Linie bei 89 ppm}}$$

Die Höhe des R-Wertes wird dabei in erster Linie durch das Intensitätsverhältnis der C-6-Linien bestimmt, während das Höhenverhältnis der C-4-Linien sich in geringerem Umfang verändert und als eine Art Korrekturglied betrachtet werden kann. Mit steigender Reaktivität der Zellstoffe steigt der R-Wert an (Tab. 5).

Tabelle 5: R-Werte und relative Intensitäten (Höhen) der C-6-Linien und C-4-Linien der Festkörper ¹³C-NMR-Spektren von Buchen-Sulfit-Zellstoffen unterschiedlicher Reaktivität

Verarbeitbarkeit des Zellstoffs beim Viskoseprozeß	Relative Linienintensitäten				R-Wert
	C-6-Linien		C-4-Linien		
	bei 65 ppm	bei 62 ppm	bei 84 ppm	bei 89 ppm	
gut	235	125	135	235	1,31
mittel	215	135	145	240	0,99
sehr schlecht	90	125	130	220	0,13

Der von uns zunächst an einigen kleineren Zellstoffserien gefundene Zusammenhang zwischen R-Wert und Zellstoffreaktivität konnte an einer Reihe von Buchen-Sulfit-Zellstoffen durch eine statistisch gesicherte Korrelation zwischen R-Wert und Viskosefilterwert bestätigt werden⁸.

Die Unterschiede in der Lage und Intensität der Linien in den ¹³C-NMR-Spektren der Zellstoffe können auf Unterschiede in den intramolekularen und/oder intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden⁹.

Wir nehmen an, daß durch die Differenzbildung bei der Berechnung des R-Wertes Einflüsse aus Veränderungen der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen weitgehend eliminiert werden. Die aus den ¹³C-NMR-Spektren errechneten R-Werte signalisieren nach unserer Auffassung in erster Linie ein unterschiedliches Ausmaß an intermolekularen bzw. interfibrillaren Bindungen. Übereinstimmend damit beobachteten wir eine Intensitätsveränderung der C-6-Linien des ¹³C-NMR-Spektrums durch eine nasse Mahlung von Zellstoff, die bekanntlich zu einer Aufspaltung von Fibrillen führt.

4. Zur Beeinflussung der Reaktivität von Viskosezellstoffen

Eine Voraussetzung für einen qualitativ hochwertigen Viskosezellstoff ist eine weitestgehende Herauslösung des Lignins aus dem Rohmaterial im Rahmen der Zellstoffherstellung, wobei es für die Reaktionsfähigkeit des Zellstoffs keineswegs gleichgültig ist, in welcher Weise das Lignin entfernt wird. Für die Erzielung einer guten Zellstoffreaktivität ist es erforderlich,

- das Lignin so weit wie möglich bereits beim Aufschlußprozeß herauszulösen, d.h., auf niedrige Kappa-Zahlen abzukochen,
- beim Aufschlußprozeß einen hinreichend starken hydrolytischen Angriff vorzunehmen, d.h., beim Sulfatverfahren eine ausreichend tiefe Vorhydrolyse und beim Sulfitverfahren eine hinreichend hohe SO₂-Konzentration beim Kochprozeß bzw. sonstige geeignete hydrolytische Maßnahmen zu gewährleisten.

Bei gemeinsam mit Fischer von der Sektion Forstwirtschaft der TU Dresden und Mitarbeitern einiger Zellstoffbetriebe durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, daß mit Intensivierung der hydrolytischen Bedingungen beim Sulfitaufschluß sich beim erzeugten Zellstoff sowohl der Viskosefilterwert verbesserte als auch die Uneinheitlichkeit der Molmasseverteilung verkleinerte und der aus ¹³C-NMR-Messungen errechnete R-Wert vergrößerte^{10,11}.

Auch durch die Art der Bleiche wird die Reaktivität der Zellstoffe mehr oder minder stark beeinflusst, jedoch sind hier bisher die Einflußgrößen weniger klar überschaubar als beim Kochprozeß^{12,13}.

Bei der Trocknung des Zellstoffs werden mehrere Strukturparameter verändert. Es kommt zu einem Verschließen von Poren, was prinzipiell reaktivitätsverschlechternd wirkt. Durch die starke Quellung bei der Alkalisierung wird jedoch der größte Teil der Poren wieder geöffnet. Wie u.a. am sinkenden Level-off-DP erkennbar ist, wird durch die Trocknung jedoch auch ein Teil der zwischenfibrillären Bindungen gesprengt, was reaktivitätserhöhend wirkt. Für die Verarbeitung zu Viskose wird durch eine Trocknung und verstärkt durch eine thermische Behandlung des Zellstoffs im allgemeinen als Gesamtergebnis eine Reaktivitätserhöhung erreicht^{4,14}.

Wie aus Literaturangaben und/oder eigenen Untersuchungen zu Struktur- und Reaktivitätsveränderungen hervorgeht, führen die in Tabelle 6 aufgeführten Behandlungen zu einer mehr oder minder starken Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Zellstoffe bei der Viskoseherstellung, so daß es möglich ist, den CS₂- und/oder NaOH-Einsatz bei der Viskoseherstellung zu senken bzw. die Filtrierbarkeit zu verbessern. Eine besonders starke Erhöhung der Zellstoffreaktivität wird durch eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen erreicht, die auch gleichzeitig zu einer Vergleichmäßigung der Molmasseverteilung führt. Die durch Aktivierungsbehandlungen bewirkte Erhöhung der Zellstoffreaktivität bzw. Viskosequalität ist um so größer, je schlechter die Reaktivität des Ausgangszellstoffs bzw. die Qualität der unter bestimmten Bedingungen hergestellten Viskose gewesen ist¹⁴.

Tabelle 6: Zellstoffbehandlungen, die zu einer Reaktivitätsverbesserung bei der Verarbeitung zu Viskose führen

Partieller hydrolytischer Abbau ¹⁶
Nasse Mahlung ¹⁷
Thermische Behandlung ¹⁴
Flüssiger Ammoniak ¹⁸
Elektronenstrahlen ¹⁹

5. Vorstellungen zur Deutung der Ergebnisse

Ein Teil der Ergebnisse zur Beeinflussung der Zellstoffreaktivität, besonders durch partielle Hydrolyse, läßt sich unseres Erachtens nur verstehen, wenn die Hemicellulosen in die Betrachtungen mit einbezogen werden. So wurde festgestellt, daß nach verschiedenen reaktivitätserhöhenden Behandlungen von Buchen-Zellstoffen bei der Alkalisierung von Zellstoff ein größerer Teil der Pentosane herausgelöst wird als bei Vergleichszellstoffen. Aus mikroskopischen Untersuchungen der Quellung von Cellulose bzw. Cellulosederivaten kann man schließen, daß zwischen den fibrillären Einheiten außer den normalen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxylgruppen der Cellulose in gewissen Abständen Querverbindungen bestehen, deren Ausmaß und Stabilität bei den einzelnen Zellstoffen unterschiedlich ist. Hierauf beruhen auch einige ältere Methoden zur Beurteilung der Zellstoffreaktivität durch mikroskopische Quellungsuntersuchungen, wie z.B. die Quellstadienmessungen nach Avisiers und Hess¹⁴.

Wir nehmen an, daß neben der zwischen den Fibrillen lagernden Hemicellulose entweder über Seitenketten der Hemicellulose oder quer zur Fibrillenrichtung verlaufende Hemicellulosestränge Querverbindungen der Fibrillen existieren, deren Ausmaß und Stabilität die Reaktivität des Zellstoffs beeinflussen, wobei diese Bindungen durch Säureeinwirkung und verschiedene andere Behandlungen gespalten werden können.

Auf die große Bedeutung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung für die Reaktionsfähigkeit der Cellulose wurde mehrfach hingewiesen. Offen ist derzeit, ob bzw. in welchem Umfang intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen Einfluß auf die Zellstoffreaktivität haben.

Literatur

- Schleicher, H., Philipp, B., Kunze, J., Fink, H.-P.; Lenzinger Ber. 59, 45-51 (1985)
- Fengel, D.; Holzforschung 32, 37-44 (1978)
- Jeffries, R., Jones, D.M., Roberts, J.G., Selby, K., Simmens, S.C., Warwicker, J.O.; Cell. Chem. Technol. 3, 255-274 (1969)
- Erdmann, R.: Einfluß einer thermischen Vorbehandlung von Buchensulfitzellstoff und einer Variation von ausgewählten Viskosierparametern auf den Filterwert von Viskose. Dissertation beim Forschungsbereich Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR 1988
- Vuori, R.; Svensk Papperstidn. 49, 95-96 (1946)
- Rantanen, T., Sundquist, J.; Tappi J. 70, Nr. 9, 109-111 (1987)
- Tager, A.A., Sopin, V.F., Tsilipotkina, M.V., Tyukova, I.S., Marsheva, V.N., Belova, E.M., Marchenko, G.N.; Vysokomol. Soed. B 29, 371-373 (1967)
- Wießner, P.: Erfahrungen bei der Herstellung und analytischen Bewertung von Buchen-Viskosefaserzellstoffen hoher Reaktivität. Vortrag zum 7. Internationalen Arbeitsseminar „Struktur und Reaktivität der Cellulose“, 10. bis 13. 5. 1988 in Reinhardtsbrunn, Tagungsband S. 181-197
- Kamide, K., Okajima, K., Kowsaka, K., Matsui, T.; Polym. J. 17, 701-706 (1985)
- Rennert, S., Fischer, K., Fiehn, G., Wilke, M., Schleicher, H.: Verbesserung der Zellstoffqualität beim kontinuierlichen Sulfitaufschlußprozeß. Vortrag zum 7. Internationalen Arbeitsseminar „Struktur und Reaktivität der Cellulose“ 10. bis 13. 5. 1988 in Reinhardtsbrunn; Tagungsband S. 198-238
- Fischer, K., Schmidt, I., Schleicher, H., Kunze, J., Wilke, M., Goldberg, W.; Zellst. Pap. 38, 50-53 (1989)
- Takahashi, Sh. et al.; CA 59, 3002, 10337 (1963); 60, 9472-9474 (1964)
- Hannelius, T.: Einfluß von einigen Faktoren auf die Sulfidierung der Alkalicellulose. Vortrag zur Konferenz „Viskosefasern, Herstellung und Umweltschutz“, 12. bis 14. 9. 1988 in Budapest
- Erdmann, R., Philipp, B., Schleicher, H.; Acta Polymerica 40, 31-36 (1989)
- Avisiers, J., Hess, K.; Holzforschung 10, 12-18 (1956)
- Roffael, E.; Holzforschung 42, 135-136 (1988)
- Rasen, A., Bartunek, R.; Das Papier 21, 695-697 (1967)
- Schleicher, H., Daniels, C., Philipp, B.; Faserforsch. Textiltech. 24, 371-376 (1973)
- Fischer, K., Goldberg, W., Wilke, M.; Lenzinger Ber. 59, 32-37 (1985)

Diskussion

Krässig: Zunächst möchte ich eine Bemerkung zu Ihrer Aufstellung machen - zu den Einflußfaktoren von der Struktur und Morphologie her. Die Reihenfolge, die Sie gebracht haben: Porensystem, Fibrillanzustand, Kristallinität, die ist genau die, die ich selber akzeptiere und entwickelt habe.

Zweite Bemerkung: Es hat mich sehr interessiert, daß Sie sagten, Sie könnten beim Viskoseprozeß keine Beziehung finden zwischen dem Porenvolumen verschiedener Zellstoffe und der Reaktivität. Ich glaube, das kommt vielleicht daher, daß durch die Quellung bei der Alkalisierung der Fibrillanzustand und die Porenstruktur sich grundsätzlich ändern.

In dem Zusammenhang hat mich auch interessiert, daß Sie auf eine Literaturangabe hinweisen, wonach bei der Nitrierung ein solcher Zusammenhang feststellbar war. Praktisch alle Reaktionen, die im sauren Medium verlaufen, gehen in der Regel sehr schnell bis zur Trisubstitution, während alle, die auf der alkalischen Seite verlaufen, immer irgendwo zwischendrin stehenbleiben. Ich glaube, das spricht auch dafür, daß durch die Quellung die Poren, vor allem die der fibrillären kleinen Zwischenräume, verquollen und verschlossen werden und der Reaktant deshalb dorthin nicht kommt (an die Oberfläche der Fibrillen).

Abwasserbehandlung und Vermeidung bei der Herstellung von Chemiefaser-Zellstoff

Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, Lenzing, Austria

Die jährliche Chemiefaserproduktion beträgt rund 900.000 t in Europa und zwischen 4,5 und 5,5 Millionen t weltweit. Im Gegensatz zur Papierproduktion dominiert das Sulfitverfahren. Die Herstellung nach dem Sulfatverfahren wird nur außerhalb Europas, und zum überwiegenden Teil in den USA, praktiziert. Weltweit werden mehr als 65 % der Chemiefasern nach dem Sulfitverfahren produziert. Obwohl die Holzausbeute der gebleichten Zellstoffe nur zwischen 32 und 38 % beträgt, ist die Chemiefaserherstellung deutlich umweltfreundlicher als die Papierzellstoffherstellung. Dies hat im wesentlichen folgenden Gründe:

Die Qualitätsanforderungen der Chemiefasern ermöglichen einen sehr weitgehenden Aufschluß. Der Ligningehalt der Rohzellstoffe beträgt nur ein Viertel eines durchschnittlichen Papierzellstoffes. Die Zellstoffbleiche erfolgt selbst unter klassischen Bedingungen mit sehr geringen spezifischen Chloreinsätzen. In einigen Fällen wird auf den Einsatz von Gaschlör vollkommen verzichtet. Die resultierenden Abwässer zeigen kein toxisches Verhalten und sind biologisch gut abbaubar.

Als Maßnahmen zur Abwasserentsorgung ergänzen sich interne und externe Verfahren. Die 60 % des Holzes, die bei der Kochung in Lösung gehen, werden konzentriert und in der Regel zur Energieerzeugung eingesetzt.

Die Aufschlußchemikalien werden im Rahmen aufwendiger Abluftreinigerungsverfahren recycelt. In einigen Fällen werden Teilströme der Abflauen zu höherwertigen Produkten, wie Essigsäure, Furfural, Alkohol, Hefe, Lignosulfonate u.ä. verarbeitet. Mit Hilfe dieser externen Maßnahmen wird die Abwasserbelastung um 80 bis 88 % reduziert. Als externe Maßnahmen bieten sich wegen der guten Abbaubarkeit biologische Abwasserreinigerungsverfahren an. Speziell in Mitteleuropa werden biologische Reinigeranlagen betrieben oder befinden sich in Bau.

Die Gesamtreinigerleistung erhöht sich nach vollbiologischer Abwasserreinigung auf 97 bis 99 %. Für die Zukunft ist eine weitere Reduktion des Chloreinsatzes in der Bleiche zu erwarten. Die Aussichten auf absolute chlorfreie Bleichen sind wegen der spezifischen Qualitätsanforderungen von Chemiefasern gut.

Annually, chemical pulp production in Europe amounts to approx. 900,000 tonnes. Worldwide this equals 4.5 to 5.5 million tonnes. In contrast to paper production, the sulfite process dominates here. Production according to the sulfate process takes place only outside Europe, mainly in the USA. On a world scale, more than 65 % of chemical pulp is produced according to the sulfite process. Although the yield of bleached pulp from wood ranges only between 32 and 38 %, chemical pulp production is clearly less harmful to the environment than paper pulp production. This is mainly due to the following:

Quality requirements for chemical pulp permit extensive digesting. The lignine content of raw pulp represents only one quarter of the lignine contained in average paper pulp. In pulp bleaching a very small quantity of specified chlorine is used - even under classical conditions. In some cases gaseous chlorine is not used at all. The waste waters resulting therefrom display non toxic behaviour and are easily biodegradable.

Internal and external processes can both be used as measures for waste water disposal. In the cooking process, 60 % of the wood is dissolved; this is concentrated and generally used for energy production.

The digesting chemicals are recycled in costly waste air purification processes. In some cases, separate streams of waste liquor are processed into products of higher quality like acetic acid, furfural, alcohol, yeast, lignosulfonates and similar products. Thanks to these external measures, the waste water charge is reduced by 80 to 88 %. Due to their easy degradability, biological waste water purification processes are suitable as external measures.

In Central Europe in particular, biological purification plants are in operation or under construction.

Total purification capacity increases to 97 - 99 % after fully biological waste water purification. A further reduction of the use of chlorine in bleach is to be expected in the future. The chances are high that bleaching without any chlorine additions whatsoever will be achieved thanks to the specific quality requirements of chemical pulp.

1. Einleitung

Der Anteil der Chemiefaserproduktion an der weltweit erzeugten Gesamtzellstoffproduktion beträgt zwischen 4 und 5 Prozent. Die Bedeutung der Chemiefasern liegt vor allem in der Weiterverarbeitung zu Fasern. Wie in Tabelle 1 angegeben, werden drei Viertel der erzeugten Chemiefasern zur Faserproduktion eingesetzt. Der Rest wird zu Cellophan, Celluloseäther- und -ester, Acetatfilmen und Spezialpapieren weiterverarbeitet.

Tabelle 1: Verteilung der Chemiefaserproduktion nach Einsatzgebieten¹

Gesamtproduktion = 4.5 Mio t = 100 % (1988)

Cellulose Faser:	
Viskosestapelfaser	44.5 %
Viskosefilamentgarne	17.4 %
Acetatfilamentgarne	6.6 %
Acetatstapelfaser	7.6 %
SUMME	76.1 %

Andere Einsatzgebiete:	
Cellophan	7.4 %
Äther, Ester	10.0 %
Spezialpapiere	2.0 %
Diverses	4.5 %
SUMME	23.9 %

Die Herstellung von Chemiefasern erfolgt im wesentlichen nach folgenden zwei Verfahren:

- Saures Bisulfidverfahren (SBV)
- Vorhydrolyse-Sulfatverfahren (VHS)

Im Gegensatz zur Papierzellstoffproduktion dominiert bei der Chemiefaserherstellung das Sulfitverfahren. Etwa 65 Prozent der gesamten Produktion werden nach diesem Verfahren hergestellt. Daneben hat aber auch die verwendete Holzart Einfluß auf die Abwasserbilanz. Wie jüngste Erhebungen zeigen, beträgt der Laubholzanteil sowohl beim Sulfit- als auch beim Sulfatverfahren ca. 40 Prozent². Bei den Laubhölzern dominieren, je nach geographischer Lage, Buche, Birke, Eukalyptus, bei den Nadelhölzern Fichte und Kiefer. Die beiden Prozesse sind schematisch in den Abbildungen 1a und 1b dargestellt.

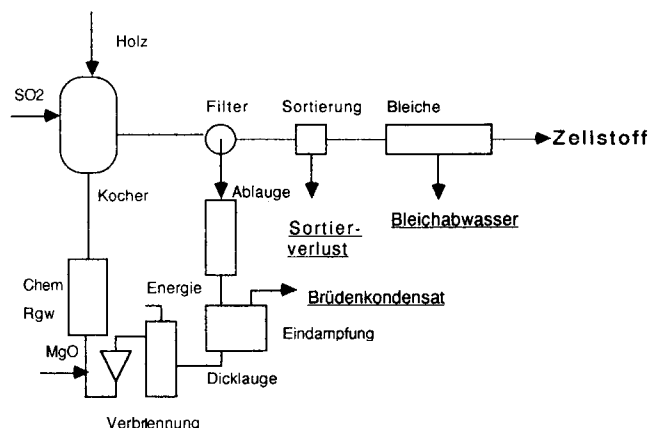


Abb. 1a: Magnesiumbisulfidverfahren

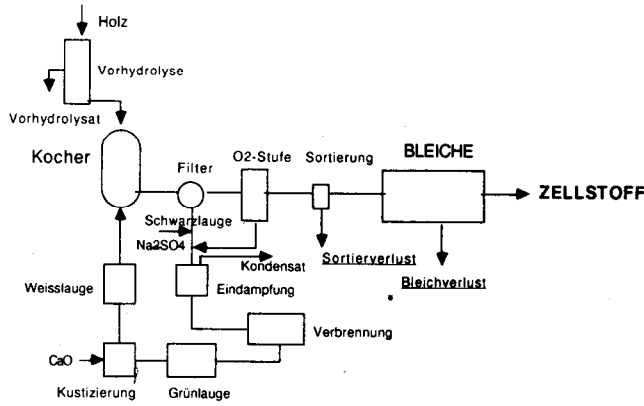


Abb. 1b: VH-Sulfatverfahren

Sulfatzellstoff ohne weitere Behandlung eignet sich nicht als Viskosezellstoff, da die Viskose eine große Menge gequollener Gelpartikel aufweist und damit nahezu unfiltrierbar wird. Erst durch die Arbeiten von De la Rose³ und Dörr⁴ in den 30iger und 40iger Jahren kam es zu einer Modifizierung des Sulfatverfahrens, die im wesentlichen darin bestand, daß ihm eine saure Hydrolyse der Hemicellulosen vorgeschaltet wurde. Erst nach Abschluß dieser Entwicklungen kam es zur Errichtung von Vorhydrolyse-Sulfatfabriken zur Erzeugung veredelter Chemiezellstoffe.

Die VHS-Zellstoffe zeichnen sich durch einen besonders hohen Alpha-Cellulosegehalt und einen geringeren Gehalt niedrigmolekularer Cellulose aus (Tab. 2). Die Stoff- und Alphacelluloseausbeuten von VHS-Zellstoffen sind wegen der hohen Verluste bei der sauren Vorhydrolyse und der im alkalischen Milieu stattfindenden Peeling-off-Reaktionen niedriger als bei den SB-Verfahren.

Tabelle 2: Vergleich der VHS- und SB-Zellstoffausbeuten

Prozess	Alphagehalte (%)	Alpha-Ausbeuten
VHS	93 - 98	30 - 33
SB	90 - 93	32 - 35

Die Zellstofferzeugung und hier insbesondere die Erzeugung veredelter Zellstoffe ist wegen des hohen Wassereinsatzes und der geringen Produktausbeute (< 40 %) besonders abwasserintensiv. Die Abwasserbelastung, die ohne jede Vermeidungstechnologie entsteht, setzt sich im wesentlichen aus zwei Fraktionen zusammen (Tab. 3):

- **Ablauge:**
gelöste Holzinhaltstoffe (ca. 58 bis 64 % des Holzes); beim VHS-Verfahren befindet sich der Großteil der Hemicellulosenfraktion im Vorhydrolysat.
- **Bleich- und Wascherluste:**
wasserlösliche Reaktionsprodukte der Bleiche.

Die Abwasserfracht in der Ablauge wird beeinflusst von der Rohzellstoffausbeute und der eingesetzten Holzart. Deutliche Unterschiede bestehen zwischen VHS- und SB-Prozessen in der durch die Bleiche verursachten Abwasserbelastung. Die Bleiche von Sulfitzellstoffen besteht aus der Delignifizierung und Heißalkalisierung. In der Heißalkalisierung wird unter hohen

Tabelle 3: Spezifische CSB-Bilanz der Chemiezellstoffproduktion ohne jede Vermeidungstechnologie = Urabwasserbelastung

kg CSB/tZ	VHS		SB	
	LH	NH	LH	NH
ABLAUGE	2300-2800	1700-2200	2000-2300	1600-1800
BLEICHE	35 - 80		80 - 250	

Stoffverlusten die Veredelung des Zellstoffes durchgeführt. Je größer die Differenz zwischen Alphagehalt im Fertig- und Rohstoff, desto höher ist auch die resultierende Abwasserbelastung. Der Zusammenhang zwischen Veredelung und spezifischer Abwasserbelastung ist in Abbildung 2 am Beispiel eines Buchensulfitzellstoffes dargestellt.

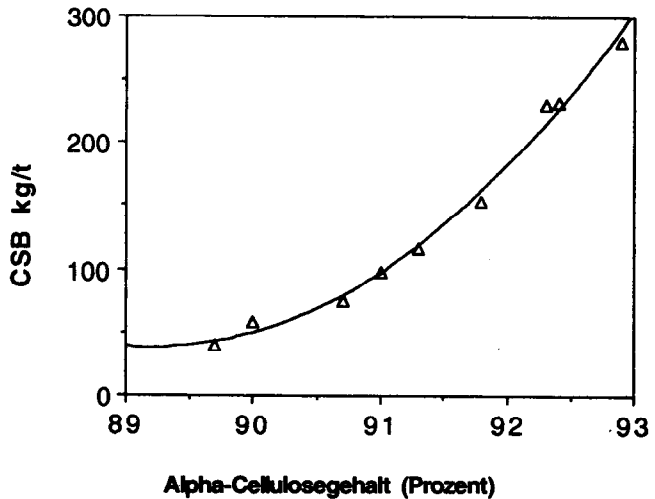


Abb. 2: Zusammenhang zwischen Veredelung (Alphacellulosegehalt) und CSB-Bildung

Bei Rohstoffkappawerten zwischen 5 und 7 würde eine alleinige Delignifizierung, eine spezifische CSB-Fracht von 40 bis 45 kg/tZ verursachen.

Die VHS-Bleiche ist eine reine Delignifizierung, da die Veredelung bereits in der Vorhydrolyse erfolgt. Kennwert für die Abwasserbelastung der Bleiche ist daher im wesentlichen der Ligningehalt des Rohzellstoffes, der mit Kappawerten >= 10 höher als bei Sulfitzellstoffen liegt. Die Veredelung wird von den Reaktionsbedingungen der Vorhydrolyse und bis zu einem gewissen Grad auch von der Kochung und diversen Chemikalienzusätzen bestimmt⁵.

Charakterisierung der Zellstoffabwässer

Das Gefährdungspotential der Zellstoffabwässer für Gewässerökosysteme wird durch die nachfolgend diskutierten Parameter charakterisiert (Tab. 4 enthält eine Zusammenfassung).

Sauerstoffzehrende Inhaltsstoffe, wie niedermolekulare Carbonsäuren, Alkohole, Furfural, Hemicellulosen und deren Abbauprodukte werden durch den Summenparameter BSB₅ charakterisiert⁶. Lignine und Polyphenole (Extraktstoffe) sind bakteriell schwer oder nicht abbaubar und werden daher vom BSB₅ nicht erfaßt. Dagegen erfaßt die Analyse des chemischen Sauerstoffbedarfs, CSB, sämtliche oxidierbare Stoffe⁶. Der Parame-

ter CSB gewinnt wegen der genauen Bestimmbarkeit⁷ und der noch nicht vollständig aufgeklärten Langzeitverfügbarkeit refraktärer Stoffe zunehmend an Bedeutung. Für eine quantitative Abwasserbilanzierung ist neben der CSB- die TOC-Analytik die Methode der Wahl. Damit kann der gesamte organische Kohlenstoff erfaßt werden.

Unbehandelte Zellstoffabwässer enthalten auch ungelöste, in erster Linie cellulosische Stoffe. Aufgrund der guten Sedimentierbarkeit akkumulieren die Feststoffe am Gewässergrund, wo sie langsam bakteriell abgebaut werden. Die Folge dieser Abbauprozesse ist im Falle der Aerobier eine langsame, aber stetige Sauerstoffzehrung und unter anaeroben Bedingungen eine Faulgasbildung.

Als Feststoffe (TS) charakterisiert werden alljene Stoffe, die als Rückstand bei einer Membranfiltration mit einem Porendurchmesser von 0,45 μ auftreten.

Gefärbtes Abwasser kann je nach Farbintensität und Absorptionsmaximum die Photosyntheseaktivität grüner Pflanzen beeinträchtigen. Zellstoffabwässer und insbesondere Abwässer der Vorbleiche sind stark gefärbt. Ursache dieser Färbung sind chromophore Systeme gelöster Ligninabbauprodukte. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindungen ähnelt sehr stark den in natürlichen Gewässern vorkommenden Huminstoffen. Die Beeinträchtigung der Biozönose durch die Färbung des Gewässers ist daher im allgemeinen als gering anzusehen. Die Färbung wird entweder durch den spektralen Absorptionskoeffizienten bei 420 bzw. 436 nm⁸ oder durch den optischen Vergleich mit einem Hexachloroplatinat-Standard⁹ charakterisiert.

Da für ein bestimmtes Abwasser ein Zusammenhang zwischen Abwasserfarbe und refraktären Abwasserinhaltsstoffen besteht, eignet sich dieser Parameter zur halbquantitativen Abschätzung dieser Abwasserfraktion.

Die in den Bleicheabwässern enthaltenen Organochlorverbindungen beeinträchtigen die Gewässerbiozönose nachhaltig. Sie entstehen bei der Reaktion chlorhaltiger Bleichmittel (Chlor, Chlordioxid, Hypochlorit) mit den im Rohzellstoff gebundenen Ligninverbindungen und Extraktstoffen. Die entstehenden Chlorierungsprodukte sind derart komplex, heterogen und zahlreich¹⁰, daß eine quantitative Einzelstoffanalytik unmöglich ist. Als Summenparameter bewährt hat sich der AOX-Wert (adsorbierbare organische Halogenverbindungen¹⁰) wie aus Vergleichsmessungen und Ringversuchen hervorgeht¹². Mit Hilfe des AOX-Wertes werden mit Ausnahme polarer (chlorierte Carbonsäuren) und flüchtiger Verbindungen (Chloroform, Dichlormethan...) sämtliche Organochlorverbindungen quantitativ erfaßt. Obwohl der AOX-Wert aufgrund seiner komplexen Stoffvielfalt keinerlei direkte Rückschlüsse auf ein Gefährdungspotential zuläßt, ist er als Parameter für relative Aussagen über die Gewässertoxizität geeignet. Für sehr niedrige spezifische AOX-Frachten, wie sie bei gaschlorfreien Chemiezellstoffbleichen, z.B. EOP-H-P, auftreten, sind bisher keine Aussagen zur Gewässergefährdung möglich.

Soteland und Carlberg haben in umfangreichen Untersuchungen an Abwässern von Sulfitzellstoffbleichen nachgewiesen, daß die Verringerung der spezifischen AOX-Frachten eine geringfügig überproportionale Reduktion der Ames-Mutagenität und der Fischtoxizität zur Folge hatte¹³.

Wie Kringstad anläßlich der Zellchemingtagung 1989 aussagte, sind bislang etwa 85 bis 90 % der im Bleichereiabwasser enthaltenen Organochlorverbindungen identifiziert¹⁴. Von diesen ca. 300 Verbindungen zeigen Chlorphenole, Chlorkresole, chlorierte Abietinsäure u.a. mit LC-50-Werten zwischen 0,03 und 0,7 mg/l für Regenbogenforelle die höchsten Fischtoxizitäten. Keine oder nur eine geringe Akuttoxizität weisen die hochmolekularen Chlorlignine, die Hauptträger der Abwasserfarbe, auf. Über deren Langzeittoxizität ist nahezu nichts bekannt. Immer deutlicher werden aber die Hinweise, daß diese hochmolekularen Substanzen langsam depolymerisieren und damit für Organismen verfügbar werden. Die lipophile AOX-

Fraktion, wie etwa hochchlorierte phenolische Komponenten, weist eine starke Bioakkumulierbarkeit auf. Die Fähigkeit zur Bioakkumulierung wird indirekt über den Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (lgKow) gemessen.

Neben der AOX-Bestimmung werden in Zukunft zur besseren Abschätzung der Gewässertoxizität Chlorphenole, lgKow und die flüchtige AOX-Fraktion summarisch (POX) analysiert oder deren wichtigste Vertreter (Chloroform, u.a.).

Ergänzend zu diesen chemischen Analysen charakterisieren Ökotoxizitätstests, wie *Wachstumsinhibitionstests von Algen, Daphnien-, Fisch-, Bakterientoxizitätstest, Ames-Test und Tests zur biologischen Abbaubarkeit* u.a. die Auswirkungen der Abwassereinleitung auf die Gewässerbiozönose¹⁵.

Abschließend werden in Tabelle 4 die zur Charakterisierung von Zellstoffabwässern eingesetzten Analysen- und Testmethoden zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4: Abwasserrelevante Parameter und Testmethoden zur Charakterisierung von Zellstoffabwässern und deren Auswirkung auf die Umwelt

PARAMETER TESTMETHODEN	Bedeutung Charakterisierung
BSB5	sauerstoffzehrende, in 5 d bakteriell abbaubare Verbindungen
CSB	vollständige Oxidation oxidierb. Vbdg.
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
FARBE	chromophore Verbindungen
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindg.
CHLORPHENOLE	fischtoxische AOX-Fraktion
lgKow	Potential der Bioakkumulierbarkeit
POX	flüchtige Organochlorverbindungen
ÖKOTOX.TESTS	Auswirkungen auf die Biocoenose

2. Derzeitiger Stand der Technologien zur Abwasser vermeiden und Abwasserreinigung

2.1. Innerbetriebliche Abwasser vermeiden

Ablauge, Brüdenkondensat

Die Sulfitablaugen wurden bis Ende der 50iger Jahre zur Gänze in die Gewässer emittiert. In den 60iger Jahren wurden die zunächst in Stoffgruben erfaßten Ablaugen in Eindampfanlagen konzentriert und in speziellen Kesseln verfeuert. Nach der Umstellung auf lösliche Basen (MgO, NH₃, Na₂O) war die Möglichkeit geschaffen, die in der Dicklauge enthaltenen Aufschlußchemikalien mit Hilfe aufwendiger Rauchgasreinigungs-Verfahren wirkungsvoll zurückzugewinnen und damit der Umwelt fernzuhalten. Der Ablaugenerfassungsgrad wurde durch die Verbesserung der Grubenwäsche von 80 auf über 93 % gesteigert, ehe mit Hilfe mehrstufiger Druckfilter und einer konsequenten Gegenstromwäsche Erfassungsgrade von über 99 % erreicht wurden. Dadurch verringerte sich die abwasserwirksame Ablaugenmenge unabhängig vom Produktionsverfahren auf Werte unter 20 kg CSB/tZ.

Bei einer die Bleiche und Ablaugenerfassung miteinschließenden Gegenstromwäsche wird der Erfassungsverlust zusammen mit dem Bleicheverlust ausgetragen.

Bei Verwendung löslicher Basen wird die Energie der erfaßten Ablauge genutzt und die Aufschlußchemikalien zurückgewonnen. Bei manchen Calcium-Bisulfitverfahren werden Ablaugen-inhaltsstoffe oder Teile davon zu verkaufsfähigen Produkten, wie Alkohol, Hefe, Lignosulfonate, Vanillin u.a. weiterverarbeitet.

Die bei der Eindampfung der Ablauge entstehenden Brüden enthalten wasserdampfliche Komponenten des Holzaufschlusses, wie Essigsäure, Methanol, Äthanol, Furfural u.a.

Die spezifische CSB-Fracht von Laubholzkondensaten ist 2,5 mal höher als die von Nadelholzkondensaten. Ursache dafür sind Unterschiede in der Hemicellulosen-Zusammensetzung und der Art der Ligninbausteine. Eine differenzierte Brüdenkondensatanalyse ist in Lit. 16 angegeben (Tab. 5).

Tabelle 5: Abwasserfraktion Brüdenkondensat. Unterschiede zwischen Laub- und Nadelholzbrüdenkondensat

HOLZART	CSB-FRACHT (kg/tZ)
NADELHOLZ	60 - 80
LAUBHOLZ	170 - 220

Die Brüdenkondensate sind biologisch sehr gut abbaubar und verursachen daher bei der Einleitung in Gewässer eine sehr starke Sauerstoffzehrung. Aus diesem Grund wurden bereits in den siebziger Jahren Maßnahmen zur Reduktion der Abwasserfracht entwickelt und praktiziert. Folgende Verfahren zur Abwasser-Vermeidung befinden sich derzeit im praktischen Einsatz:

- Neutralisation der Dünnlauge vor der Eindampfung (mit der Aufschlußbase)
- Flüssig-flüssig-Extraktion zur Abtrennung von Essigsäure, Methanol und Furfural
- Partielle Rückführung der Brüdenkondensate in die Kochsäure

Am häufigsten verbreitet ist die Dünnlaugenneutralisation, die je nach pH-Wert und Säureanteil eine CSB-Rückhaltung zwischen 55 und 70 Prozent ermöglicht. Die verfahrenstechnisch aufwendige Flüssig-Flüssig-Extraktion ist nur bei Laubholzkondensaten mit hohen Essigsäure- und Furfuralkonzentrationen sinnvoll. Sie ermöglicht die höchsten Eliminationsraten und ist wegen ihrer begrenzten Anwendungsmöglichkeiten bislang nur in einem Fall realisiert¹⁷ (Tab. 6).

Tabelle 6: Effizienz innerbetrieblicher Maßnahmen zur Verringerung der durch die Brüdenkondensate verursachten Abwasserbelastung

VERFAHREN	CSB-Elimination Prozent	REST-CSB (kg/tZ)	
		LH	NH
NEUTRALISATION	55 - 70	65 - 80	25 - 40
EXTRAKTION (E)	75 - 80	35 - 50	
RÜCKFÜHRUNG (R)	20 - 40		
KOMBINATION E+R	83 - 87	25 - 32	

Die dritte und wichtigste Abwasserfraktion sind die Abwässer der Bleiche. Wie bereits eingangs erwähnt, bestehen hier große Unterschiede zwischen den beiden Produktionsverfahren, die nachfolgend zusammengefaßt sind.

Bleiche

Unterschiede zwischen den konventionellen VHS- und SB-Zellstoffbleichen bestehen in der:

Bleichbarkeit: Die Sulfitzellstoffe sind leichter bleichbar.

AOX-Bildung: Bei gleicher Holzart und vergleichbarem Rohstoffligningehalt entstehen bei der Chlorbleiche von VH-Kraftzellstoffen nur 50 bis 60 % der AOX-Menge einer Sulfitzellstoffbleiche.

CSB-Bildung: Bei Sulfitzellstoffen deutlich höher als bei Sulfatzellstoffen, da neben einer Delignifizierung eine Veredelung durchgeführt wird (Abb. 2). Der Vorhydrolyserückstand (i.a. 18 - 25 %/atro Holz) wird i.a. thermisch entsorgt oder als Rohstoffquelle für Produkte aus Hemicellulosen eingesetzt.

Mutagenität: Trotz der wesentlich geringeren AOX-Belastung weisen Abwässer einer konventionellen Kraftzellstoffbleiche eine fast doppelt so hohe Ames-Mutagenität wie die einer konventionellen Sulfitzellstoffbleiche auf¹³. Die eingesetzte Holzart beeinflusst ebenfalls die AOX-Bildung und die daraus resultierende Toxizität gegenüber Wasserorganismen. Die Chlorierungsausbeute von Nadelholzlignin ist deutlich höher als die des Laubholzlignins, was sich in einer 30 bis 70% (abhängig ob VHS oder SB) höheren AOX-Bildungsrate äußert. Mit Hilfe von Ames-Tests konnte Gerov zeigen, daß die Chlorierungsabwässer sich doppelt so mutagen verhielten, wie die der Laubholzzellstoffe¹⁸.

In Tabelle 7 sind Richtwerte für die spezifischen Abwasserwerte konventioneller VHS- und SB-Zellstoffbleichen angegeben:

Tabelle 7: Spezifische Bleichabwasserbelastung

in kg/tZ		VH-SULFAT	SULFIT
BLEICHSEQUENZ		DCEDHH	CEHH
AOX	Nadelholz	1.5 - 2.0	2.5 - 3.0
*	Laubholz	1.0 - 1.5	1.8 - 2.0
CSB	Alfa = 91 %	-	90
	Alfa = 92.5%	-	220
	Alfa > 93 %	40 - 55	

*) nur gültig für niederviskose Zellstoffe mit Kappawerten <10.

Aufgrund der leichten Bleichbarkeit von Sulfitzellstoffen ist der Ersatz von Chlor durch Sauerstoff und/oder Peroxid im Falle der niederviskosen Chemiezellstoffe ohne Qualitätseinbußen möglich¹⁹. Wie Tabelle 8 zeigt, beträgt die AOX-Reduktion durch Umstellung auf eine chlorarme Bleichtechnologie bei Kunstfasersulfitstoffen nach dem SB-Verfahren etwa 90 bis 95 %.

Tabelle 8: Spezifische Bleichereiabwasserfrachten eines Buchensulfit-Kunstfasersulfitstoffes²⁰
 Rohstoff: Kappa = 6,4; Weiße (elrepho)=51,7; Alpha=90,0
 AOX und CSB sind in kg/tZ angegeben.

Bleichsequenzen	AOX	CSB	WEISSE	ALPHA
CEHH	2.0	90	91	91.2
DED	0.5	90	90	91.2
PEDP	0.1	75	93	90.8
PEHP	0.15	80	91	90.7

Für die im Chemiebereich eingesetzten hochviskosen Ghemiezellstoffe ist eine quantitative Chlorsubstitution durch chlorfreie Bleichchemikalien bislang nicht realisiert.

Die Verringerung der AOX-Bildung bei der VH-Sulfatzellstoffbleiche gelingt durch den sukzessiven Ersatz von Chlor durch Chlordioxid in der Vorbleiche. Hohe Endweißen beispielsweise können nur durch den Einsatz von Chlordioxid und Hypochlorit erreicht werden. Typische Bleichsequenzen sind DC-E-H-E-D oder DC-E-D-H-H.

2.2. Innerbetriebliche Abwasserreinigung

Zur Erzielung hoher Gesamtreinigungsgrade bei vertretbarem finanziellen Aufwand ist eine getrennte Vorreinigung bestimmter Abwasserfraktionen oft von Vorteil. Dazu gehören die Bleichereiabwässer und die Brüdenkondensate. Zur Verringerung der CSB-, BSB₅- und Farbfracht sind derzeit folgende Verfahren in Diskussion oder bereits im Einsatz:

- Fällung der Bleicheabwässer
- Anaerobe Reinigung der Brüdenkondensate und Teile von Bleichereiabwässern
- Erfassen, Konzentrieren und thermische Behandlung der Abwässer der sauerstoff/peroxidverstärkten Extraktion

Fällung der Bleicheabwässer

Durch Dosieren einer Al-, Fe-Salzlösung oder durch die Zugabe hoher Mengen an Ca(OH)₂ gelingt es, kolloidal gelöste makromolekulare Abwasserinhaltsstoffe wie Ligninverbindungen zu fällen und zu floccen. Im Vergleich zu den Bleicheabwässern von Nadelholz-Papierzellstoffen (Sulfit) ist der fällbare Anteil in den Abwässern von Laubholz-Chemiezellstoffen deutlich geringer (Ursache: geringerer Ligninanteil, niedermolekulare DP-Verteilung des Lignins...).

Wie Versuche mit dem Gesamtabwasser einer EOP-H-P-Buchensulfite-Zellstoffbleiche zeigen, sind die erzielbaren CSB-, BSB₅- und AOX-Reinigungsgrade gering, bezogen auf Farbe aber relativ gut (Tabelle 9, Lit. 21).

Tabelle 9: Abwasserfällung des Gesamtabwassers einer Buchensulfitebleiche: EOP H P

Fällbedingungen	CSB-	AOX-	FARBABBAU
	----- Prozent -----		
ALAUN (ca 0.3 gAl/l)	32	40	75 - 80
CaO	6 g/l	-	38
	10 g/l	40	69

Die anfallende Schlammmenge entspricht der eliminierten CSB-Fracht im Verhältnis 1:1. Die vorbehandelten Bleicheabwässer zeigen aufgrund des geringeren refraktären CSB-Anteils eine gegenüber dem unbehandelten Abwasser verbesserte biologische Abbaubarkeit²¹.

Aus Angaben von Almerik geht hervor, daß bei der Fällung von Abwässern einer Sulfatzellstoffbleiche eine 50 %ige AOX- und CSB-Elimination erreichbar ist²².

Da der Fällschlamm in der Regel chlorierte organische Verbindungen enthält, muß für eine entsprechend umweltgerechte Entsorgung vorgesorgt werden.

Anaerobe Abwasserreinigung

Konzentrierte Abwässer (CSB > 2 g/l) mit einem hohen Anteil gut abbaubarer Substrate und einem CSB/S-Verhältnis > 30 eignen sich gut für eine anaerobe Behandlung²³. Dazu gehören die Brüdenkondensate und die Alkaliextrakte einer chlorfreien(-armen) Veredelungsstufe (EOP). Zu hohe Schwefelkonzentrationen im Brüdenkondensat können durch eine Strippung von SO₂ effizient verringert werden²⁴. Als einfachste verfahrenstechnische Variante werden vielfach Kontaktreaktoren mit externer Schlammrückführung eingesetzt. Zur Verbesserung der Schlammrückhaltung und der Prozeßstabilität bei gleichzeitig erhöhter Raum-Zeitausbeute werden auch Anaerobreaktoren mit an bestimmten Trägermaterialien immobilisierten Organismen untersucht. Die beiden wichtigsten Vorteile der anaeroben Abwasserreinigung sind der Energiegewinn durch die Biogasbildung (60-80 Vol.-% CH₄) und die sehr geringe Überschussschlammproduktion. Bei der anaeroben Behandlung von Bleicheabwässern und/oder Brüdenkondensat beträgt die spezifische Energieausbeute 10 GJ/t abg. CSB bei einem Gasfaktor von 0,8 (Biogas-CSB/Δ CSB). Der Schlammzuwachs von 3-6 % bezogen auf den abgebauten CSB entspricht weniger als ein Fünftel der aeroben Abwasserreinigung.

Wie zahlreiche Labor-, Pilotversuche und Erfahrungen aus der Praxis zeigen, sind insbesondere die Brüdenkondensate sehr gut abbaubar. CSB-Abbaugrade zwischen 70 und 95 % können erreicht werden, wobei die hochkonzentrierten Laubholz-kondensate deutlich besser abgebaut werden (> 85%) als die Nadelholzkondensate (ca. 70%)²⁵.

Auch Alkaliextrakte (EOP) der Veredelungsstufe von Buchensulfite-Zellstoffen eignen sich für eine anaerobe Behandlung, wie Paschik²⁶ und Versuche der Lenzing AG²⁷ zeigen konnten. Mit Hilfe von an modifizierten PU-Trägermaterialien immobilisierten Organismen werden CSB-Abbaugrade zwischen 70 und 75 %, bei CSB-Raumbelastungen von 2,5 - 3 kg/m³.d erreicht.

Aufgrund der positiven Ergebnisse der Pilotversuche wird derzeit eine Großanlage errichtet. Anaerob behandelte Abwässer müssen wegen der darin gelösten, reduzierten Schwefelverbindungen, Carbonsäuren und Alkohole aerob nachgereinigt werden. Die kombinierte biologische Abwasserreinigung (anaerob-aerob) führt im Vergleich zur ausreichend dimensionierten aeroben Abwasserreinigung zu keiner verbesserten Gesamtreinigungsleistung. Die anaerobe Abwasserbehandlung gezielter Teilströme wird sich aufgrund des Kostenvorteils gegenüber Aeroplanlagen immer mehr durchsetzen. Der Nachteil der verringerten Prozeßstabilität wird durch neue verfahrenstechnische Entwicklungen und einer entsprechenden Prozeßüberwachung bereits heute vielfach aufgewogen.

Erfassung und thermische Aufarbeitung von Extraktionsabwässern

Wird bei einer chlorfreien, alkalischen Extraktion dieselbe Base wie beim Holzaufschluß verwendet, so ist die Einbindung der entstehenden Abwässer in das Chemikalien-Rückgewinnungssystem problemlos möglich. Für eine ausreichende Veredelung muß Natronlauge als Base eingesetzt werden. Im wesentlichen können den Vorteilen einer Einbindung in ein bestehendes Rückgewinnungssystem (= thermische Entsorgung der Inhaltsstoffe) nur die alkalischen Aufschlußverfahren nutzen (VH-Sulfat, VH-alkalisches Sulfite-AQ), sofern bei der Vorbleiche keine chlorhaltigen Bleichchemikalien eingesetzt werden.

Da in der Vorbleiche von VHS-Zellstoffen nahezu ausschließlich chlorhaltige Bleichchemikalien eingesetzt werden, wird die Erfassung und thermische Entsorgung der Alkaliextrakte betrieblich nicht angewendet.

Anders ist die Situation bei der alkalischen Extraktion der gängigen sauren Bisulfite-Zellstoffe. Hier ist bereits in vielen Fällen eine chlorfreie Vorbleiche realisiert. Eine Einbindung des Bleichverlustes in das Rückgewinnungssystem ist wegen der ungleichen Basen in Aufschluß und Bleiche im allgemeinen nicht möglich.

Das Interesse für eine derartige Entsorgung aber besteht, da gerade bei hochveredelten Zellstoffen ein Großteil der Gesamt-abwasserfracht darin enthalten ist. Der Verfahrensablauf zur Elimination der Alkaliextraktionsabwässer umfaßt die folgenden Schritte:

- Minimierung der spezifischen Abwassermenge durch geringste Wassermengen, konsequente Rückwasserführung und Abwasserteilrückführung
- Konzentrierung durch Eindampfung oder die Kombination Umkehrosmose und Eindampfung
- Verbrennung der Dicklaug in einem Sodakessel. Die überwiegend natriumcarbonathältige Asche kann entweder direkt weiter verwendet werden oder mit Hilfe einer angeschlossenen Kautisierung zu Natronlaug umgewandelt werden

Da die alkalischen Extraktionsabwässer (EOP) in der Regel 80 % der gesamten Bleichereiabwasserfracht enthalten, hängt die Eliminationsleistung im wesentlichen nur vom Veredelungsgrad ab.

Aufgrund der hohen Kosten und der Abhängigkeit vom Energiepreis, wird dieses Verfahren derzeit aber kaum praktiziert. In einem Fall wird es bereits angewendet, in einem anderen Fall beginnt die Planungsphase (Tab. 10).

Tabelle 10: Zusammenfassung innerbetrieblicher Abwasserreinigungsverfahren

VERFAHREN	ABWASSERART	EFFIZIENZ			BEMERKUNGEN
		CSB	AOX	FARBE Prozent	
FÄLLUNG biol.	SULFIT, EOP H P	32	40	75	Verbesserung der Abbaubarkeit
..	SULFAT, DC E D H H50	50	>80	"
ANAEROBIE Verbesserung der Abbaubarkeit	SULFIT, EOP	75	-	0	keine biolog.
..	KONDENSAT, LH	>85	-	0"
..	KONDENSAT, NH	>70	-	0"
..	THERMISCH SULFIT, EOP *	100	0/-	100	bezogen auf EOP bezogen auf abwässer
Gesamt-				90	

2.3. Externe Abwasserreinigung

Werden sämtliche Abwässer einer Zellstoffproduktion mit Hilfe mechanischer, physikalisch-chemischer oder biologischer Verfahren behandelt, dann spricht man von externer Abwasserreinigung.

Folgende Verfahren befinden sich im praktischen Einsatz:

- *Mechanische Reinigung:* Sedimentation
- *Biologische Abwasserreinigung:* belüftete Lagunen
Belebungsverfahren
- *Physikalisch-chemische Nachbehandlung:*
Phosphatfällung
Fällung/Flockung

Mechanische Reinigung

Die mechanische Reinigungsstufe dient dazu, die absetzbaren Feststoffe aus dem Abwasser abzuscheiden, um sie der nachfolgenden biologischen Reinigungsstufe fernzuhalten. Dies erhöht die spezifische Aktivität des Bioschlammes und ermöglicht bei

unveränderten Reaktionsvolumina höhere Schlammalter und damit verbesserte Abbauleistung und -stabilität. Die Abscheideleistung kann nicht verallgemeinert werden, hängt sie doch sehr stark von der Art und Konzentration der Feststoffe im Zulauf ab. Bei ausreichender Dimensionierung beträgt die Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe im Ablauf weniger als 100 mg/l.

Biologische Reinigung

Belüftete Lagunen

Belüftete Lagunen sind in den USA, Kanada und in Skandinavien weit verbreitet. Typische Verfahrensparameter sind in Tabelle 11 zusammengefaßt²⁹.

Tabelle 11: Belüftete Lagunen

Temperatur	Außentemperatur
Mittlere Verweilzeit (HRT) in Tagen	6
Trockensubstanz (TS)	0.1 - 0.16 g/l

Aufgrund der sehr geringen Biomassekonzentration verläuft der biologische Abbauprozess insbesondere bei niedrigen Temperaturen unvollständig. Die BSB₅-Abbaugrade betragen zwischen 60 und in den seltensten Fällen 90 %.

In dichter besiedelten Gegenden kann und wird diese Reinigungsmethode aus bekannten Gründen nicht angewendet werden. Die Methode der Wahl für eine vollbiologische Abwasserreinigung ist das Belebungsverfahren.

Belebungsverfahren

Bei ausreichender Dimensionierung erfolgt bei Anwendung dieses Verfahrens eine vollständige biologische Abwasserreinigung. Dies bedeutet BSB₅-Ablaufwerte < 20 mg/l, oder BSB₅-Abbaugrade > 95 %.

Folgende Verfahrensvarianten stehen im praktischen Einsatz:

- *einstufige Belebung*
- *Kaskade, Belebung*
- *zweistufige Belebung*

Die einzelnen Verfahrensvarianten sind in Abbildung 3 dargestellt; die Dimensionierung von Belebungsvarianten in Tabelle 12.

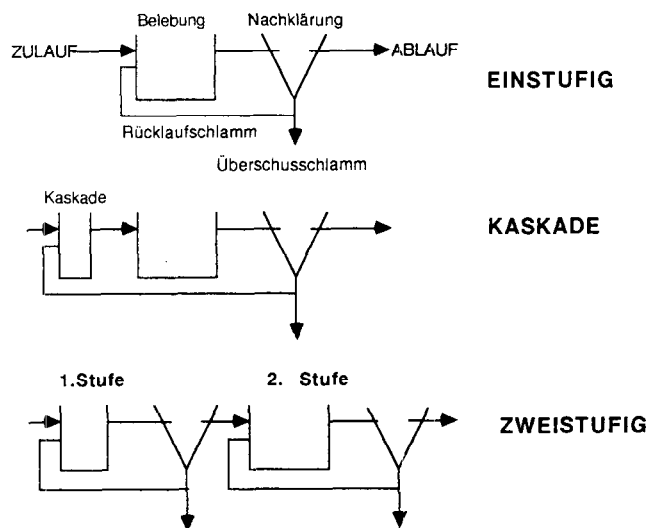


Abb. 3: Die einzelnen Verfahrensvarianten

Tabelle 12: Dimensionierung von Belebungsvarianten

VARIANTEN	BRCSB	BTSCSB	SRT
Einstufige Belebung >10		1 - 5	0,3 - 1,3
Kaskade, Belebung	Kaskade > 40		
	Belebung 1 - 3	0,2 - 0,7	5 - >10
zweistufige Belebung 1.5	1. Stufe 1,5	5 - 11	1,5 - 3,0
	2. Stufe 0,6 - 1,5	0,2 - 0,4	>10

Für die Beurteilung der Reinigungseffizienz gewinnt die CSB-Elimination immer mehr an Bedeutung. Während die BSB₅-Elimination weitgehend von der Anlagendimensionierung und der Anwesenheit von Hemmstoffen abhängt, wird die CSB-Reduktion von der bakteriellen Abbaubarkeit des Abwassers bestimmt. Für einfache Betrachtungen ausreichend, ist der Zusammenhang zwischen CSB-Abbaubarkeit und Lignin-CSB (r) sowie spezifischer AOX-Belastung (spezAOX). Für die unterschiedlichsten Bleichereiabwässer verschiedenster Zellstoffe (Sulfat/Sulfit/Chemie/Papier) konnte eine sehr gute Korrelation errechnet werden:

$$CSB\text{-Abbau (\%)} = 86,7 - 75,5 \cdot r - 1,7 \cdot \text{spezAOX} \quad (1)$$

$$r^2 = 0,89, n = 19$$

Achtung: Der Einfluß von spezAOX ist signifikant erst ab Werten >1,5 kg/tZ oder CSB/AOX-Faktoren <25 erkennbar. Bei spezAOX von 3 kg/t beträgt die Abbauhemmung 15 %, bei 7 kg/t 25-30 %.

r ist das Verhältnis zwischen Lignin-CSB und Gesamt-CSB. Der Lignin-CSB wird errechnet aus: pro entfernter Kappapunkt = 1,5 kg Klasonlignin · 1,77 kg COD/kg · 0,75 (Dichromatoxidierbarkeit) = 2 kg CSB/entfernter Kappapunkt. Der in die Bleiche eingeschleppte Erfassungsverlust wird experimentell oder rechnerisch mitberücksichtigt.

Beispiel: Gesamt-CSB = 90 kg/tZ
 Δ Kappa = 6
 eingeschleppter Lignin-CSB = 10 kg/tZ

$$r = (6 \cdot 2 + 10) / 90 = 0,24$$

$$\text{spezAOX} = 0,2$$

CSB-Abbau: 68 % errechnet
 67-70 % experimentell

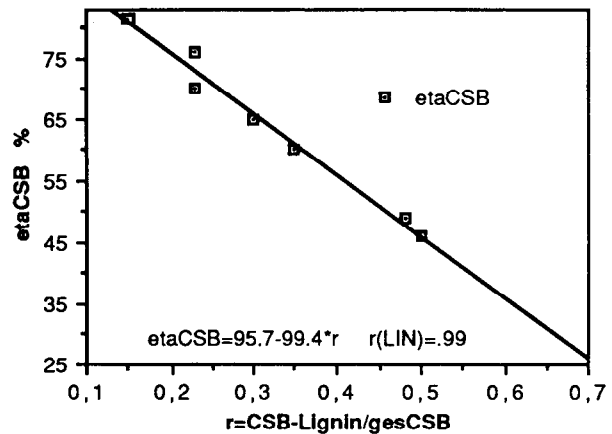
Die gezeigten Zusammenhänge sind in Abbildung 4 graphisch dargestellt.

Man erkennt deutlich, daß Abwässer von Laubholz-Sulfitzellstoffbleichen (Chemiezellstoffe) die höchste biologische Abbaubarkeit erzielen, gefolgt von Nadelholzsulfit-, Laubholzsulfat- und den Abwässern der Papierzellstoffbleiche (Tab. 13).

Tabelle 13: Charakteristika der Abbaubarkeit von Bleicheabwässern

ABWASSERART	spezAOX	CSB-Abbau errechnet
SB-Chemiezellstoffe LH	0,15 - 0,25	0,2 - 1
SB-Chemiezellstoff NH	0,2 - 0,28	0,5 - 1,5
SB-Papierzellstoffe NH	0,4 - 0,6	3 - 8
VHS-Chemiezellstoff NH	0,4	1,5

CSB-Abbau als f(r) für spezAOX < 1



CSB-Abbau als f(r) für spezAOX > 3.5

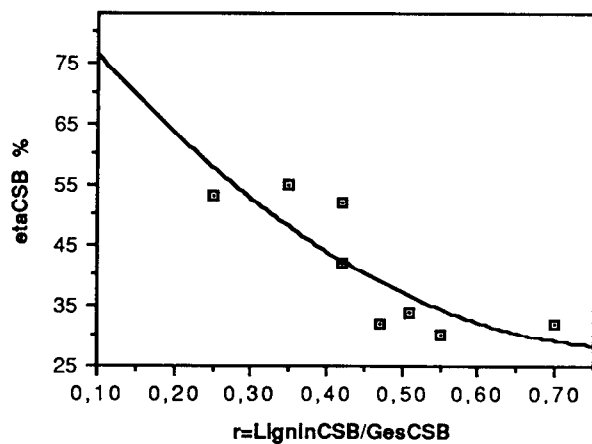


Abb. 4: CSB-Abbaugrade in Abhängigkeit vom refraktären CSB-Anteil bei unterschiedlichen spezAOX-Werten

Der CSB-Abbau der gesamten Abwässer der Zellstoffproduktion wird überdies beeinflusst von der Art und dem Anteil der Restabwässer. Meistens wird das Abwasser aus der Bleiche zusammen mit dem Brüdenkondensat, mit oder ohne Vorbehandlung, in integrierten Fabriken auch Abwässer aus der Papier- und/oder Viskosefasererzeugung, gereinigt. Dabei handelt es sich durchwegs um sehr gut abbaubare Abwässer, die insgesamt eine verbesserte CSB-Abbauleistung ermöglichen.

Es konnte nachgewiesen werden, daß eine biologische Abwasserbehandlung die Gewässertoxizität stark verringert bzw. vollständig beseitigt¹⁸. Wie G e r o v zeigt, ist die Daphnientoxizität und die Ames-Mutagenität nach einer biologischen Abwasserbehandlung quantitativ eliminiert. Bei der aeroben Reinigung tritt auch eine nennenswerte AOX-Elimination auf (Tab. 14). Als Eliminationsmechanismen werden diskutiert:

- Hydrolyse,
- Adsorption am Belebtschlamm,
- Strippung,
- Mineralisation.

Das Ausmaß der Strippung wird meist überschätzt. Es beträgt in den seltensten Fällen mehr als 10 % der eliminierten AOX-Menge. Selbst die sehr niedermolekulare AOX-Fraktion, die bei einer Hypochloritbleiche (EOP-H-P-Gesamtleiche) entsteht, besitzt einen POX-Anteil von maximal 8 %. Die Adsorption ist

ohne Zweifel der bedeutendste Eliminationsmechanismus beim Belebtschlammverfahren, nicht aber bei der belüfteten Lagune, wo die Biomassekonzentration nur 2 bis 5 % der des Belebungsverfahrens entspricht.

Tabelle 14: Angabe der Eliminationsgrade in Prozent

ABWASSERHOLZART	SEQUENZ	AOX	CHCl3CI-PHENOL	LIT	
SB-Gesamt	Buche	EOPHP	55*)	92	- (20)
SULFAT	NH	DCEDED	48	85	95 (18)
SULFAT	LH	DCEHDED	65	63-90	72-82 (18)

*) mit Zusatz von Braunkohlenkoksstaub

Wie Yin in seiner jüngsten Veröffentlichung anführt, werden etwa 10 % vom AOX durch Hydrolysereaktionen eliminiert²⁹. Etwa im selben Ausmaß erfolgt eine AOX-Elimination durch biologischen Abbau. Anhand von GPC-Analysen von Chlorligninen und Chloridbilanzen konnte Yin nachweisen, daß die niedermolekularen Chlorlignine tatsächlich biologisch abgebaut werden. Weiters konnte gezeigt werden, daß AOX von Laubholz-Zellstoffbleichen aufgrund der geringen Toxizität des unbehandelten Abwassers und der geringeren Molekülgrößen, deutlich besser abbaubar ist als AOX von Nadelholz-Zellstoffbleichen.

In nachfolgender Tabelle 14 sind die AOX-, Chloroform- und Chlorphenolabbaugrade exemplarisch dargestellt:

Die Abwasserfarbe wird im allgemeinen durch die biologische Behandlung nur geringfügig beeinflusst, da die Farbträger refraktäre Substanzen darstellen. In manchen Fällen wird sogar eine Erhöhung der Farbintensität festgestellt. Ein Viertel der Farbintensität (a_λ bei 420 nm) der Lenzinger Zellstoffabwässer wird durch die biologische Behandlung eliminiert. Die Ursache dafür dürfte die simultane Zugabe von Braunkohlenkoksstaub sein³⁰.

Physikalisch-chemische Nachbehandlung

Bei besonders anspruchsvollen Einleitbedingungen wird das biologisch behandelte Abwasser nach der Schlammtrennung in den Nachklärbecken in einer dritten Reinigungsstufe weiter behandelt, zur

- Verringerung des Phosphorgehaltes durch Dosieren einer Eisensalzlösung,
- Entfärbung, Reduktion der refraktären Abwasserinhaltsstoffe durch Dosieren einer Aluminiumsalzlösung und Polyelektrolyte.

Die Abwasserfällung nach der biologischen Stufe wird bei einer großen Eukalyptus-VHS-Fabrik in Brasilien (Riöcell S.A.)³¹ angewendet. Die Eliminationsraten entsprechen im wesentlichen denen einer Fällung vor einer biologischen Behandlung, wie auch eigene Untersuchungen zeigen³².

3. Ausblick auf zukünftige Entwicklungen

Die beiden Voraussetzungen für eine umweltgerechte Zellstoffproduktion sind eine maximale Erfassung, Verwertung oder Entsorgung der Ablauge und eine vollständige biologische Abwasserbehandlung der Restabwässer. Die Chemiezellstoff-Industrie hat diesen „Umweltstandard“ bereits erreicht oder ist gerade dabei, ihn zu erreichen.

Für bestimmte Produktionsstandorte (kleiner Vorfluter, Einmündung der Abwässer in ein stehendes Gewässer...) gelten beson-

ders strenge Auflagen, die über den genannten „Umweltstandard“ z.T. weit hinaus gehen. Dabei geht es darum, die bakteriell refraktäre Abwasserfraktion in speziellen Vorreinigungsschritten noch drastisch zu verringern. Unter den bereits genannten Verfahren eignen sich zur wirkungsvollen Verringerung der refraktären Stoffe besonders die Abwasserfällung und die thermische Behandlung der Alkaliextrakte. Darüber hinaus zeichnen sich in Europa zwei parallel verlaufende Entwicklungen ab:

- a) Verbesserung der Umweltrelevanz der bestehenden Prozesse durch eine Kombination verfahrenstechnischer Weiterentwicklungen, wie etwa *weitergehender Aufschluß zu minimal möglichen Kappawerten, chlorfreie Bleiche und biologische Abwasserreinigungsverfahren*, mit deren Hilfe Lignine und Chlorlignine abbaubar sind.
- b) Neue umweltfreundliche Produktionsverfahren, wie etwa *VH-ASAM oder VH-alkalisches Sulfit-AQ-Verfahren*.

Chlorfreie Bleiche

Die Realisierungsmöglichkeiten einer chlorfreien Bleiche sind bei Laubholz-Sulfitzellstoffen als gut einzustufen. Die leichtere Bleichbarkeit gegenüber Sulfatzellstoffen und die im Vergleich zu Papierzellstoffen fehlende „Festigkeitsforderung“, sind günstige Voraussetzungen für eine chlorfreie Bleiche. Wie bereits mehrmals erwähnt, werden SB-Zellstoffe vielfach „chlorarm“, etwa nach folgenden Bleichsequenzen, gebleicht:

- EOP-H-P
- EOP-D-H-D
- EOP-H-D-P

In Laborversuchen wurden Hypochlorit und Chlordioxid erfolgreich durch Ozon ersetzt^{32,33}. In Lenzing laufen derzeit umfangreiche Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab, die bestehende Bleichsequenz EOP-H-P durch EOP-Z-P zu ersetzen. Die bisherigen Ergebnisse zeigen keinerlei Veränderungen in der Qualität gegenüber den herkömmlich gebleichten Zellstoffen. Die Ergebnisse der nun angelaufenen Versuche zur Viskosefaserherstellung aus ozongeblichen Zellstoffen müssen abgewartet werden, um weitere Entwicklungsschritte setzen zu können. Unter günstigsten Bedingungen wäre eine Umstellung auf eine Ozonbleiche in wenigen Jahren möglich. Damit wäre für diesen Fall das Problem der organochlorhaltigen Abwässer gelöst.

Biologische Verfahren zum Ligninabbau MYCOR/MYCOPOR-Reaktor

Kann aus qualitativen Gründen auf den Einsatz chlorhaltiger Bleichmittel nicht verzichtet werden, so müssen andere Wege einer umweltgerechten Entsorgung AOX-haltiger Abwässer gesucht werden.

Die bereits diskutierten Verfahren, Abwasserfällung, Adsorption an aktivierten Oberflächen oder Konzentrierung der AOX-Fraktion mittels Membranverfahren, sind, bezogen auf die AOX-Elimination, wenig effizient und haben den Nachteil, daß die AOX-Fraktion nur in eine andere Phase oder in ein Konzentrat „eliminiert“ wird, deren einzig denkbare Entsorgung, die Verbrennung, umstritten ist.

Einen Ausweg aus diesem Dilemma könnten biologische Verfahren mit ligninabbauenden Pilzkulturen bieten. Zu diesen Pilzen gehören die „Weißfäulepilze“, deren Enzymsystem es ihnen gestattet, unter bestimmten Bedingungen Lignin abzubauen. Als einer der vorteilhaftesten Pilze hat sich dabei *P. chrysosporium* erwiesen. In den USA wurde der MyCoR-Prozeß (=Mycelial Color Removal) entwickelt, bei dem *P. chrysosporium* zum Abbau der Ligninverbindungen in Bleichabwässern eingesetzt wird^{34,35,37}. Anfang der 80iger Jahre wurde dieses Verfahren von S. Far cher und K. M e s s n e r zur Behandlung von Bleicheabwässern österreichischer Zellstoff-Fabriken angewendet³⁶.

Dabei zeigten sich nur gute Klärleistungen bei den Sulfatabwässern (ca. 70 %), die EOP-Abwässer der Buchensulfite-Chemiezellstoffe wurden nur mangelhaft (ca. 20%) entfärbt.

Das Klärverfahren wurde schließlich von K. M e s s n e r zum sogenannten *MYCOPOR-Prozeß* weiterentwickelt³⁸. Es ist eine Art Topfkörperverfahren, wo die Hyphen der Weißfäulepilze auf offenporigem Schaumstoff immobilisiert sind. Mit Hilfe dieses Verfahrens sind auch mit den Abwässern der EOP-H-P-Gesamtbleiche akzeptable Farb- und AOX-Reduktionen (80 bzw. 70%) innerhalb von 12 bis 24 Stunden erzielbar³⁹. Zusammen mit K. Messner werden in Lenzing die Entwicklungsarbeiten fortgesetzt, wobei insbesondere die Kriterien „optimale Kohlenstoffquelle“ und „Betriebssicherheit“ in einem größeren Maßstab untersucht werden müssen.

Neue Produktionsverfahren für Chemiezellstoffe

Ein Mangel der bestehenden Produktionsverfahren (VHS und SB) ist, daß Chemiezellstoffe mit hohem DP, hohem Alpha-Cellulosegehalt (R10, R18) und hoher Ausbeute nach derzeitigem Wissen nicht gaschlorfrei gebleicht werden können. Die Hoffnung, chlor- und chlorhaltige Chemikalien vollkommen ersetzen zu können, erwecken zwei „neue“ Verfahren:

- das VH-ASAM (VH-Alkalisulfite+Antrachinon+Methanol)
- das VH-NS-AQ (VH-Neutralsulfite+Antrachinon)

Die Verfahren weisen eine breite konventionelle Basis auf, die mit neuen Elementen kombiniert wird.

Der ASAM-Prozeß unterscheidet sich vom NS-AQ-Verfahren im wesentlichen durch den Methanolgehalt in der Flotte (15 bis 35 Vol.-%) und die höhere Alkalität der Aufschlußlösung. Im Gegensatz zu den sauren Sulfiteverfahren ist eine effiziente, saure Vorhydrolyse bei voller Delignifizierung im nachfolgenden Aufschluß anwendbar. Dies ist der große Vorteil gegenüber den sauren Sulfiteverfahren.

Der Rohzellstoff weist bereits Alpha-Cellulosegehalte von 94 % und mehr auf. Dadurch kann eine abwasserintensive und stoffverlustreiche Heißalkaliveredelung entfallen.

Der Vorteil gegenüber dem Sulfatverfahren ist in der guten Bleichbarkeit der Zellstoffe zu sehen. Erste Versuche deuten bereits an, daß auf den Einsatz chlorhaltiger Bleichsequenzen ohne Qualitätseinbußen verzichtet werden kann⁴⁰.

Bei den ASAM-Zellstoffen wurden bislang noch keine chlorfreien Bleichsequenzen untersucht. Die Erfahrungen mit chlorfrei gebleichten ASAM-Papierzellstoffen lassen jedoch positive Ergebnisse erwarten⁴². Unter der Voraussetzung einer Bleiche ohne Chlorverbindungen ist die Einbindung der Bleicheabwässer in das Ablagenentsorgungssystem wegen analoger Basen in Aufschluß und Bleiche problemlos möglich. Als Abwasser würden dann nur noch verdünnte Waschwässer aus Erfassung, Sortierung, Bleiche und Chemikalienrückgewinnung anfallen.

Darüber hinaus ermöglichen die beiden Verfahren die Herstellung sehr hochviskoser Chemiezellstoffe und das mit bis zu 10 % höheren Ausbeuten als bei den herkömmlichen Verfahren.

Die hier geschilderten Ergebnisse stammen alle aus Laboruntersuchungen. Während das VH-NS-AQ-Verfahren mit einem bewährten Chemikalienrückgewinnungsverfahren, dem Tappella-Prozeß, ausgestattet werden kann, muß beim ASAM-Prozeß zunächst das Problem einer effizienten Methanolrückgewinnung gelöst werden, ehe an eine Realisierung gedacht werden kann. Zu diesem Zweck ist im Herbst 1989 eine Pilotanlage in Betrieb gegangen⁴³.

Vom Ansatz her sind die beiden Verfahren vor allem deswegen so interessant, weil sie neben hervorragenden Produkteigenschaften (Papier- sowie Chemiezellstoffe) auch den Vorteil einer verfahrensintegrierten Abwasserentsorgung bieten.

4. Spezifische Abwasserbilanz für die Chemie-Zellstoff-erzeugung

Für die Chemiezellstoffherzeugung sind nur wenig detaillierte und umfassende Umweltbilanzen publiziert. Die einzigen Übersichtspublikationen stammen aus den Jahren 1983 und 1984, in denen die aktuelle und zukünftige Umweltsituation deutscher Sulfitezellstoff-Fabriken dargestellt ist^{12,44}.

Anhand der aktuellen Umweltbilanz der Lenzinger Kunstfaser-Zellstoffproduktion soll nun gleichsam stellvertretend für die Sulfitezellstoff-Industrie dargestellt werden, welche enorme Leistungen zur Verbesserung der Umweltsituation erbracht wurden. Diese sind umso bemerkenswerter, wenn man bedenkt, daß in der mehr als hundertjährigen Geschichte der Sulfiteindustrie, die wirklich effizienten Umweltmaßnahmen erst vor knapp dreißig Jahren begonnen wurden.

Abwasserbilanz der Lenzinger Buchen-Kunstfaserzellstoff-Erzeugung:

Es werden nur die Maßnahmen, die zu einer sehr großen und bedeutenden Abwasserreduktion geführt haben, angeführt. Daneben gibt es eine Fülle von bestehenden Einrichtungen, die ebenfalls zu einer Verbesserung der Umweltsituation beigetragen haben. Weiters ist zu bemerken, daß die angeführten Maßnahmen nicht immer streng nacheinander, sondern oft auch überlappend eingeführt wurden. Tabelle 15 enthält die „Urabwasserbelastung“, charakterisiert anhand der wichtigsten Summenparameter (Tab. 15).

Tabelle 15: „Urabwasserbelastung“

PARAMETER	spez. MESSWERT
ABWASSERMENGE, Q	435 m ³ /tZ
CSB	2280 kg/tZ
BSB ₅	ca.600 kg/tZ
AOX	ca.2-3 kg/tZ

Bereits durchgeführte Maßnahmen:

- 99 %iger Erfassungsgrad der Ablauge, Einbindung der Ablauge in ein Chemikalienrückgewinnungssystem (ABLERF).
- Umstellung der C-E-H-H-Bleiche auf EOP-H-P-Bleiche, konsequente Rückwasserführung (EOP-H-P).
- Extraktion von Brüdenkondensat, Teilrückführung des extrahierten Brüdenkondensats in die Rohsäure (BKE, BKERF).
- Biologische Abwasserreinigung der gesamten Zellstoffabwässer.

In Diskussion bzw. in Planung stehende Maßnahmen zur weiteren Reduktion der Abwasserfracht:

- Abwasserfällung der gesamten Bleichereiabwässer (Fällung),
- Erfassung, Konzentrierung und thermische Behandlung der Abwässer der EOP-Bleichstufe (EOP-Erfassung),
- Substitution der Hypochloritstufe durch eine Ozonbleichstufe (Ozonbleiche).

Anm.: Was die CSB-Frachteliminierung betrifft, so wird entweder Maßnahme 5 oder Maßnahme 6 angewendet werden.

Bereits heute liegen die Reinigungsgrade bezüglich CSB bei 99,0 %, BSB₅ bei 99,8 % und bezüglich AOX bei 95-97 % (Tab. 16 u. Abb. 5).

Tabelle 16: Maßnahmen zur Abwasserreinigung: Reinigungswirkung, spezifische Abwasserdaten

MASSNAHMEN	CSB		BSB5		AOX	
	kg/t	%	kg/t	%	kg/t	%
1) ABLERF	289	87.3	170	72.0	2-3	0
2) EOPHP	0.2	90				
3) BKE, BKRF	137	94.0	71	88.0		
4) ARA	23	99.0	1	99.8	0.1	

5) FÄLLUNG *)	13	99.4	<0.5	99.9	0.06	97
6) EOP-ERFASSUNG	7	99.7	<0.5	99.9		
7) OZONBLEICHE					0.00	100

*) Maßnahmen 1-4 bleiben aufrecht.

Die Reinigungswirkung bezieht sich auf die in Tabelle 15 angegebene „Urbelastung“.

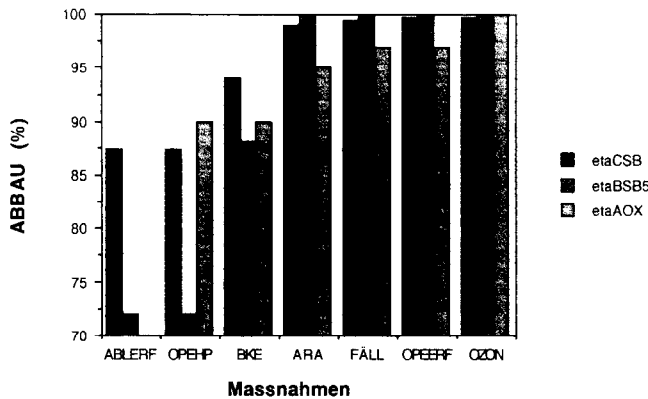


Abb. 5: Relative Reinigungsgrade des „Zellstoff-Urabwassers“ in Abhängigkeit der Sanierungsmaßnahmen

Die thermische Behandlung der Bleicheabwässer ermöglicht neben einer Verringerung der spezifischen CSB-Emission von 23 auf 7 kg/t auch eine mehr als 80 %ige Farbreduktion. Mit Einführung einer Ozonbleiche müßte auch die Abbaubarkeit der Abwässer geringfügig zunehmen, was letztlich zu noch niedrigeren CSB-Emissionswerten führen müßte.

Bedeutend für die Beurteilung der Umweltrelevanz ist auch der Einsatz von Frischwasser. Wie bereits erwähnt, wurde durch Kreislaufschließungen und konsequente Rückwasserführung der spezifische Abwasseranfall auf weniger als ein Zehntel des ursprünglichen Wertes verringert. Die Wassereinsparung erfolgte z.T. mit den oben angeführten Maßnahmen parallel, teilweise auch im Rahmen nicht angeführter Einzelmaßnahmen.

Die zeitliche Entwicklung des spezifischen Wasserverbrauchs ist in Abbildung 6 dargestellt.

Im Vergleich zu den Abwasserwerten der Laubholzsulfat-Zellstoffproduktion (Tab. 16) sind in Tabelle 17 die kürzlich publizierten Abwasserwerte der Eukalyptus-VHS-Produktion der Firma Riocell zusammengefaßt³¹.

Tabelle 17: Abwasserwerte einer Eukalyptus-VH-Sulfat-Zellstoffproduktion vor und nach externer Reinigung

PARAMETER	VOR KLÄRANLAGE	NACH KLÄRANLAGE
	----- kg / t Z -----	
CSB	61	5.5
BSB5	20	0.3
Feststoffe	17	0.5
Farbe (kg Pt/t)	200	20

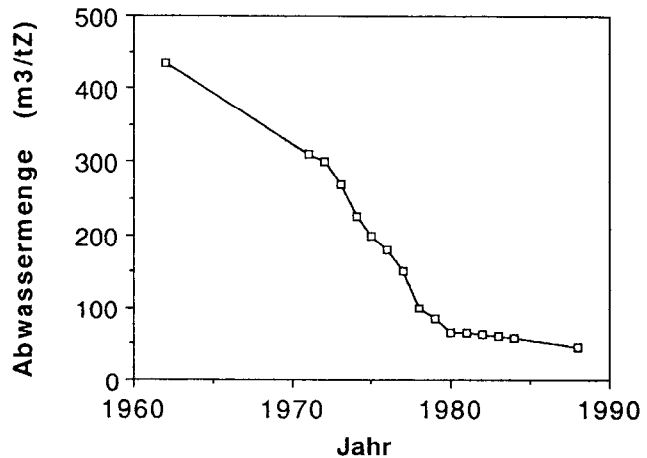


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf der spezifischen Zellstoffabwassermenge

Die externe Abwasserreinigungsanlage ist sehr aufwendig und besteht aus Neutralisation, mechanischer Vorklärung, Ausgleichslagune, Sauerstoffbiologie, Nachklärung, Fällstufe und einer weiteren Ausgleichslagune, ehe das gereinigte Abwasser in den Fluß eingeleitet wird. Mit diesem Konzept wird eine für Sulfatabwässer erstaunliche CSB-Elimination von mehr als 90 % erreicht.

Das Sulfat- und Sulfatverfahren sind einander gleichwertig, was die erreichbaren spezifischen CSB- und BSB₅-Werte betrifft. Die AOX-Belastung ist beim Sulfatverfahren mit Sicherheit niedriger als beim Sulfatverfahren, da die Bleiche von VHS-Zellstoffen nach wie vor, wenn auch in geringen Mengen, eine saure Chlorierung benötigt. Dies zeigt auch die von Riocell angewandte DC-E-D-H-H-Bleiche.

Für die Zukunft ist zu erwarten, daß ausgereifte biologische Verfahren zur Lignin- und Chlorligninentfernung zur Verfügung stehen werden, die eine wirtschaftliche und auch ökologische Alternative zu den derzeit geplanten Verfahren zur thermischen Entsorgung bestimmter Teilabwasserströme aus der Bleiche darstellen.

Offen ist heute noch, ob (und wann) die vorgestellten neuen Produktionsverfahren mit den an sie gestellten Erwartungen betriebsreife erlangen werden.

Literatur

- 1) Hiatt, L.A.: Dissolving Cellulose: Its Present Position and Prospects for Future Development; Tappi J., February 1985
- 2) Lenzing AG: Interne Erhebungen
- 3) US Pat. 1782869 (De La Roza) 1930

- 4) Dörr, R.E., et al.; Papierfabr. 37, 1 (1939); Kunstseide Zellwolle 22, 278 (1940)
- 5) Baker, T.J., et al.: Production of Dissolving Pulp by Prehydrolysis Soda-Antrachinon Cooking; Tappi Conference Papers, 5th International Dissolving Pulps 1980, S. 45
- 6) Deutsche Einheitsverfahren
- 7) Janicke, W.: Chemische Oxidierbarkeit organischer Wasserinhaltsstoffe; Dietrich Reimer Verlag, Berlin 1973; WaBoLu-Berichte 1/1983
- 8) DIN 38404, Teil 1
- 9) Standard H, 5 P „Colour of Pulp Mill Effluents“
- 10) AOX, Ö-NORM 6275
- 11) Kordsachia, O.; Das Papier, Jg. 39, H. 5 (1985)
- 12) Christmann, W., et al.: Abwassersituation der Zellstoffindustrie; WaBoLu-Berichte 2/1985
- 13) Carlberg, G.E.; Paperi Puu 69, 10, 832-838 (1987)
- 14) Kringstad, K.P.: Zellstoffbleiche und Umweltschutz: Wie soll es weitergehen?, Zellcheming 1989, Baden-Baden
- 15) OECD-Guidelines for Testing Chemicals, Paris 1981
- 16) Sixta, H.; Wien. Mitt., Band 65 (1986)
- 17) Sixta, H.; Lenzinger Ber. 61, 5-16 (1986)
- 18) Gerov, M., et al.; Tappi J., 175, December 1988
- 19) Fuhrmann, F., et al.: A New Bleaching Sequence and its Effect on the Processing of the Resulting Pulp in the Viscose Fiber Process; Tappi Conference Papers, 5th International Dissolving Pulps 1980
- 20) Sixta, H., et al.; Wood Pulping Chemistry, 387 (1989)
- 21) Sixta, H., et al.: Unveröffentlichte Ergebnisse
- 22) Almemark, M., Ekengren, Ö.; Tappi Proceedings; Wood Pulping Chemistry (1989)
- 23) Kroiss, H., Wabnegg, F.; Wien. Mitt., Band 49 (1982)
- 24) Dalpke, H.-L.; Wochenbl. Papierfab., 114, Nr. 19, 779 (1986)
- 25) Dörper, H.A., Massopust, W.; WaBoLu-Berichte 56 (1983)
- 26) Pascik, I.; Zellcheming 1989, Baden-Baden
- 27) Lenzing AG: Unveröffentlichte Ergebnisse
- 28) Lehrbuch der Abwassertechnik, ATV
- 29) Yin, C.F., et al.; Wood Pulping Chemistry, 753 (1989)
- 30) Sixta, H.: Betriebserfahrungen mit einer biologischen Kläranlage zur Behandlung der Lenzinger Zellstoff- und Papierfabrikabwässer; Tagung für Siedlungs- und Industrierwirtschaf 1988, Heft 74, S. 161
- 31) Foelkel, C.; Pulp Paper 63, 4, 173-174 (1989)
- 32) Lenzing AG: Unveröffentlichte Ergebnisse
- 33) Hruschka, A.: Private Mitteilungen
- 34) Sundman, G.T., et al.; Tappi 64, 9, 145-148 (1981)
- 35) Eaton, D.C., et al.; Tappi 65, 6, 89-92 (1982)
- 36) Farther, S., et al.; Holzforsch. Holzverwert., 37, 5 (1985)
- 37) US-Pat. 4554075 (Chang et al., 1984)
- 38) Messner, K., et al.; Ö-Pat., A 905/87, XII/CO2F (1987)
- 39) Messner, K., et al.; Forum Mikrobiologie 11, 492-497 (1988)
- 40) Tikka, O., et al.: A New Cooking Method for Producing Wood Sugars and Specialty Pulps; Tappi Pulping Conference, New Orleans, USA (1988) 255
- 41) Saake, B., et al.: Herstellung von Chemiezellstoffen mit hohem Alpha-Cellulosegehalt und hohem DP; Zellcheming 1989, Baden-Baden
- 42) Kordsachia, O., Patt, R.; Holzforschung 42, 203-209 (1988)
- 43) Patt, R., Kordsachia, O.: Wirtschaftliche, technologische und Umweltaspekte der Zellstoffherstellung nach dem ASAM-Verfahren; Zellcheming 1989, Baden-Baden
- 44) Aurand, K., Irmer, H.: Zellstoffabwasser und Umwelt; Wabolu, Band 56 (1983)

Diskussion

Döriges: Zur Elimination von AOX-Verbindungen, die ja zum Teil sehr schwer abbaubar sind, würde mich interessieren, ob Sie es selbst schon einmal probiert haben, durch Zugabe von Aktivkohle zu einer Belebungsanlage eine Verbesserung des Abbaues zu erreichen.

Sixta: Ja, wir setzen zur Kläranlage sogenannten aktivierten Braunkohlenkoksstaub zu, der ähnliche absorptive Wirkungen hat. Das Problem der Entsorgung der nun absorbierten Organochlorverbindungen bleibt jedoch bestehen. Sie können aus der wäßrigen Phase die AOX-Elimination etwas steigern. Sie müssen jedoch immer den notwendigen Kostenaufwand berücksichtigen, da Aktivkohle sehr teuer ist und Sie diese praktisch immer ersetzen müssen, weil der Schlamm, je nach Schlammalter, entsprechend abgezogen und eliminiert wird. Ich glaube, daß das eine Methode ist, die bei besonderen Einleitbedingungen zusätzlich die Lage entschärft, aber nicht löst.

Schliephake: Sie haben das ASAM-Verfahren hinsichtlich der AOX-Belastung in einer Tabelle angeführt. Sie haben außerdem das Organosolvverfahren aufgeführt. Sind das Versuchswerte oder haben Sie das nachgestellt?

Sixta: Das Organosolvverfahren haben wir nicht. Es gibt Veröffentlichungen von Autoren, mit denen wir in Kontakt sind, daher wissen wir etwas mehr als in der Literatur steht. Fakten sind, daß beides Alkali- bzw. Neutralsulfitverfahren sind, also eine konventionelle Basis aufweisen, auch bei der Rückgewinnung, die im Prinzip durch das sogenannte Tampella-Verfahren gelöst ist. Es muß nur eine Vorhydrolyse vorgeschaltet werden.

Schliephake: Sie haben die Kombination Chemiezellstoff, Qualitätsbeurteilung und chlorfreie Bleiche angesprochen. Die Veröffentlichung von Patt und Puls gelten aber für einen Chemiezellstoff mit 95% Alphagehalt, sind aber mit konventioneller Bleiche erzeugt worden.

Sixta: Wir glauben, daß dies funktionieren kann.

Schliephake: Und die Organocell-Leute haben auch Probleme, chlorfrei ihre Qualität zu erhalten?

Sixta: Das ist möglich. Wir haben auch Organocell-Zellstoff angeschaut, nur der Alphagehalt war relativ niedrig. Er betrug 90,5 - 91 %, er lag also in der Größenordnung von Sulfitzellstoffen, bei wesentlich höherer Viskosität allerdings.

Abwasserreinigung in der Viskosefaser-Industrie

Dr. Ulrich Stöcker, Akzo Unternehmensbereich Fasern und Polymere, Wuppertal, Bundesrepublik Deutschland

Es wird ein Überblick gegeben über den Abwasseranfall und die Abwasser-Zusammensetzung bei der Herstellung von Chemiefasern aus Viskose. In der Praxis bewährte Verfahren zur Minderung des Wasserverbrauchs und der Abwasserbelastung sowie die erzielten Reinigungsleistungen werden beschrieben. Zukünftige Anforderungen an Verfahren werden genannt.

This paper deals with the waste water produced in the manufacture of man-made fibres based on viscose. It describes some methods for reducing water consumption and water pollution that have proved successful in actual practice as well as the purification results obtained. Future demands on processes are named as well.

Einleitung

Chemiefasern aus Viskose finden aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften nach wie vor breite Anwendung in textilen, technischen und hygienisch-medizinischen Artikeln. Um diese Stellung auch in Zukunft zu sichern, ist es erforderlich, die bei ihrer Herstellung entstehenden Probleme wie Abwasser und Abluft zu lösen. Für die Verarbeitung und Anwendung der Fasern einschließlich der Abfallbeseitigung stellen sich keine besonderen Umweltschutzfragen.

Die Viskosefaserindustrie hat in den letzten 20 Jahren eine Reihe von Verfahren zur Abwasserreinigung untersucht, optimiert und in den Betrieben gebaut, so daß die heute üblichen Anforderungen an die Reinigung ihrer Abwässer bzw. an den Zustand der Gewässer voll erfüllt werden können.

Was inzwischen auf dem Gebiet des Gewässerschutzes geleistet wurde, soll an einigen Beispielen verdeutlicht werden.

Herstellungsverfahren und Stoffbilanz

Viskose wird nach dem Naßspinnverfahren erzeugt. In allen wesentlichen Verfahrensschritten wird Wasser als Löse-, Reaktions-, Wasch- und Reinigungsmittel gebraucht. Wasser hat aus verfahrenstechnischer Sicht den Vorteil des leichten und sicheren Umgangs und steht in ausreichender Menge zur Verfügung. Die wesentlichen Verfahrensschritte zur Erzeugung der Viskosefasern sind:

- Herstellen der Spinnlösung,
- Erspinnen der Fäden,
- Nachbehandlung der ersponnenen Fäden.

Keiner dieser Schritte ist ohne Wasser und damit ohne Abwasser denkbar. Ohne auf die einzelnen Verfahrensschritte detailliert eingehen zu wollen, soll hier jedoch verständnisvoller eine Übersicht über die eingesetzten Roh- und Hilfsstoffe, das daraus entstandene Erzeugnis sowie die bei seiner Herstellung unerwünschten Nebenprodukte gegeben werden.

Bei der unterschiedlichen apparativen Ausstattung der einzelnen Betriebe und wegen der verschiedenen hergestellten Typen, wie textile und technische Filamentgarne sowie Spinnfasern, kann die Stoffbilanz nur qualitativ sein (Abb. 1).

Auf der linken Seite sind die Roh- und Hilfsstoffe und rechts die Produkte aufgeführt, und zwar sowohl die Viskosefasern als auch die meist unerwünschten Nebenprodukte. In der Mitte ist schematisch dargestellt, wo Recyclingverfahren im Betrieb stattfinden.

Aus der Sicht des Käufers von Viskosefasern sind lediglich Zellstoff und Avivage interessant. Diese eingesetzten Rohstoffe gelangen zu mehr als 97 % in das Produkt.

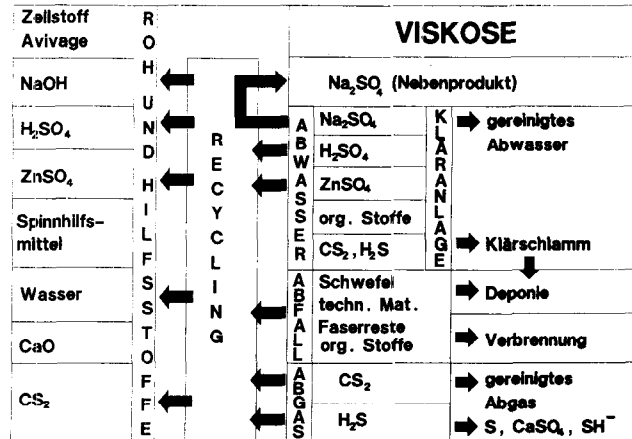


Abb. 1: Qualitative Stoffbilanz

Sämtliche übrigen Hilfsstoffe gelangen nicht oder nur unwesentlich in das Produkt. Sie werden für folgende Zwecke im Verfahren gebraucht:

- NaOH, Natronlauge: zur Herstellung der Alkalicellulose und zum Lösen des durch den Sulfidierungsprozeß gebildeten Xanthogenates,
- H₂SO₄, Schwefelsäure: zur Regenerierung der Cellulose in Faserform in den Spinnbädern und als verdünnte wäßrige Lösung zum Waschen der Fasern,
- ZnSO₄, Zinksulfat: als Hilfsmittel zur kontrollierten Zersetzung der Spinnlösung im Spinnbad,
- Spinnhilfsmittel, wie z.B. Aminogruppen-haltige Glykole und Polyethylenglykole bzw. Laurylpyridiniumsalze zur Optimierung des Spinnverlaufes,
- H₂O, Wasser: als Lösemittel, Reaktionsmedium, Wasch- und Reinigungsmittel von der Herstellung der Spinnlösung bis zur Nachbehandlung,
- CaO, Calciumoxid: als Neutralisationsmittel und als Hilfsmittel zur Entwässerung und Stabilisierung der Klärschlämme sowie teilweise auch zur Abgaswäsche und Herstellung von Ca(SH)₂,
- CS₂, Schwefelkohlenstoff: zur Bildung des in verdünnter NaOH löslichen Xanthogenats.

Sie werden vergeblich nach Chlorverbindungen in dem Schema suchen. In der Regel werden diese - mit Ausnahme von NaCl zur Wasserenthärtung - nicht eingesetzt. Eine Hypochloritbleiche ist nur bei einigen Spezialtypen erforderlich. Insofern stellt sich das „AOX-Problem“ für die Viskoseindustrie nicht bzw. in unwesentlicher Form.

Auch stickstoff- und phosphorhaltige Verbindungen werden nicht in großen Mengen, gegebenenfalls nur in dem zum Kläranlagenbetrieb erforderlichen Umfang, verwandt. Somit kann es auch keine „Gewässer-Eutrophierung“ durch die Viskoseindustrie geben.

Was entsteht nun aus den genannten Hilfsstoffen?

- Zunächst einmal entsteht zwangsläufig Natriumsulfat durch die Neutralisierung der alkalischen Spinnlösung im sauren Spinnbad. Das Natriumsulfat aus den Spinnbädern wird durch Eindampfen und Kristallisieren gewonnen und verkauft.
- Abwasser fällt im wesentlichen an als Prozeßabwasser beim Auswaschen der Fasern vom anhaftenden Spinnbad. Somit sind auch alle Bestandteile der Spinn- und Waschbäder in ihm enthalten, wie Na₂SO₄, H₂SO₄, ZnSO₄ und andere Schwefelverbindungen sowie die am Viskoseprozeß beteiligten organischen Begleit- und Abbauprodukte, wie Hemicellulose und Polysaccharide. Weiterhin finden sich Reste der Spinnhilfsmittel und der Avivage ebenso wie Spuren von gelöstem CS₂ und gebildetem H₂S.

Die Aufteilung der einzelnen Abwasserströme hinsichtlich des Volumens ergibt sich aus Abbildung 2.

Die Prinzipdarstellung für ein textiles Viskosefilamentgarn läßt erkennen, daß folgende Quellen wesentlich sind:

- Nachbehandlung,
 - Spinnerei,
 - Spinnbad.
- Soweit als möglich werden Abwassermenge und -frachten minimiert, indem die Abgabe von Stoffen am Entstehungsort in das Abwasser vermieden wird, insbesondere, wenn diese in konzentrierter Form vorliegen. Dies erfolgt zum Beispiel durch separates Auffangen von Alkalicellulose und Viskoseresten sowie Spinnhilfsmitteln und Spinnbädern. Sie werden in der Regel als Abfall beseitigt. Teilweise ist eine Rückführung in den Prozeß möglich.
- Die Abgasfrage ist in dem Schema nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

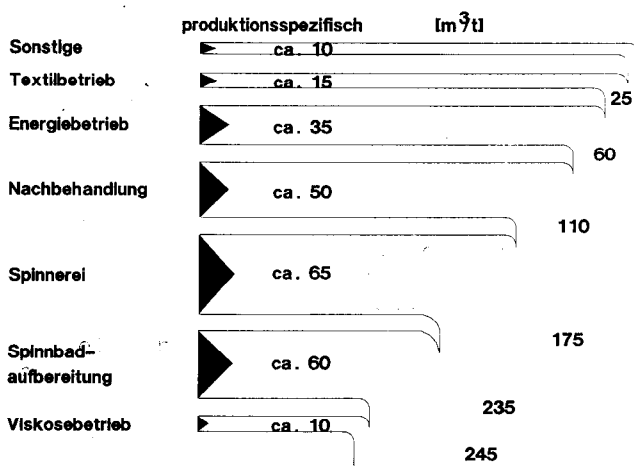


Abb. 2: Abwasservolumenstrom

Abwasseranfall

Neben dem angesprochenen Fernhalten von Schadstoffen aus dem Abwasser ist es unbedingt notwendig, die Abwassermenge zu reduzieren. Bei geringerer Abwassermenge ergeben sich zwangsläufig höhere Konzentrationen bei gleichbleibender Fracht. Dadurch werden die Reinigungsverfahren wirksamer, und die Anlagen- sowie Betriebskosten sinken.

Die Abbildung 3 zeigt an einem Beispiel, wie der Abwasseranfall bei textilem Filamentgarn auf ca. 250 m³/t Cellulose vermindert werden konnte. Diese und die im folgenden genannten Daten sollen nur zur Verdeutlichung des über die Jahre erzielten Fortschritts dienen. Es ist selbstverständlich, daß eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Werke nur unter Berücksichtigung der Umstände im Einzelfall erfolgen kann.

Wesentliche grundsätzliche Maßnahmen sind:

- Optimieren der Arbeitsvorgänge und Verringerung des Gebrauchs an Spülwässern,
- keine Beseitigung mehr von Abfällen über das Abwasser,
- weitgehender Ersatz von Mischkondensatoren bzw. direkte Kühlung durch Oberflächenkühler und Kühlturmkreisläufe,
- verfahrenstechnische Überprüfung des Prozesses mit dem Ziel der Mehrfachverwendung von Kühl- und Prozeßwässern. In der Regel läßt sich Kühlwasser als Prozeßwasser weiterverwenden.
- Angemerkt sei auch, daß Auffangbecken für Betriebsabwasser, Löschwasser usw. im Falle von Störungen immer verbreiteter werden.

produktionsspezifisch

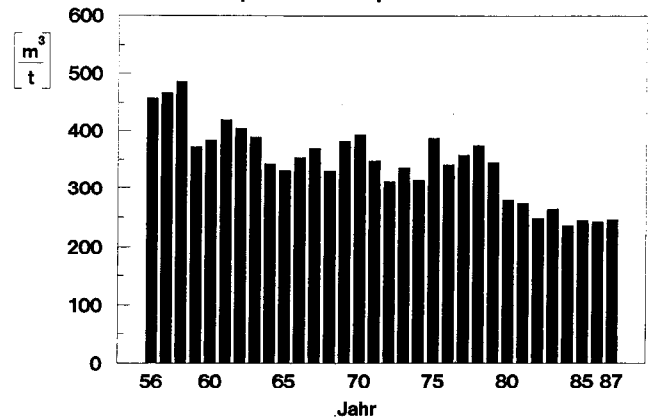


Abb. 3: Abwasseranfall

Sulfate

Die Rückhaltung bzw. Recycling der Sulfate, d.h. von H_2SO_4 , Na_2SO_4 und $ZnSO_4$, erfolgt im wesentlichen an drei Stellen:

- in der Spinnerei,
- in den Spinnbad-Anlagen und
- in der Nachbehandlung.

In der Spinnerei muß beim Spinnvorgang und beim Bedienen der Maschinen, wie z.B. Spulenwechsel bei der Filamentgarnherstellung oder Düsenwechsel, vermieden werden, daß das Spinnbad als sogenanntes Spritzbad ins Abwasser gelangt. Bei der Vielzahl der Spinnstellen ist dies naturgemäß schwierig.

In den Spinnbad-Anlagen wird der beim Spinnvorgang entstehende Wasserüberschuß durch Eindampfen aus dem System entfernt. Das durch die Neutralisation von $NaOH$ und H_2SO_4 gebildete Natriumsulfat wird durch Kristallisation abgeschieden. Ferner werden Schwefel und angereicherte Spinnhilfsmittel abgetrennt.

Moderne Spinnbad-Anlagen sind weitgehend abgedichtet; Leckverluste an Pumpen, Ventilen usw., Verluste von Spinnbädern durch Mitreißen bzw. Überschäumen beim Eindampfen, Entgasen usw. werden durch konstruktive Maßnahmen vermieden. Lediglich bei Wartungsarbeiten und Filterspülungen fällt noch verunreinigtes Abwasser an.

In die Spinnbad-Anlage werden auch verdünnte Waschwässer aus der Nachbehandlung zur Rückgewinnung zurückgeführt. Die Grenze für die Eindampfung von Waschwässern ist u.a. durch Energieverbrauch und -kosten gegeben.

Ein Maß für die Summe der Bemühungen ist der Sulfatgehalt im Abwasser. In einem Beispiel läßt sich zeigen, daß mit den oben genannten Maßnahmen etwa eine Halbierung der Emissionen erreicht werden kann (Abb. 4).

Für einen Abwasseranfall von ca. 250 m³/t Viskose und eine Sulfatabgabe von ca. 400 kg/t Viskose resultiert eine Richtkonzentration von etwa 1,6 g SO_4/l Abwasser.

Zink

Der für die Gewässer am kritischsten zu sehende Hilfsstoff der Viskoseproduktion ist $ZnSO_4$. Wegen dessen Toxizität, insbesondere für Fische, Krebse, Muscheln und die Fischbrut, sind besondere Maßnahmen zur Emissionsbegrenzung notwendig. Daher sind zusätzlich zu den vorhin beschriebenen Verfahren für das Recycling von Spinnbädern allgemein weitere Verfahren zur Reinigung aller zinkhaltigen Abwässer üblich.

In der Praxis haben sich unter anderem folgende Verfahren bewährt:

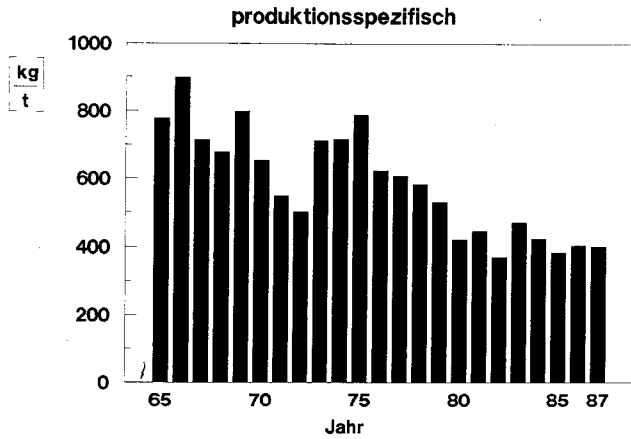


Abb. 4: Sulfatgehalt im Abwasser

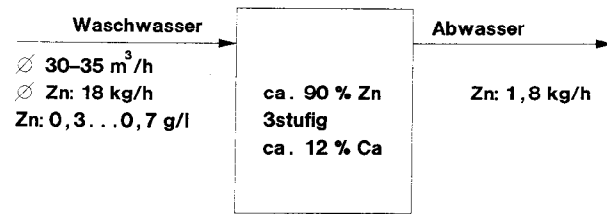
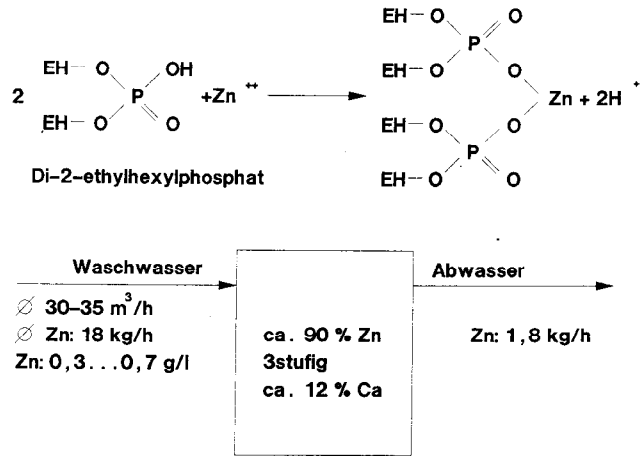


Abb. 6: Extraktionsverfahren

- die Rückhaltung und Rückgewinnung mit Ionenaustauschern oder Extraktionsverfahren für Teilströme,
- die Abscheidung von mit Alkalien oder Sulfiden gefälltem Zink-Hydroxid bzw. -Sulfid im Gesamtabwasser.

Anhand von drei ausgeführten Beispielen sollen die Verfahren kurz beschrieben werden:

Mit dem Ionenaustauscherverfahren - es werden stark saure Ionenaustauscher eingesetzt - kann aus Waschwässern Zn zurückgehalten und mit verdünnter H₂SO₄ in das Spinnbadsystem zurückgeführt werden. Für die Anwendung dieses bewährten Verfahrens ergeben sich zwei wesentliche Begrenzungen:

- Sämtliches Calcium der Waschwässer wird in das Spinnbad zurückgeführt. Es kommt somit zur Anreicherung und unter Umständen Ausfällung von unlöslichen Salzen.
- Notwendige Spülvorgänge erfordern zusätzliche Eindampfkapazität.

In der Abbildung 5 ist eine Darstellung der Stoffströme einer Betriebsanlage wiedergegeben.

Ein in der Praxis seit sieben Jahren bewährtes Extraktionsverfahren verwendet ein in aromatischen Kohlenwasserstoffen gelöstes Di-2-ethylhexylphosphat als Extraktionsmedium. Die Rückextraktion des Zinkes erfolgt mit verdünnter Schwefelsäure. Die Verfahrenseinführung im Betrieb machte umfangreiche Vorarbeiten notwendig:

- Es mußte eine Trennung und Verringerung des Volumenstromes der zinkhaltigen Abwässer vorgenommen werden. Insgesamt wurde die Abwassermenge um das 15fache reduziert. Dadurch erhöhte sich die Konzentration auf ca. 500 mg Zn/l.
- In Labor- und Technikumsversuchen mußte das Extraktionsverfahren optimiert werden. Die wesentlichen Punkte dabei waren:
 - Wahl des Extraktionsmittels,
 - Wahl des Lösemittels,

- Wirkungsgrad der Zinkabscheidung,
- Selektivität Zink/Calcium,
- Einfluß kationenaktiver Stoffe,
- Trennung der wäßrigen und organischen Phase,
- Toxizität bzw. biologische Abbaubarkeit von Löse- und Extraktionsmittel,
- Verluste an Löse- und Extraktionsmittel.

Heute werden mit dem optimierten Valberg/MX-Prozessor-Verfahren die in der Abbildung 6 genannten Leistungen erreicht.

Die beiden genannten Verfahren eignen sich aus verfahrenstechnischen Gründen und aus Kostengründen nur für konzentrierte und wenig mit Fremdstoffen verunreinigte Abwässer.

Die in der Praxis bewährten Alternativen zur Reinigung des Gesamtabwassers stellen die Fällverfahren mit alkalischen Medien oder Hydrogensulfid dar. Die beste Abscheidung von Zink wird bei Einsatz von Hydrogensulfid erhalten, das kostengünstig bei der Abgaswäsche mit Kalkmilch entsteht. Dieses Verfahren wird in mehreren Werken seit Jahren angewandt.

Aus der Abbildung 7 läßt sich die produktionsspezifische Verminderung der Zinkemission für einen Filamentgarn herstellenden Betrieb entnehmen. Mit betrieblichen Maßnahmen wurde sie auf ca. 14 kg/t reduziert, mit dem Fällverfahren mit Kalkmilch auf ca. 0,5 kg/t und nach Umstellung auf das Sulfid-Verfahren auf ca. 0,2 kg/t.

Die Entfernung des ausgefällten ZnS erfolgt zweckmäßigerweise zusammen mit dem gebildeten Klärschlamm in der biologi-

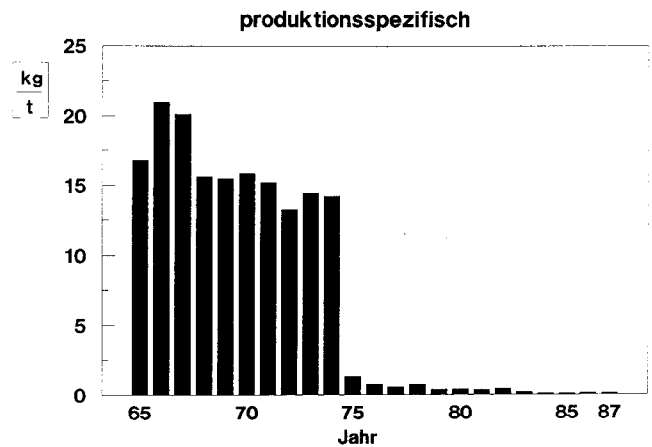


Abb. 7: Zink im Abwasser

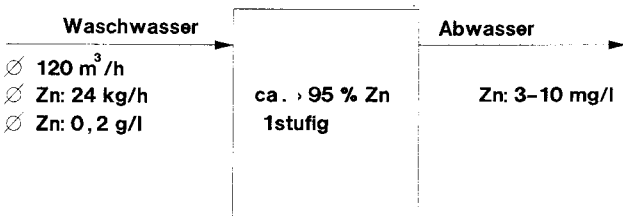


Abb. 5: Ionenaustauscherverfahren

schen Kläranlage. Aus diesem Klärschlamm kann Zink allerdings nicht wiedergewonnen werden. Der Klärschlamm wird daher deponiert.

In einem Sonderfall wird ein Teilstrom zinkhaltigen Waschwassers mit NaHS aus der Abgaswäsche behandelt und das ausgefallene ZnS nach Auflösen mit H_2SO_4 und Reinigung von u.a. Cd und Pb in das Spinnbadsystem zurückgeführt.

Organische Stoffe

Die Abwässer aus allen Produktionsabteilungen werden gesammelt und die Feststoffe, somit auch Faserreste, mit einem Rechen entfernt. Anschließend wird mit Kalkmilch neutralisiert. Die Menge der organischen Stoffe sowie gelöstes H_2S/CS_2 wird in biologischen Kläranlagen reduziert. In der Regel kommen Belüftungsbecken mit mehreren Metern Tiefe und feinblasiger Belüftung zum Einsatz. Bei der Planung und im Betrieb sind folgende Gesichtspunkte besonders zu beachten:

- Es ist auf die Auswahl von geeigneten Belüftungsaggregaten zu achten, die nicht durch wasser- bzw. produktionsspezifische Einflüsse zuwachsen.
- Schwefelverbindungen können zu nicht absetzbarem Klärschlamm führen, wenn nicht ausreichend CaO, Flockungsmittel oder in Sonderfällen Braunkohlenkoksstaub zugegeben wird.
- Zu achten ist auf eine ausreichende Verweilzeit der Abwässer im Belebungsbecken von ca. 6 Stunden und mehr sowie niedrig belastete Nachklärbecken von ca. $0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

Der entstehende Überschussschlamm wird entwässert - am besten mit Kammerfilterpressen - und deponiert. Dieser Klärschlamm enthält auch das mit NaHS gefällte Zn; der Zn-Gehalt beträgt bis zu 10 % Zink, und es fallen ca. $0,3 \text{ t}$ Klärschlamm (naß)/t Cellulose an. Das gereinigte Abwasser wird u.a. durch den biologischen Sauerstoffbedarf (BSB) - ein Maß für die noch biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe - charakterisiert. Er beträgt im Mittel etwa 10 mg/l . Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), ein Maß für insgesamt vorliegende organische Inhaltsstoffe, liegt bei $20 - 70 \text{ mg/l}$.

Das gereinigte Abwasser ist gegenüber Fischen nicht giftig. Im Ablauf der Kläranlage bzw. auch in Anlageteilen, wie Überlauf-rinnen usw., können ausgesetzte oder zugewanderte Fische, z.B. Karpfen, leben.

Die produktionsspezifischen Entwicklungen für BSB_5 , CSB, H_2S und CS_2 über die Zeit lassen sich aus den Abbildungen 8 bis 11 entnehmen.

Beim BSB_5 wurde zunächst durch innerbetriebliche Maßnahmen eine Halbierung der Abwasserfracht auf ca. 15 kg/t erzielt. Die Inbetriebnahme der biologischen Kläranlage führte in diesem Fall zu einer weiteren Verminderung auf ca. 3 kg/t . Beim CSB wurde eine Reduktion von fast 100 kg/t auf ca. 15 kg/t erreicht. Der H_2S -Gehalt sank gleichzeitig von $0,5 \text{ kg/t}$ auf $0,02 \text{ kg/t}$ und CS_2 von annähernd 10 auf unter $0,5 \text{ kg/t}$.

Damit sind die Ausführungen über bereits durchgeführte Maßnahmen und die erzielten Ergebnisse beendet.

Zum Abschluß sollen noch einige Fragen zur Sprache kommen, die noch anstehen:

1. Es sollte ein technisches Verfahren entwickelt werden, mit dem mit möglichst geringem Aufwand an elektrischer Energie aus Na_2SO_4 , NaOH und H_2SO_4 hergestellt werden kann, damit ein Recycling ökonomisch möglich wird. Zur Zeit befinden sich bereits einige Verfahren im Techniksmaßstab in Erprobung. Sie verdienen Aufmerksamkeit und Förderung.
2. Die bekannten Verfahren zum Zinkrecycling eignen sich nicht zur Aufbereitung der mit organischen Stoffen und Kationen verunreinigten Prozeß- und Spülwässer. Aus Umweltschutzgründen wäre es wünschenswert, ein sinnvolles Verfahren zur Verfügung zu haben, mit dem es gelingt, auch diese Zinkanteile im Betrieb zu halten.

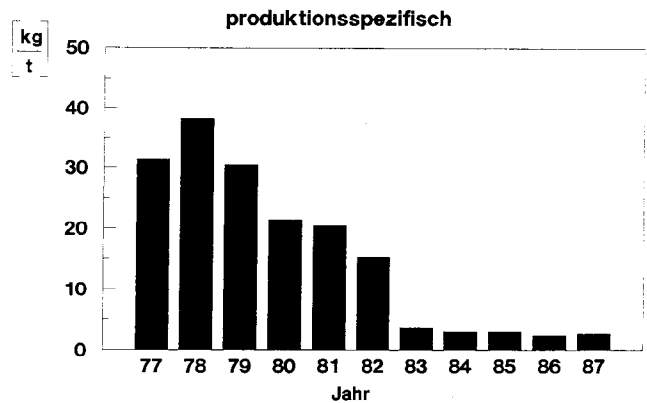


Abb. 8: Biologischer Sauerstoffbedarf - BSB₅ im Abwasser

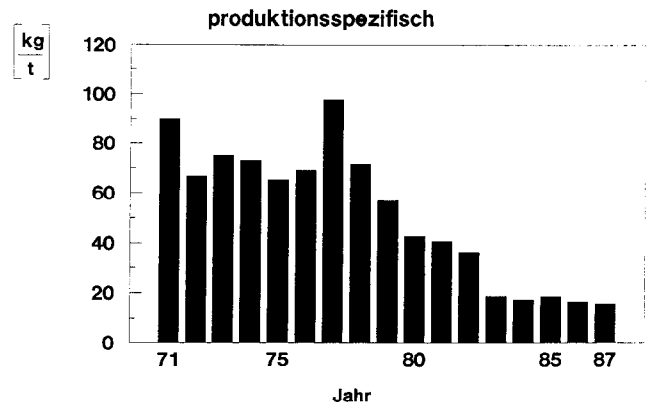


Abb. 9: Chemischer Sauerstoffbedarf - CSB im Abwasser

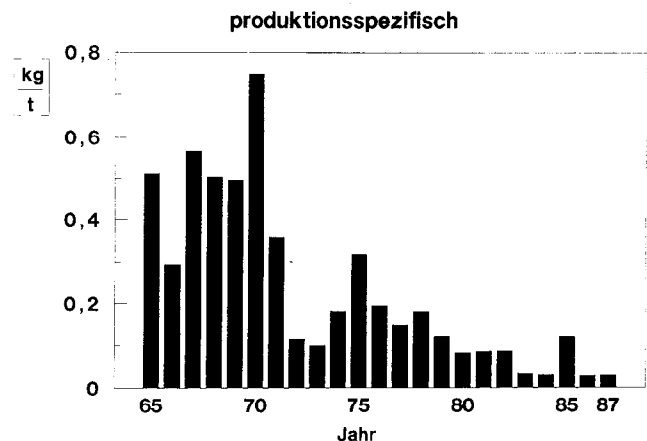


Abb. 10: Schwefelwasserstoff im Abwasser

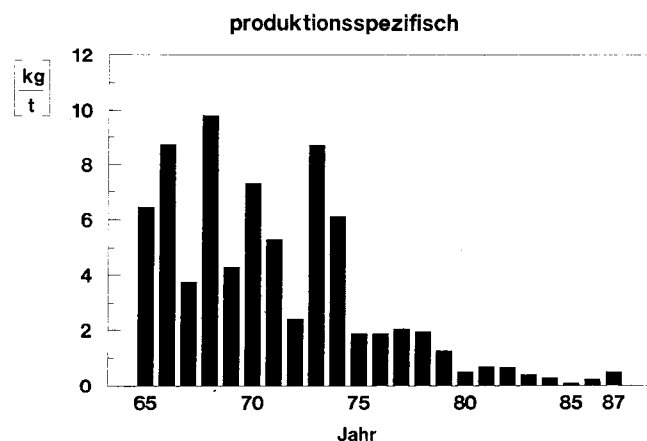


Abb. 11: Schwefelkohlenstoff im Abwasser

3. Eine solche separate Zinkabscheidung würde es dann leichter möglich machen, den Klärschlamm durch Verbrennung zu beseitigen.
4. Besser biologisch abbaubare Hilfsstoffe wären eine weitere Erleichterung für die Abwasserreinigung.

Zusammenfassung

Das Referat und die zahlreichen Abbildungen haben sicher gezeigt, daß:

- die Maßnahmen der Viskoseindustrie zur Verbesserung der Abwasserverhältnisse hinsichtlich Menge und Verunreinigungen zu vorzeigenswerten Ergebnissen geführt haben und
- auch weiterhin Wege gesucht werden, die Abwasserbelastung noch weiter herabzusetzen. Dies hat aber nur einen Sinn, wenn aus Wettbewerbsgründen keine utopischen Forderungen gestellt werden und die Forderungen überall gelten.

Umweltschutz ist heute eine Selbstverständlichkeit. Die Viskoseindustrie wird auch weiterhin an seiner Verbesserung arbeiten.

Diskussion

Schleicher: Welche Probleme gibt es bei der Deponie des zinkhaltigen Klärschlammes, bzw. welche Randbedingungen sind da zu berücksichtigen?

Stöcker: Bei der Deponie gibt es im Prinzip auf der verfahrenstechnischen Seite keine Probleme. Die Randbedingungen, die wir beachten müssen - das ist jetzt auf Deutschland bezogen -, sind in dem Entwurf der sogenannten „TA Abfall“ enthalten. Diese stellt umfangreiche Anforderungen an die Abdichtung einer Deponie. Ich kann anhand einer Folie erläutern, wie die Abdichtungsschichten sein müssen. Wenn man das kritisch sieht, dann bleibt von der Deponie nur noch sehr wenig an Deponieraum übrig (Abb. 1)

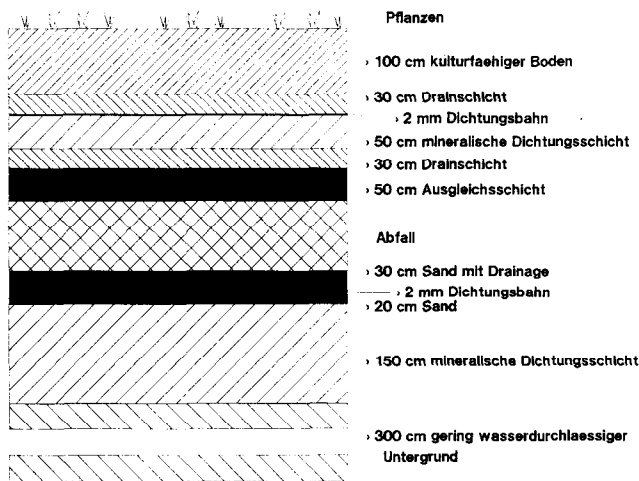


Abb. 1: TA Abfall - Entwurf Deponiekonstruktion

Sie sehen, von unten angefangen, daß man zunächst einen drei Meter nicht wasser-durchlässigen Untergrund haben muß, dann kommt eine mineralische Dichtungsschicht aus Lehm, und nach einigen Zwischenschichten kommt eine Dichtungsbahn, dann der Abfall, und als obere Abdeckung kommt das gleiche noch mal, und darauf können Pflanzen gesetzt werden.

Das ist der Stand der Technik. Nach diesem Verfahren bauen wir zur Zeit eine Deponie für Klärschlamm.

Döriges: Vielleicht kann man ergänzend dazu sagen, daß nach unseren eigenen Erfahrungen Klärschlamm, der mit Zink belastet ist, und das Zink muß ja als Zinksulfid vorliegen, das Sickerwasser praktisch nicht mit Zink belastet. Die Belastung liegt in der Größenordnung unter 0,2 mg/l Zink.

Stöcker: Dieser Klärschlamm ist auch soweit mit Kalk stabilisiert, daß keine biologischen Reaktionen mehr stattfinden können.

Taeger: Ist es richtig, daß Abwässer, die Zink und auch ein kationaktives Tensid enthalten, mit dem genannten Extraktionsverfahren nicht behandelt werden können?

Stöcker: Nein, das ist nicht so. Wenn kationaktive Stoffe in diesem Teilstrom enthalten sind, dann stören die kationaktiven Stoffe die Phasentrennung, und man hat entsprechende Verluste an organischen Phasen. Wenn man einen anionaktiven Stoff zugebt, dann wird die Phasentrennung nicht so sehr gestört, und das Verfahren arbeitet betriebssicher. Im genannten Beispiel hatte die Betriebsanlage etwa 6 Mill. DM gekostet. Die jährlichen Betriebskosten betragen etwa 800 000 DM; davon kann man noch etwa 200 000 DM abziehen, entsprechend dem Wert des rückgewonnenen Zinkes, sodaß 600 000 DM an Betriebskosten bleiben. Also ein sehr teures Verfahren, das funktioniert, aber bestimmt nicht optimal ist.

Taeger: Und die Zinkrückgewinnungsrate bei kationaktiven Abbauphasen würde dann also auch etwa 10 % des Zinkes nicht erfassen?

Stöcker: Ja, wie in der Abbildung 6 des Vortrages gezeigt, beträgt der gemittelte Wirkungsgrad 90 %. Der Rest wird nicht erfaßt, das ist ein Nachteil dieses Verfahrens. Die Sulfidfällungsverfahren haben eine viel bessere Prozeßstabilität, das kann ich Ihnen anhand einer Folie zeigen (Abb. 2).

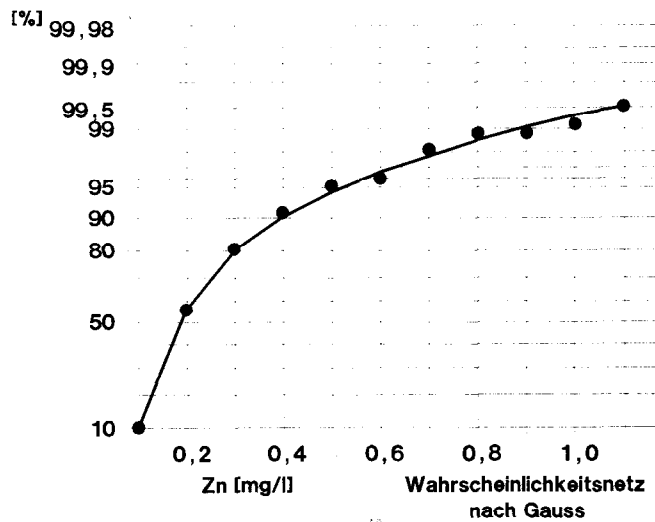


Abb. 2: Ablaufkonzentration von Zink

Wenn man die Ablaufkonzentration des Zinks in einem *Wahrscheinlichkeitsdiagramm* aufträgt, so kann man erkennen, daß dieser Prozeß vergleichsweise stabil ist. In einer Periode von einem halben Jahr lag die Hälfte aller Werte der Ablaufkonzentration um 0,2 mg/l Zink.

Man sieht aber auch deutlich, und das ist sehr wichtig für das Stellen weiterer Anforderungen, daß die Kurve sich im Wahrscheinlichkeitsnetz letztlich nach oben abflacht. Das heißt, es treten vermehrt Werte mit hoher Konzentration auf. Denken Sie nur an Betriebsstörungen, und es ist eine Illusion zu glauben, daß man im Jahresmittel in solch niedere Bereiche kommen kann. Eine kleine Störung, mit angenommen über ein Milligramm, läßt dann den Jahresmittelwert entsprechend hochsteigen.

Schliephake: Was geschieht mit dem Magnesiumsulfat aus den Bittersalzbädern? Das entzieht sich ja der Kristallisation bei der Glaubersalzgewinnung und geht quantitativ ins Abwasser.

Stöcker: Es bleibt da auch.

Schliephake: Und Sie sehen keine Toxizität bei höherer Konzentration dadurch gegeben? Sie halten das für vernachlässigbar? Wir haben ja in Bittersalzbädern immerhin die dreifache Menge an Magnesium, bezogen auf Zink.

Stöcker: Also die Abwasserreinigung muß man ja nach Prioritäten ordnen. Die erste Priorität hat das Zink, das holen wir sehr weitgehend heraus. Die zweite Priorität haben organische Inhaltsstoffe, die holen wir auch sehr weitgehend heraus, und dann kommt in dritter Priorität die gesamte Sulfatbelastung, und

da haben wir beim Natriumsulfat eben zwischen 80 und 90 % Rückholrate, bezogen auf Natrium, und bei Magnesium ist es so, daß alles, was in Waschbädern enthalten ist, ins Abwasser geht und alles Magnesium, das im Spinnbadbereich oder mit Waschbädern eingedampft wird, zurückgehalten wird.

Schliephake: Der Magnesiumverlust dürfte ungefähr im zehnfachen Bereich des Zinksulfatverlustes liegen.

Stöcker: Ja, das ist unterschiedlich. In unserem Unternehmensbereich gibt es Produktionen mit Magnesiumsulfat, aber es gibt auch welche ohne Magnesiumsulfat.

Schliephake: Das bezieht sich nur auf Textil-Rayon.

Stöcker: Ja.

Stand der Abluftreinigung in der Viskose-Industrie

Dr. Christoph Boxan, Lenzing AG, Lenzing, Austria

Bei der Herstellung von Cellulose regeneratfasern oder -filamenten nach dem Viskoseverfahren ist die Rückgewinnung des eingesetzten Schwefelkohlenstoffes und seiner Umsetzungsprodukte nicht nur wirtschaftlich wichtig, sondern hat entscheidende Bedeutung für den Umweltschutz. Besonders das Nebenprodukt Schwefelwasserstoff mit niedriger Geruchsschwelle, bisher charakteristisches Merkmal im Umkreis von Viskosefabriken, steht im Mittelpunkt der Kritik. Die Vollständigkeit, mit der H_2S und CS_2 von der Umwelt ferngehalten werden können, ist heute dafür entscheidend, ob die Faserherstellung nach dem Viskoseverfahren an einem bestimmten Standort überhaupt aufrecht erhalten werden kann. Systematische Arbeiten in Viskosebetrieben zeigten, daß die vom Gesetzgeber erlassenen verschärften Immissionsrichtlinien eingehalten werden können. Am Beispiel mehrerer Produzenten wird gezeigt, daß sich ein inner- und zwischenbetrieblicher Chemikalienverbund herstellen läßt. Neben der klassischen CS_2 -Rückgewinnung durch Kondensation sind zu nennen:

- die Gewinnung hochkonzentrierter, H_2S -reicher, brennbarer Starkgase und Verarbeitung derselben zu Elementarschwefel, SO_2 oder H_2SO_4 ,
- die Reinigung von Absaugungslüften der Anlagen in Aktivkohle-Adsorptionsanlagen, aus denen CS_2 unverändert und H_2S zum Beispiel als Elementarschwefel zurückgewonnen werden kann.

Im einzelnen werden behandelt:

- Errichtung eines Starkgasnetzes und einer H_2SO_4 -Naßkatalyse-Anlage zur Verarbeitung von Starkgas.
- Schaffung eines angepaßten Absaugesystems und Errichtung einer Aktivkohle-Adsorptionsanlage zur Gewinnung von CS_2 und Elementarschwefel.

In the production of cellulose regenerated fibres or filaments according to viscose process, the recovery of carbondisulphide (CS_2) used and its secondary products is not only important from an economic point of view but is also important for environmental protection. Hydrogen sulphide (H_2S) in particular with its high smell intensity, characteristic sign near viscose plants, is at the centre of criticism. The extent to which it is possible to protect the environment from CS_2 and H_2S is today a decisive factor in deciding whether fibre production according to viscose process can be continued in one particular location. Systematic research and development in viscose plants showed that it is possible to adhere to more stringent immission guidelines imposed by the authorities. Taking the example of various producers it is shown that it is possible to establish chemical recycling process within one company and also between different companies. Apart from the classical CS_2 recovery via condensation one should also mention:

- The recovery of highly concentrated, rich in H_2S , combustible "strong gases" and the processing of these to make elementary sulphur, sulphur dioxide and sulphuric acid.
- Purification of exhaust gases in activated carbon adsorption plants, from which it is possible to recycle CS_2 and H_2S e.g. as elementary sulphur.

The following subjects will be discussed:

- The construction of a "strong gas" system and of an H_2SO_4 wet catalysis plant for the processing of "strong gases".
- Construction of a suitable suction system and the construction of an activated carbon adsorption plant for the recovery of CS_2 and elementary sulphur.

Das alte Viskoseverfahren zeigt heute zwei widersprüchliche Aspekte:

- Viskosefasern, besonders in ihrer Spezialform als Modalfasern, haben ihren Surrogat-Charakter gegenüber der Baumwolle verloren und sind in Textilindustrie und Mode fest verankert. Auch bei den Viskose-Endlosfäden, die sich auf ihren hergebrachten Einsatzgebieten einem solchen Konkurrenten wie Baumwolle nicht gegenübersehen, gibt es eine gute Beschäftigung der vorhandenen Kapazitäten. Derzeit herrscht überall eine voll ausgelastete Produktion und eine gute Geschäftstätigkeit.

- Diesem positiven Aspekt stehen gegenüber: Das Viskoseverfahren ist ein chemikalienaufwendiger Prozeß. Schwefelkohlenstoff und seine Umsetzungsprodukte stellen eine außergewöhnliche Belastung für Luft und Wasser dar. Angesichts dieses negativen Aspektes und der Notwendigkeit, der Priorität des Umweltschutzes vor ausschließlich wirtschaftlichen Überlegungen Rechnung zu tragen, entsteht zwangsläufig die Frage, ob das Viskoseverfahren aus diesem Grunde zum Sterben verurteilt sei.

Man vergegenwärtige sich folgenden Sachverhalt: Eine Viskosefaserproduktion von 100 000 t/a oder etwa 300 tato, das sind große Hersteller, setzt folgende Grundchemikalien um:

Einsatz:	180 tato Natriumhydroxyd
	90 tato Schwefelkohlenstoff
	250 tato Schwefelsäure
Entstehung:	320 tato Natriumsulfat
	77 tato Schwefelkohlenstoff
	12 tato Schwefelwasserstoff

Bei der Abluftproblematik geht es um die beiden Stoffe Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, die sowohl von den Arbeitsplätzen als auch von der Umwelt fernzuhalten sind. Bisher wurden CS_2 -Rückgewinnungen aus wirtschaftlichen Gründen und diverse Arten der CS_2/H_2S -Beseitigung zur Gewährleistung der Arbeitsplatzsicherheit und zur Verhinderung der größten Umweltbelastung betrieben. Die heutigen Anforderungen an die Viskosebetriebe gehen über die bisher geübte Praxis weit hinaus. Orientiert man sich an den derzeit in Europa gültigen Grenzwerten oder Leitlinien der Immission, so müssen die Emissionen der Rückgewinnungsanlagen in der Größenordnung von 100 mg/m^3 bei CS_2 und von 5 mg/m^3 bei H_2S liegen. Die beiden Stoffe müssen zu etwa 90 % zurückgewonnen werden, um die Immissions-Richtlinien zu erfüllen. Die Frage lautet nicht, ob dies möglich ist, sondern ausschließlich, wie das Problem technisch gelöst werden kann. Andernfalls wäre die Viskosefaserherstellung tatsächlich gefährdet.

Bei der Sanierung der Abluftverhältnisse in Viskosebetrieben sind angesichts der Zielstellung zwei Prinzipien zweckmäßig anzuwenden:

- Das Abluftproblem soll nicht in ein Abwasserproblem verwandelt werden.
- Ein inner- oder zwischenbetrieblicher Chemikalienverbund ist der Wirtschaftlichkeit förderlich.

Welche Verfahren stehen zur Verfügung?

Für CS_2 :	- Kondensation
	- Adsorption an Aktivkohle
	- Absorption in Lösungsmitteln
Für H_2S :	- Absorption in Lösungsmitteln
	- Adsorption an Aktivkohle und Oxydation zu Schwefel
	- Katalytische Oxydation mit Redoxsystemen zu Schwefel
Für $CS_2 + H_2S$:	- Biologische Abluftreinigung
	- Verbrennung

Welche Verfahren zweckmäßig sind, hängt davon ab, in welcher Konzentration man die Gase aus den Spinnstraßen herausholen kann. Aus allen Anlagenteilen dampfen CS_2/H_2S -Gemische mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen aus oder werden daraus abgesaugt. Die praktisch mögliche Verarbeitung ist zunächst durch die Explosionsgrenzen der CS_2 -Luft-Gemische bestimmt. Stellt man hochkonzentrierte Gase oberhalb der oberen Explosionsgrenze her, so ist ein Sauerstoffgehalt von etwa 5 % die obere Grenze. Bei den Absaugelüften wären etwa 15 g/m^3 CS_2 die Obergrenze für einen sicheren Dauerbetrieb. Möglichst nahe an diese Grenze heranzukommen, also im Bereich $10 - 15 \text{ g/m}^3$ zu liegen, ist wichtig für die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnung.

Hier gibt es zwischen den Produktionsstätten von Stapelfasern und Endlosfäden einen wesentlichen Unterschied: Die Viskose-seidenbetriebe leiden unter dem Nachteil, daß wegen der verhältnismäßig kleinen Kapazität der Spinnmaschinen und des hohen Manipulationsaufwandes, was häufiges Öffnen der Maschinen notwendig macht, große Volumina sehr niedrigkonzentrierter Absaugelüfte entstehen.

Kondensation

Dieses älteste Rückgewinnungsverfahren für CS_2 ist nach wie vor das technisch einfachste und billigste. Es lassen sich je nach Perfektion der Anlagenkapselung über 50 % des eingesetzten Schwefelkohlenstoffes zurückgewinnen.

Trotz dieser Vorzüge hat die Kondensation als alleiniges Rückgewinnungsverfahren an Bedeutung verloren, weil die Effizienz an die Herstellung der klassischen Viskose-Normalfaser gebunden ist. Hierbei wird der Schwefelkohlenstoff mit dem Spinnkabel bis in die Nachbehandlung durchgeschleppt. Der mittlerweile hohe Anteil an verbesserten Hochfest- oder Modalfasern erfordert eine Verstreckung in einem heißen Zweitbad, wobei ein großer Teil des CS_2 bereits ausgetrieben wird und abgesaugt werden muß. Eine Kondensationsrückgewinnung aus diesen Streckwannen ist wegen des Manipulations- und Kontrollaufwandes meistens nicht möglich. Trotzdem ist bei gut gekapselten Aufschwemmwannen eine Austreibung mit angeschlossener Kondensation nach wie vor zweckmäßig.

Adsorption an Aktivkohle

Dieses mittlerweile bereits klassische Verfahren zur Rückgewinnung von CS_2 aus Lüften bis zu 15 g/m^3 ist heute nahezu bei allen Viskosefaser- und Seidenherstellern in Verwendung. Es zeigt eine hohe Flexibilität und wegen des programmgesteuerten Chargenbetriebes eine gute Verfügbarkeit. Defekte oder Planstillstände an Einzeladsorbern führen praktisch nie zum kompletten Anlagenstillstand.

Absorption in Lösungsmitteln

CS_2 kann aus Gasgemischen mit Lösungsmitteln, z.B. Mineralölen, absorbiert und aus diesen anschließend wieder abdestilliert werden. Dieses Verfahren eignet sich jedoch vorzugsweise für hochkonzentrierte Gasgemische, z.B. mit H_2S .

Während CS_2 als solches zurückgewonnen und wieder eingesetzt wird, ist H_2S selbst zunächst wertlos, seine Rückgewinnung ist von der Umwandlung in wiederverwendbare Schwefelverbindungen nicht zu trennen. Es kommen Elementarschwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure in Frage.

Laugenwäsche

Die Absorption in verdünnter Natronlauge von H_2S aus Absaugelüften wird seit langem dort geübt, wo es zunächst auf eine einfache und unkomplizierte Beseitigung des geruchsintensiven Schwefelwasserstoffes angekommen ist. Bei der klassischen CS_2 -Rückgewinnung durch Aktivkohle-Adsorption ist eine solche Wäsche ebenfalls nötig, um die Kohle vor Verschwefelung zu schützen.

Was geschieht mit der Na_2S -haltigen Lauge, da kein zusätzliches Abwasserproblem geschaffen werden soll? Es gibt mehrere Möglichkeiten:

- Anwendung der Lauge als Fällungsmittel, z.B. für die Zinkrückgewinnung aus Abwässern, ebenfalls eine Notwendigkeit in Viskosebetrieben.
- Saure Zersetzung und Vakuummentgasung unter Gewinnung eines hochkonzentrierten H_2S -Gases.
- Verbundbetrieb: Beim entsprechenden Standort Anwendung der Na_2S -haltigen Lauge als Chemikalienergänzung in einem Sulfatzellstoff-Betrieb. Dieser interessante Verbund wird erfolgreich bei zwei Viskoseherstellern in Europa durchgeführt.

Luftoxydation

Wäsche des Gases mit wäßrigen Lösungen oder Suspensionen eines Redox-Systemes. H_2S wird zu Elementarschwefel oxidiert, das System mit Luft wieder regeneriert. Die Verfahren sind unter der Bezeichnung Ferrisulf, Cataban usw. schon lange bekannt. Einen Durchbruch als allgemein anerkannte H_2S -Rückgewinnungsverfahren haben sie nicht erzielt.

Nachteile:

- Der Anteil an schwefelhaltigen Nebenprodukten von Thiosulfat bis Sulfat ist allgemein recht hoch.
- Der aus der wäßrigen Lösung ausfallende Elementarschwefel ist von schlechter Qualität. Er muß vor der Wiederverwendung, zum Beispiel einem Druckausschmelzprozeß unterworfen werden.

Adsorption an Aktivkohle, Oxydation

Diese Verfahren sind Weiterentwicklungen der klassischen CS_2 -Adsorption. Hier wird H_2S absichtlich ebenfalls an der Kohle adsorbiert und dort sofort katalytisch zu Elementarschwefel oxidiert. Bei diesem Verfahren wird CS_2 wie üblich durch Dampfdesorption zurückgewonnen, Elementarschwefel durch Extraktion der Kohle mit Flüssig- CS_2 und Destillation der Lösung. Diese Verfahren erfordern eine aufwendigere Investition, liefern jedoch reine, direkt wiederverwendbare Produkte und erzeugen wenig Nebenprodukte im Abwasser. Sie sind in Viskosebetrieben, sowohl Faser wie Seide, universell einsetzbar.

Biologische Luftreinigung

In den letzten Jahren ist besonders für sehr verdünnte Absaugelüfte der Viskosefilamentherstellung die biologische Reinigung probiert worden. Auf einem festen Träger wird ein Bioschlamm angesiedelt, über den wäßrige Nährlösung gerieselt wird. CS_2 und H_2S aus der hindurchgeleiteten Abluft gehen in die wäßrige Phase über und werden von der Biomasse zu Schwefelsäure oxidiert, die durch Zugabe von Lauge neutralisiert werden muß. Das Verfahren ist keine Rückgewinnung, sondern eine Vernichtung, deren Kosten keine Wertstoffe gegenüberstehen. Hier wäre auch das Biofilter zu erwähnen, bei dem zum Beispiel die Feinreinigung einer sehr verdünnten Abluft in einem bakterienbesiedelten Festbett erfolgt.

Verbrennung

Hierbei werden CS_2/H_2S -Gemische gemeinsam zu Schwefeldioxyd verbrannt. Es gibt zwei Möglichkeiten:

- Dünne Absaugelüfte, die selbst nicht brennen, werden für anderweitige Ofenprozesse als Verbrennungsluft benutzt, eine SO_2 -Entsorgung schließt sich an. Eine ideale Voraussetzung wäre dafür eine entsprechend dimensionierte Schwefelsäureanlage. Diese Kombination wird in Deutschland als zwischenbetrieblicher Verbund einer Viskosefaserfabrik und einer Schwefelsäurefabrik seit mehreren Jahren erfolgreich angewendet. Solche ideale Voraussetzungen gibt es selten. Häufiger wird es möglich sein, niedrigkonzentrierte Gase als Verbrennungsluft an einen Energiekessel des eigenen Werkes anzuschließen, wenn dieser mit einer Rauchgasentschwefelung ausgerüstet ist.
- Besonders interessant für Viskosefaserbetriebe ist die Erzeugung hochkonzentrierter H_2S -Gase durch Vakuummentgasung des Spinnbades und Verbrennung derselben als Schwefelquelle in einer eigens dafür eingerichteten Schwefelsäureanlage, z.B. einer Na_2S /Trocken-Doppelkatalyse-Anlage. Abgesehen davon, daß eine wirksame Entgasung des Spinnbades erhebliche Vorteile beim Kreislaufbetrieb und bei der Spinnbarkeit mit sich bringt und bei der Herstellung von Viskosecordseide zwingend notwendig ist, lassen sich diese Gase in kompakten Anlagen problemlos in H_2SO_4 verwandeln, die im Viskosebetrieb sowieso gebraucht wird. Auch

diese Vorgangsweise ist Gegenstand des schon erwähnten Verbundbetriebes zwischen benachbart liegenden Werken für Viskosefaser und Schwefelsäure. Das Starkgas aus der Spinnbadentgasung wird in einer Wirbelschicht-Röstanlage zu SO_2 verbrannt und anschließend zu H_2SO_4 umgesetzt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verfahren

- Kondensation (auch bei Zweitbadverstreckung) für CS_2 ,
- Aktivkohle-Adsorption für CS_2 ,
- Aktivkohle-Adsorption für $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{S}$,
- H_2S -Wäsche mit Natronlauge mit Wiedereinsatz der Na_2S -Lauge,
- Starkgaserzeugung mit Umsetzung zu H_2SO_4

für die eingangs beschriebene Zielstellung der Abluftreinigung auch wirtschaftlich interessant sind.

Im Folgenden sind die zwei Anlagentypen näher beschrieben, die sich in Viskosefaserbetrieben besonders bewährt haben.

Aktivkohle-Adsorption für $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{S}$

Die Anlage hat folgende Kennwerte:

Luftmenge:	100 000 Nm^3/h
Kühlung:	direkte Kühlung mit Rohwasser
Konzentrationen:	
Beladegas:	CS_2 15 g/Nm^3
	H_2S 1,5 g/Nm^3
Abgas:	CS_2 150 mg/Nm^3
	H_2S 1 mg/Nm^3
Produktion:	CS_2 35 t/d
	S 3,5 t/d

Die Anlage umfaßt fünf Adsorber mit einem Inhalt von je 45 t Aktivkohle. Es befinden sich durchschnittlich zwei im Beladestand, zwei in Regeneration (Desorption) und einer in Extraktion. Die Kohle wird einmal in etwa zwei Jahren abgeseibt, um den Abrieb zu entfernen.

Die Anlage ist über Bildschirme programmgesteuert, jedoch nicht mit einem Prozeßleitsystem versehen, etwa mit der Leitgröße „minimale Abluftkonzentration“.

Starkgas- und Schwefelsäure-Erzeugung

Dieser Komplex besteht aus:

- Vakuumentgasungsanlage: Sie ist integrierter Bestandteil des Spinnbadkreislaufes und bildet den ersten Schritt der Regenerierung des aus den Spinnmaschinen ablaufenden Bades. Der H_2S -Gehalt beispielsweise wird dabei von 120 auf 20 mg/l gesenkt, der CS_2 -Gehalt von 90 auf 20 mg/l .
- Gasnetz: Es arbeitet aus Sicherheitsgründen im Unterdruckbereich. Die Gase werden von einem Drehkolbengebläse abgesaugt, das in der H_2SO_4 -Anlage stationiert ist. Es ist über Maximum/Minimum-Sollwerte bei Druck und Menge sowie über Maximum-Werte beim O_2 -Gehalt abgesichert. Bei Überschreitung eines Grenzwertes werden die Einzelentgasungen bzw. das gesamte Gasnetz auf die normale Überdach-Absaugung umgeschaltet. Die Absicherung des Gasnetzes gegen Luftleinbrüche im Bereiche der Spinnmaschinen-Abläufe und der Tiefbehälter erfordert einigen Aufwand.
- Die H_2SO_4 -Anlage: Es ist eine *Naß/Trocken-Doppelkatalyse 3/1*, die gleichzeitig Gas und Schwefel verbrennt. Die Verbrennung beider Rohstoffe gewährleistet eine ständige Verfügbarkeit, auch bei Ausfall eines Mediums, und gestattet durch eine entsprechende Regelung eine konstante Fahrweise, auch bei schwankendem Gasanfall, z.B. beim An- oder Abspinnen von Maschinen.

Kennwerte:	
Nennleistung:	55 t/d H_2SO_4
Auslegung Gas:	600 Nm^3/h
Produkt:	98,5 %ige H_2SO_4
Ofengas:	8 % SO_2
Umsatz:	99,8 %

Zusammensetzung des Starkgases:

	Vol.-%
H_2S	42
CS_2	13
CO_2	30
Luft	15
$=\text{O}_2$	3

- Notentsorgung: Für den Planstillstand der H_2SO_4 -Anlage (z.B. für den Kontaktmasse-Wechsel) wurde eine Notentsorgung errichtet, die bei ungestörter Faserproduktion das Starkgas in den Energiebetrieb befördert, wo es in einem „Wirbelschichtkessel“ zu SO_2 verbrannt und durch die Rauchgasentschwefelung dieses Kessels in CaSO_4 verwandelt wird.

Das aus dem Spinnbad erzeugte hochkonzentrierte Gas könnte auch in einem Claus-Prozeß zu Schwefel umgesetzt oder nur verbrannt und in Rein- SO_2 verwandelt werden. In einem Viskosebetrieb ist jedoch die Herstellung von H_2SO_4 naturgemäß am zweckmäßigsten.

Wirtschaftlichkeit

Drei Betriebsjahre zeigen, daß die direkten Betriebskosten durch den Wert der rückgewonnenen Chemikalien gedeckt sind und ein kleiner positiver Cash-flow entsteht. Man erzielt Rückgewinnungsraten von 85 - 90 %, bezogen auf den eingesetzten Schwefelkohlenstoff. Die Wirtschaftlichkeit hängt stark von einer guten Maschinenkapselung und damit Erzielung möglichst hoher Gaskonzentrationen ab.

Die Kapitalkosten können auf dem Wege der normalen Abschreibungen nicht hereingebracht werden. Bei Umweltschutzmaßnahmen kann man jedoch mit Zinsstützungen oder direkten Zuschüssen zur Investition je nach Gesetzeslage rechnen.

Diskussion

Dörge: Schönen Dank, Herr Dr. Boxan, für Ihre Ausführungen. Ich kann dazu nur aus eigener Erfahrung sagen, Sie haben die Finger auf die Wunde gelegt, nämlich die Betriebsstörungen. Die Abluftkonzentration, welche die Bevölkerung jahrzehntlang klaglos geschluckt hat, führt jetzt zu Protestrufen in großer Zahl, wenn z. B. bei einer Betriebsstörung H_2S in relativ geringer Menge in die Atmosphäre entlassen wird.

Schleicher: Sie erwähnten in Ihrem Vortrag, daß eine besondere Schwierigkeit die Entsorgung von Schwachgasen ist, vom Prinzip her könnte man ja dafür auch Membrantrennverfahren vorsehen. Haben Sie auf diesem Gebiet Erfahrung?

Boxan: Nein.

Taeger: Diese biologische Abtrennung von H_2S und CS_2 aus Dünngasen, die chemotropen Bakterien, die Sie dort einsetzen müssen, haben sich doch sicher unter Bedingungen entwickelt, als es noch keinen Sauerstoff gab.

Die Frage ist, sind diese Bakterien eigentlich gegen Sauerstoff empfindlich? Muß man dort spezielle Stämme verwenden, oder kann man, so wie Sie sagten, ganz einfach aus dem Klärschlamm die dort angesiedelten Bakterien verwenden?

Boxan: Man kann letzteres tun. Es wurde bei der Anlage, die ich jetzt meine, ganz normaler Klärschlamm eingesetzt, und die Bakterien adaptieren sich.

Stöcker: Eine Anmerkung zur letzten Frage. Wir haben in einem Werk vor längerer Zeit konzentrierte Abgase, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff im Grammbereich direkt mit der Belüftungsluft in ein Belebungsbecken eingeleitet und oberhalb des Belebungsbeckens riecht man kaum H_2S und CS_2 , das heißt, in normalen Kläranlagen wird das abgebaut.

Moderne Konzepte zur Energieeinsparung bei der Viskosefaserproduktion

Dipl.-Ing. S. Ebner, Ebner & Co. KG, Eiterfeld, Bundesrepublik Deutschland

Die wesentlichen Energieverbraucher in der Viskosefaserproduktion sind die benötigten Antriebe für die elektrische Energie sowie Dampfenergie für Aufheiz-, Eindampf- oder Förderzwecke.

Trotz der firmenspezifischen verschiedenen Energieverrechnungspreise lassen sich auf dem Dampfsektor die größten Einsparungen erzielen, worauf näher eingegangen wird. Die größten Einsparungseffekte liegen hierbei im Bereich der Eindampfanlagen durch Einsatz immer wirtschaftlicherer dampfsparender Typen bzw. durch Einsatz von elektrischer Energie anstatt von Dampf.

Auch in den Kristallisationsanlagen ergeben sich große Energieeinsparungsmöglichkeiten durch Optimierung der Anlagen, größere Stufenanzahl beim Abkühlen oder andere Konzepte, um die bis heute noch üblichen energetisch ungünstigen Dampfstrahlapparate weitestgehend zu ersetzen.

Kalzineranlagen können ähnlich wie die Eindampfanlagen optimiert werden. Durch einen optimalen Wärmeverbund zwischen den einzelnen Wärmeverbrauchern und konsequente Nutzung von Abwärme lassen sich ebenfalls große Frischdampfenergiemengen einsparen.

Auf die möglichen elektrischen Energieeinsparungen wird ebenfalls kurz eingegangen, die durch eine Optimierung der Aufstellung, Pumpen, optimale Maschinenauswahl usw. gegeben sind.

The drives which are needed for the electric power and steam energy for heating-, evaporation- and supply purposes are the substantial energy consumers in the viscose fiber production.

Despite the different energy calculation prices, being adapted individually to each company, most of the economics can be achieved on the steam sector, which will be explained in detail. The maximum economy effects are in the field of evaporation plants by using types which are more and more economic and steamsaving or by using electric power instead of steam.

There are also a lot of possibilities to save energy in case of crystallization plants by optimization of the plants, more stages at cooling-down or other concepts, thus to replace the steam jetapparatuses to a great extent which are still used and are unfavourable with respect to the energy.

Calcination plants can be optimized similar like evaporation plants. By an optimum distribution of heat and waste heat between the individual thermal energy consumers and the use of waste heat great energy rates of live steam can be saved, too.

Also the potential electric power economics are mentioned in brief; this is possible by an optimization of installation, pumps and selection of machines.

Die wesentlichen Energieverbraucher in der Viskosefaserproduktion sind auf dem elektrischen Energiesektor die notwendigen Antriebe zum Fördern, Mischen und ähnliches sowie die Dampfenergie zum Aufheizen, Eindampfen und Kristallisieren. Der Dampf wird in den Fabriken durch Öl, Gas, verschiedene Kohlearten oder Torf hergestellt, während die elektrische Energie in den meisten, vor allem kleineren Werken, komplett von außen bezogen wird.

Hierbei stellt der Energieverbrauch einen wesentlichen Kostenfaktor in der Viskosefaserproduktion dar, der trotz zeitlich begrenzter Preisausschläge der Primärenergien durch Ereignisse, wie z.B. Ölchock und Ölschwemme, langfristig sicherlich steigende Tendenz aufweisen wird. Aus diesem Grunde wird versucht, moderne Viskosefaserfabriken möglichst wirtschaftlich zu bauen, und es konnten hierbei in den letzten 20 Jahren beachtliche Fortschritte erzielt werden. So gelang es beispielsweise bei der Normalfaserproduktion den Dampfverbrauch von ca. 17 t auf ca. 10 t pro Tonne Faser zu senken, den Softwasserverbrauch von 80 t auf 50 t pro Tonne Faser und den elektrischen Energieverbrauch von 1,5 kW auf ca. 1 kW pro Tonne Faser.

Bei den anderen Fasertypen ist eine ähnliche Tendenz zu beobachten. Da die wesentlichen Erfindungen und Optimierungen gemacht sein dürften, wird sich diese Tendenz sicherlich nicht in entsprechendem Tempo fortsetzen, jedoch wird es immer wieder innovativ arbeitende Ingenieure geben, die durch kleine Schritte weitere Verbesserungen erzielen.

Viele Werke im außereuropäischen Raum und in Osteuropa arbeiten noch auf dem Stand von vor 50 Jahren mit einem entsprechend hohen Energieverbrauch und können auch aus diesem Grund ihre Produkte nur durch staatliche Stützung, Abschottung des Inland-Marktes und ähnliches verkaufen.

Hierdurch erübrigt sich die Notwendigkeit der Rationalisierung, was jedoch im Laufe der Zeit zu einem immer weiteren Rückstand gegenüber dem Weltstandard und irgendwann zur Schließung des Werkes führen muß.

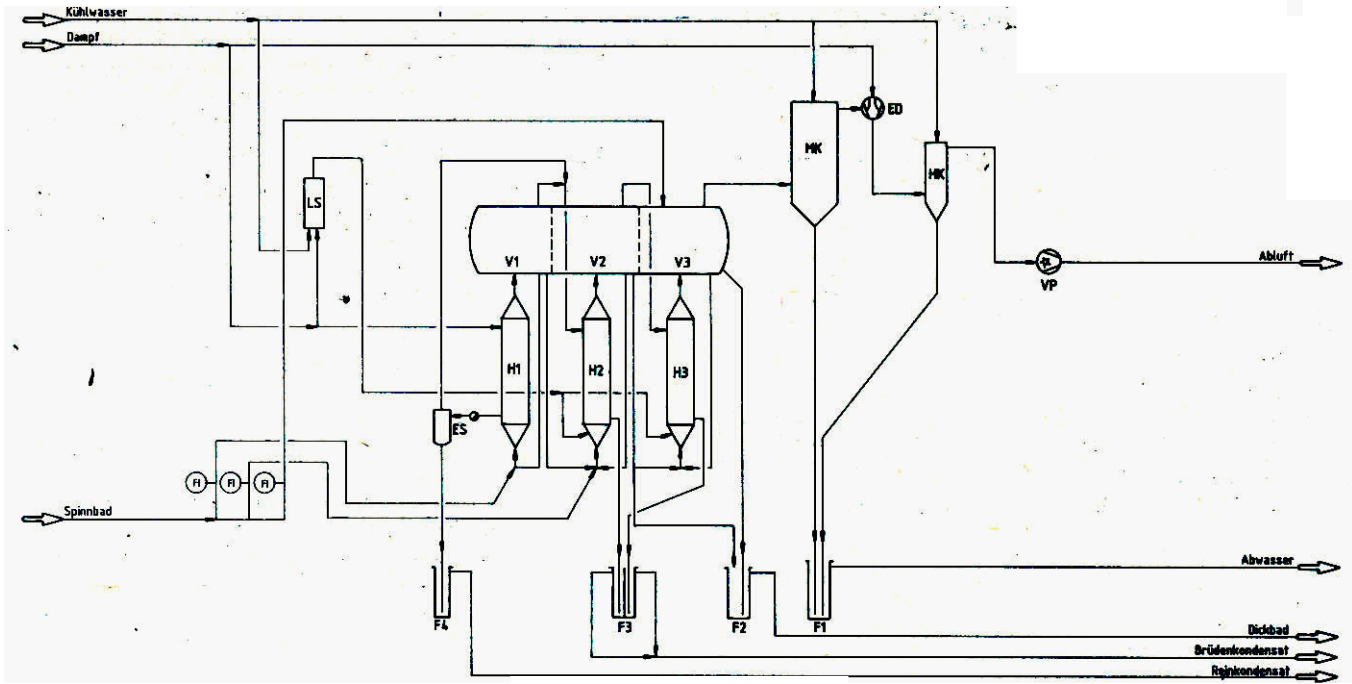
Gerade für solche Unternehmen wäre es daher ratsam, sich nach neuen Technologien zu erkundigen und diese einzusetzen, da in diesen veralteten Werken durch den geringen Aufwand die größten Einsparungen erzielt werden.

Zu den Hauptdampfverbrauchern zählen die Spinnbadaufbereitungsanlagen. Da hier in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte im Hinblick auf energieeinsparende Konzepte erfolgten, soll hier diesem Anlagenteil das Hauptaugenmerk gelten.

Eindampfanlagen

In vielen, vor allem kleinen Viskosefaserwerken, werden heute noch einstufige Spinnbadeindampfanlagen eingesetzt, die teilweise mit verbleiten Verdampfern, Heizkörpern und Rohrleitungen arbeiten. Der Nachteil dieser Anlagen liegt in dem hohen spezifischen Dampfverbrauch von ca. 1,1 kg Frischdampf pro kg Wasserverdampfung sowie dem permanenten Bleiverlust durch das aggressive Spinnbad. Durch Umbau dieser Anlagen mit größeren Heizkörpern und unter Einsatz von Dampfstrahlpumpen, wobei ein Teil des im Verdampfer anfallenden Brüdens angesaugt und auf den Heißdampfdruck verdichtet wird, läßt sich der spezifische Dampfverbrauch auf ca. 0,7 reduzieren, und auch der Kühlwasserverbrauch geht gegenüber einstufigen Anlagen um ca. 35 bis 40 % zurück. Ein Teil der einstufigen Anlagen wurde auch auf zweistufige Eindampfanlagen umgebaut, wobei der Brüddampf der ersten Anlage zum Beheizen des Heizkörpers der zweiten Eindampfanlage benutzt wird. Bei der Konzeption von Neuanlagen werden diese Anlagentypen nicht mehr eingesetzt, sondern mindestens drei- oder vierstufige Eindampfanlagen, wobei sich der spezifische Dampfverbrauch auf ca. 0,5 bzw. 0,38 je nach Spinnbadzusammensetzung reduzieren läßt (Abb. 1 u. 2). Nachdem die Werkstoffe Einsatztemperaturen größer als 100 Grad Celsius in den Eindampfanlagen erlauben, kann auch eine weitere Sonderform des Eindampfapparates, der sogenannte einstufige Druckverdampfer, eingesetzt werden, wobei der entstehende Abdampf mit Überdruck zum Beheizen von Waschwasser, Permutitwasser usw. benutzt wird.

Diese Energien lassen sich heute jedoch größtenteils in Wärmerückgewinnungsanlagen bereitstellen, so daß dieser Anlagentyp nur noch wenig zum Einsatz kommt. Heute wird ein komplett anderer Eindampftyp eingesetzt, die sogenannten Entspannungseindampfanlagen (Abb. 3 u. 4). Die Besonderheit dieser Eindampfanlagen liegt darin, daß das Spinnbad hintereinander in mehreren Aufwärmern und einem mit Frischdampf beheizten Heizkörper aufgeheizt und danach in mehreren Entspannerstufen entspannt wird. Der bei der Entspannung freiwerdende Dampf dient zum größten Teil zum Vorheizen in den Aufwärmern. Die relativ hohen Investitionskosten einer solchen Anlage werden durch den niedrigen Dampf- und Kühlwasserverbrauch sowie den einfachen Betrieb kompensiert. Die eingesetzten Anlagen mit Verdampfungsleistungen bis 25 t/h haben, je nach Heizfläche, einen spezifischen Dampfverbrauch von 0,27 und darunter. Der spezifische Dampfverbrauch ist relativ unabhängig von der Spinnbadzusammensetzung.



A M 1: Dreistufeneindampfanlage

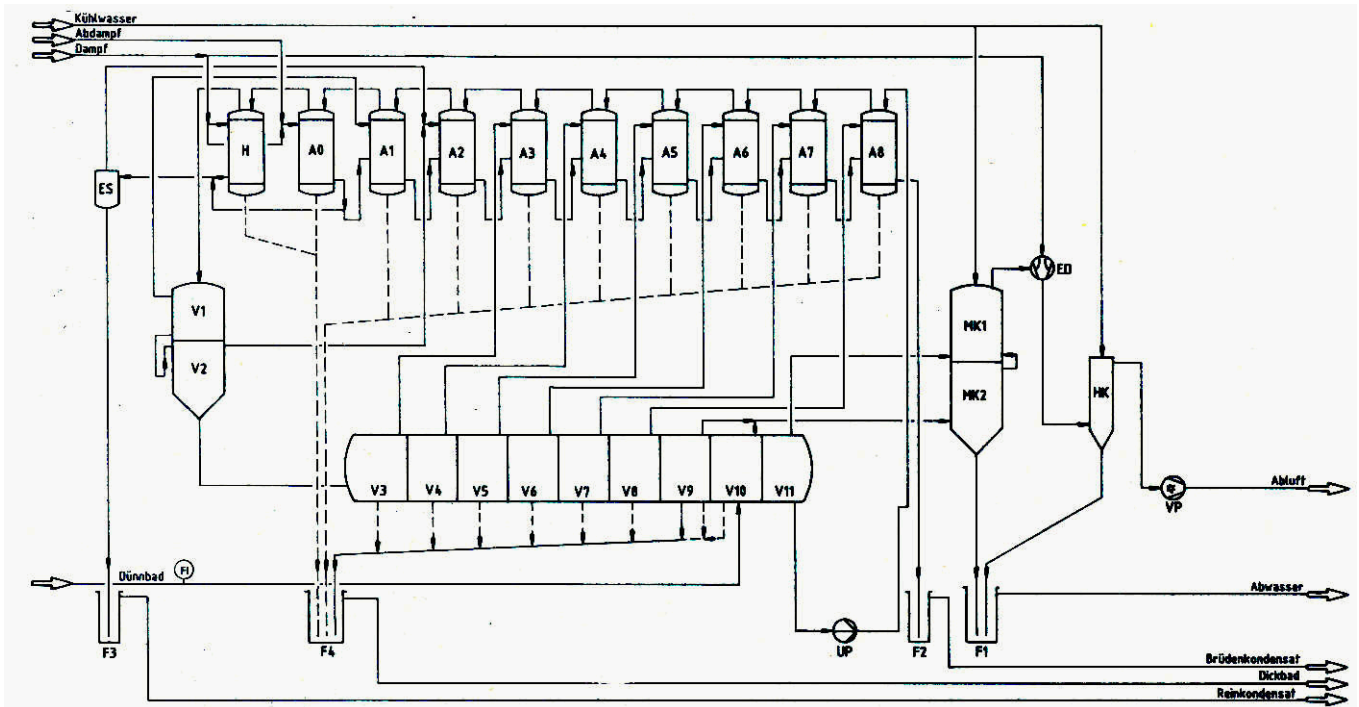


Abb. 4 Entspannungseindampfanlage (Schema)

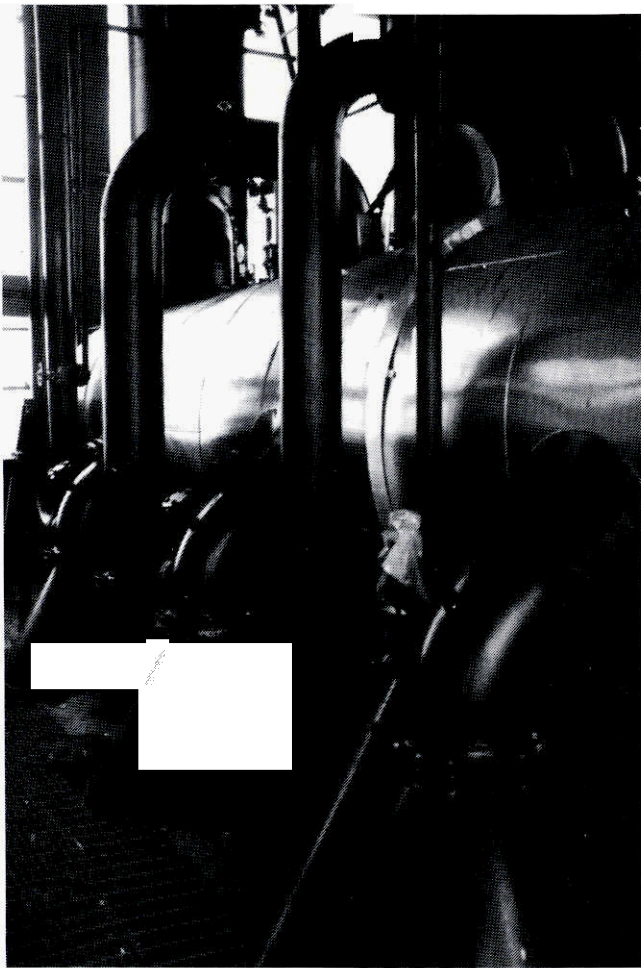


Abb. 2: Verdampfer und Heizkörperoberteile einer Dreistufeneindampfanlage

Der bei der Eindampfung entstehende Brüden wird nach seiner Kompression im mechanischen Turbokompressor wieder als Heizdampf benutzt, so daß der Dampfverbrauch der Anlage gegen Null geht. Ungeklärt ist bisher das Verhalten des Turbokompressors bei den im Spinnbad und damit im Brüden dampf vorhandenen Gasen. Es muß daher auf einen optimalen Brüdenwascher vor dem Turbokompressor geachtet werden, um derartige Betriebsrisiken zu minimieren. Der Energieverbrauch pro Tonne Verdampfungsleistung betragt ca. 40 bis 60 kW.

Kristallisationsanlagen

Auch heute gibt es noch Werke, in denen Kristallisationsanlagen als diskontinuierlich arbeitende Rührwerksbehälter mit Doppelmantel oder Kühlschlangen ausgeführt sind, wobei die Kühlung des Spinnbades entweder mit Kühlwasser oder Kälsole geschieht. Die Abscheidung des Glaubersalzes aus dem Spinnbad erfolgt über Filter. Neben diskontinuierlichem Betrieb haben diese Anlagen den Nachteil großer Verbräuche sowie langer Abkühlzeit und der verminderten Ausbeute wegen Salzansätzen an den Kühlelementen. Daher werden diese Anlagen in zunehmendem Maße durch Vakuumkristallisationsanlagen ersetzt, wobei das Spinnbad kontinuierlich durch Entspannen im Vakuum abgekühlt wird.

Die Kondensation des Brüdens erfolgt im Mischkondensator durch Kühlwasser im direkten Wärmetausch oder im Rahmen des größeren Umweltbewußtseins durch Oberflächenkondensatoren (Abb. 5). Um Abkühlungstemperaturen kleiner als die der Kühlwassertemperaturen zu erreichen bzw. um einen vernünftigen Kondensationsdruck in den Oberflächenkondensatoren zu erreichen, werden zur Kompression des entstehenden Brüdens Dampfstrahlapparate eingesetzt. Bei steigender Stufenzahl der Anlage und höheren Investitionskosten lassen sich die Energiekosten reduzieren, wobei sich nur schwer spezifische Verbräuche angeben lassen, da diese sehr stark von der Spinnbadzusammensetzung abhängen. Eine weitere Energieeinsparung ist möglich, indem die Wärmerückgewinnung in sogenannten Badkondensatoren erfolgt, in denen ein Teil des bei der Vakuumkühlung freierwerdenden Brüdens benutzt wird, um das Spinnbad im direkten Wärmetausch wieder aufzuheizen.

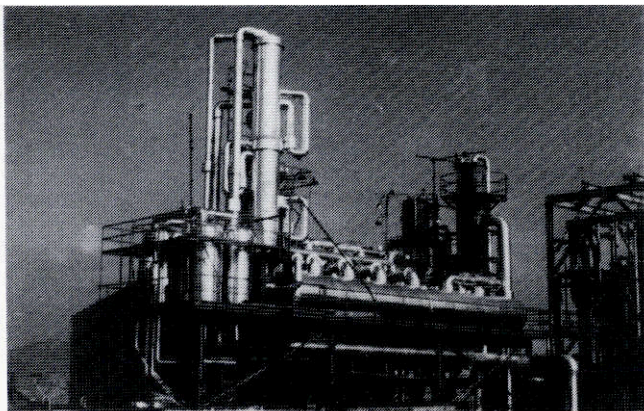


Abb 3 Entspannungseindampfanlage

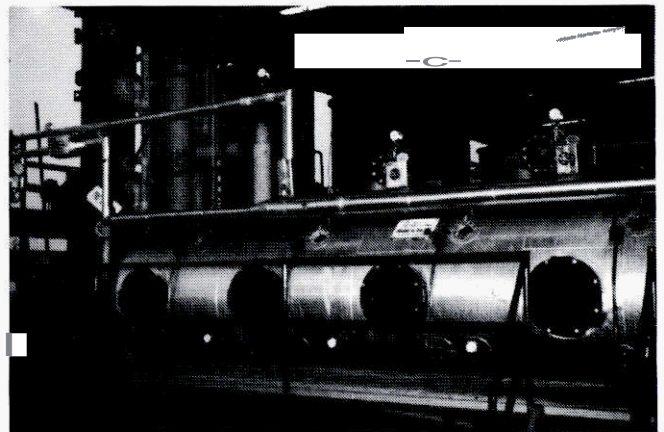


Abb 5 Vakuumkristallisation mit Dampfstrahlapparatebetrieb

Der Kühlwasserverbrauch liegt bei ca. 10 m³/t verdampftes Wasser. Ein besonderer Vorteil dieser Anlage liegt darin, daß bei Teillastbetrieb der spezifische Dampfverbrauch sinkt und sich die Verschmutzung der Anlage durch erhöhten Dampfverbrauch bei gleicher Anlagenleistung kompensieren läßt. Da in vielen Betrieben die Dampfkosten schneller als die Stromkosten steigen, ist absehbar, daß es sich in naher Zukunft lohnen wird, mit elektrischer Energie anstelle Dampfenergie zu arbeiten. Hierdurch wird in Zukunft auch der mechanische Turboverdichter zur Anwendung in Spinnbadeindampfanlagen kommen.

Die heutigen Vakuumkristallisationsanlagen werden mit 4 bis 10 Abkühlstufen mit einer Anlagenleistung bis 15 t/h Glaubersalz gebaut. Je nach Verhältnis Dampf zu Stromkosten wird heute auf die Dampfstrahlbrüdenverdichter verzichtet und der Brüden dampf der letzten Kristallisationsstufen in Mischkondensatoren durch Kaltwasser niedergeschlagen oder in Oberflächen-

kondensatoren durch Kältesole die durch das Werk oder in direkt angeschlossenen Kältemaschinen erzeugt werden (Abb. 6 u. 7). Andere in der Viskosefaserfabrik benötigte Grundstoffe lassen sich ebenfalls zur Kondensation des kalten Brudens in den Kristallisationsanlagen einsetzen. Es existieren heute schon viele Anlagen, in denen die Kondensation des Brudens in Mischkondensatoren durch konzentrierte Schwefelsäure erfolgt die danach verdünnt dem Spinnbaazudosiert wird. Der Einsatz von 50%iger Natronlauge ist ebenfalls möglich, um den Dampf und Kateenergiverbrauch auf ein Minimum zu begrenzen. Die Natronlauge wird dabei so wenig verschmutzt, daß ihr Einsatz für die Viskose weiterhin möglich ist.



Abb. 6 Vakuumkristallisation mit Ammoniakverdampfungs-kondensation (Modell)

Kalzinieranlagen

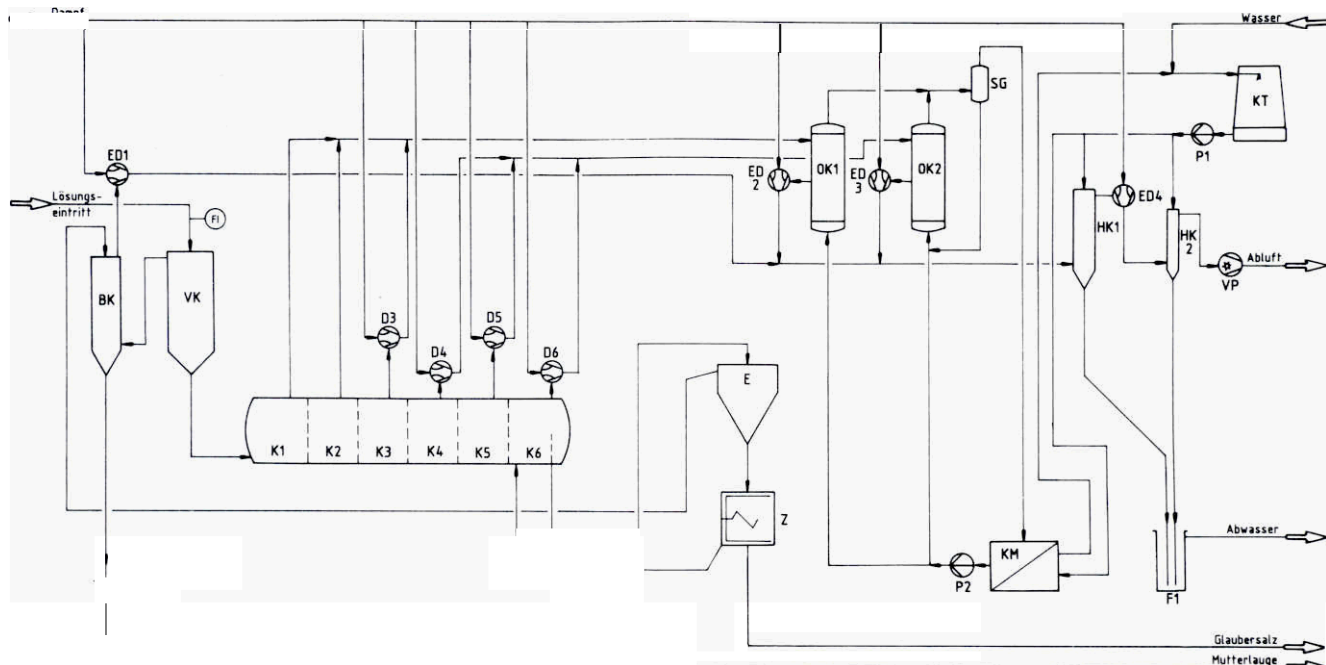
In größeren Werken oder wenn das Glaubersalz aus den Kristallisationsanlagen nicht direkt verkauft werden kann, müssen Kalzinieranlagen eingesetzt werden, um aus Glaubersalz Natriumsulfat herzustellen. Je nach Größe der Kalzinieranlage existieren wieder unterschiedlichste Konzepte der Energieeinsparung, und der jeweilige Typ muß individuell auf den Kundenwunsch zugeschnitten werden. Da der Hauptenergieverbrauch der Kalzinieranlage der Eindampfteil ist (Abb. 8), werden mit größerer

Leistung mehr Stufen angeboten, und es sind Kalzinieranlagen mit bis zu 4 Verdampfungsstufen im Einsatz, wobei das Schmelzen des Glaubersalzes in sogenannten Schmelzkesseln durch Brühdampf aus der letzten Verdampferstufe geschieht. Auch bei Kalzinieranlagen geht der Trend zum Einsatz von elementarer Energie anstatt Dampfenergie über. So, wie schon bei den Endampfanlagen erwähnt, der im Veroampfer entstehende Brühdampf nach seiner Wasche in einem mechanischen Turbokompressor verdichtet und in höherem Druck wieder als Heizdampf in den Heizkörper zurückgeführt (Abb. 9). Der elektrische Energieverbrauch pro Tonne Wasserverdampfung richtet sich nach der Größe der eingesetzten Heizfläche und liegt derzeit bei 30 bis 50 kW. Ein Nachteil dieses Konzeptes liegt darin, daß kein nennenswertes Abspülen für das Schmelzen des Glaubersalzes im Schmelzessei vorzunehmen ist, jedoch lassen sich diese Energien auch aus anderen Stellen in der Fabrik (Waschwasser, Kondensate usw.) decken, so daß sich weiterhin ein insgesamt niedriger Gesamtenergieverbrauch ergibt.

Entgasungsanlagen

Bei den heutigen Qualitätsansprüchen an die Faser sowie dem Wunsch nach Recycling und Rohstoffeinsparung ist der Einsatz immer besser arbeitender Entgasungsanlagen notwendig. Teilweise bestehen Entgasungsanlagen heute noch aus einem offenen Behälter, in dem durch Verteilerschlangen, die auf dem Boden angeordnet sind, Luft durch das Spinnbad geblasen wird und als Trägergas den Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entfernt. Hierdurch lassen sich nur relativ schlechte Entgasungswerte erzielen, außerdem sättigt sich das Spinnbad mit Luft, was für den Spinnvorgang nicht empfehlenswert ist. Zum Erzielen besserer Entgasungswerte empfiehlt sich der Einsatz sogenannter Vakuumentgasungsanlagen, bei denen das Spinnbad nur im Vakuum oder im Vakuum bei gleichzeitiger Abkühlung entspannt wird (Abb. 10 u. 11). Nach Kondensation des größten Teiles des Brudens in einem Oberflächenkondensator und dem Verdichten durch Entlüftungsaggregate und Vakuumpumpen kann das Gasgemisch zur Gasrückgewinnung geführt werden. Der Entgasungseffekt steigt mit zunehmender Abkühlung des Spinnbades an, was jedoch sehr kostenintensiv ist, da das Spinnbad wieder auf Betriebstemperatur aufgeheizt werden muß.

Neueste Entgasungsanlagen werden daher mit Dampfstrahlparaten ausgerüstet, um einen Teil der Abkühlenergie zurückzu-



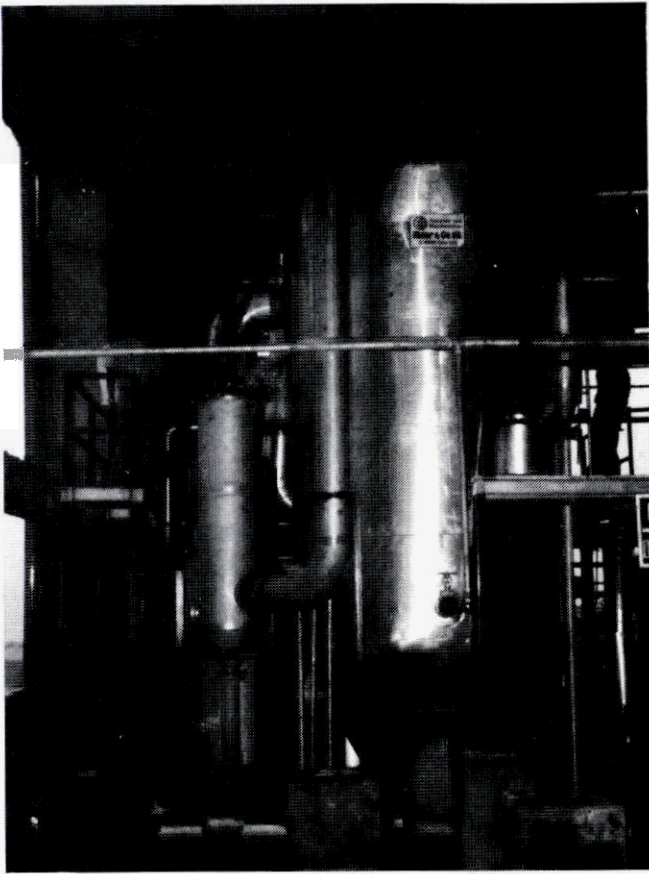


Abb. 8: Kaiziniertrommel und Kondensator einer Brüdenkompressionsanlage

gewinnen. bzw. es werden Entgasungsanlagen mit interner Abkühlung gebaut, bei denen trotz gleicher Badein- und Badaustrittstemperatur interne Wasserverdampfung im Vakuum und damit Abkühlung des Spinnbades vorhanden ist, ohne Frischdampf einsetzen zu müssen. Durch Einsatz dieser Aggregate, die teilweise mit Abwärme aus anderen Anlagen gespeist werden, lassen sich Entgasungsanlagen bauen, deren Gesamtenergieverbrauch minimal ist.

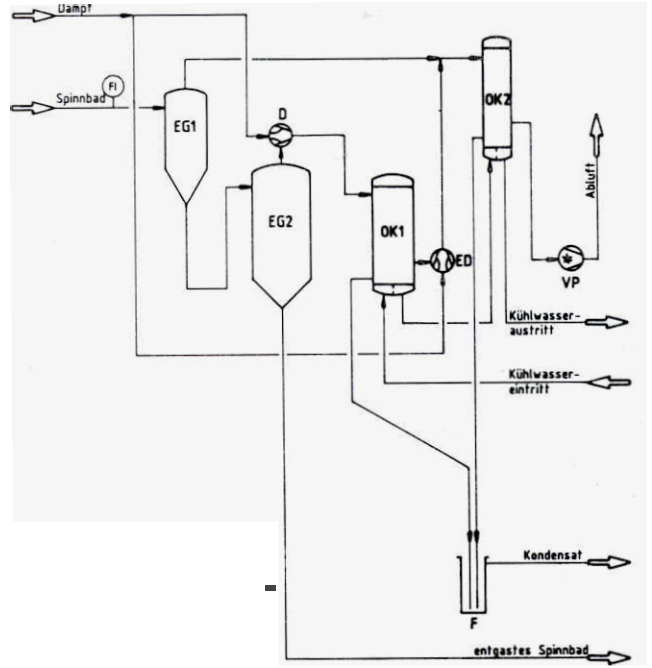


Abb. 10 Zweistufige Vakuumentgasungsanlage

Wärmerückgewinnungsanlagen

Die in Viskosefaserbetrieben anfallenden Kondensate, Abwässer, Waschwasser usw. werden heute größtenteils noch mit relativ hoher Temperatur abgelassen. Der Grund liegt teilweise in der Aggressivität dieser Abwässer, in den kleinen Mengen, den relativ niedrigen Temperaturen und dem hohen Verschmutzungsgrad, was den Einsatz herkömmlicher Platten- oder Röhrenwärmetauscher erschwert bzw. teilweise unmöglich macht. Um Verschmutzungen von Wärmetauscherflächen zu verhindern, werden die warmen Abwässer heute mehrstufig im Vakuum entspannt, und der entstehende saubere Brüden Dampf wird entweder in Misch- oder Oberflächenkondensatoren, in denen Wasser, Spinnbad oder ähnliches aufgewärmt wird, niedergeschlagen.

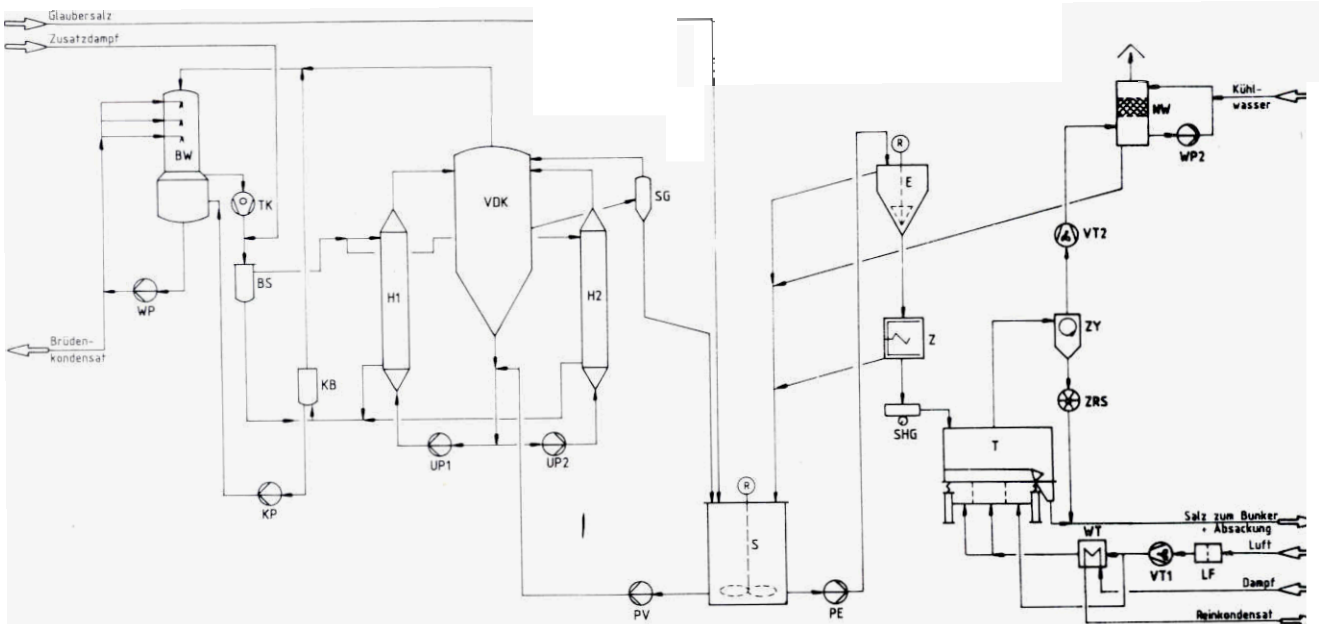


Abb. 9: Kaizinierring mit mechanischer Turbokompression



Abb. 11: Erste Stufe einer zweistufigen Entgasungsanlage

Die Ausnutzung der Dampfphase hat den Vorteil, daß die aggressiven, verschmutzten Abwasser nicht mit den Heizflächen in Berührung kommen und auch keine Verschmutzungsprobleme und damit Leistungsprobleme bei entsprechender Ausführung der Entspanner auftreten.

Die an verschiedenen Stellen in der Fabrik anfallenden Abwässer werden zweckmäßigerweise zu ein oder zwei Wärmerückgewinnungsanlagen gepumpt, wobei die unterschiedlichen Temperaturniveaus der verschiedenen Abwässer so ausgenutzt werden, daß ein möglichst hoher Wärmerückgewinnungseffekt auftritt.

Trockner

Für die Fasertrockner wurde von der VIC (Viscose Industry Consultants) vor einigen Jahren ein System vorgestellt, um einen Teil der für den Trockner benötigten Energie zurückzugewinnen. Die Abluft steht aus dem Trockner mit relativ niedriger Ablufttemperatur von ca. 80 bis 90 Grad Celsius und einer relativ hohen Luftfeuchtigkeit von 20 bis 30 % zur Verfügung. Die Abluft wird im Gegenstrom zu Weichwasser mit 10 bis 15 Grad Celsius geführt, das sich hierbei auf 40 bis 45 Grad Celsius aufwärmt. Der Wärmeaustausch erfolgt durch unmittelbaren Kontakt zwischen Abluft und Wasser in mehreren Stufen, um eine möglichst hohe Energieausbeute zu erhalten. Es lassen sich zum Beispiel bei einem Trockner für 20 t pro Tag konditionierter Fasern und einer Faserfeuchtigkeit am Trocknereingang von ca. 130 % ca. 2 723 500 KJ/h gewinnen, die sich in Wassererwärmung umsetzen lassen. Wird die warme Abluft von ca. 30 Grad Celsius nach dem Trockner zurückgeführt, lassen sich noch einmal 314 250 KJ/h einsparen. Je nach Energie- bzw. Dampfkosten kann sich auch der Einsatz dieses Systems lohnen.

Verbundsysteme

Seit einigen Jahren wird erfolgreich versucht, die genannten Einzelanlagen so zusammenzuschalten, daß der Gesamtenergieverbrauch (Dampf, Kühlwasser, Strom) möglichst weit gesenkt wird. Es sind Dampfverbundsysteme mit verschiedenen Dampfdrücken möglich, um Abdampf aus einem Anlagenteil in einem anderen weiterzuverwenden. Ebenso können durch Kühlwasserverbundsysteme und optimale Anlagenaufstellungen und -schaltungen die Gesamtenergieverbraucher minimiert werden.

Elektrische Energie

Auf dem elektrischen Energiesektor gibt es einige interessante Entwicklungen, wozu vor allem die CBX (Continuous Belt Xantation) zählt. Dieses von Dupont entwickelte Verfahren ersetzt die diskontinuierlichen Simplex-Maschinen. In der CBX werden in einer großen langen geschlossenen Trommel unter Hinzufügung entsprechender Zufuhr- und Abluhreinrichtungen die beim Batchprozeß nacheinander erfolgenden Prozeßschritte beim Durchlaufen des Xanthates durch die Trommel kontinuierlich durchgeführt.

Die meisten CBX-Maschinen stehen derzeit bei FCFC (Formosa Chemicals Fiber Corporation) in Taiwan. Es ergab sich außer einer beträchtlichen Einsparung von Manpower, die von 34 auf 12 Mann gesenkt werden konnte, und einer Verbesserung der Viskosequalität auch eine enorme Einsparung an elektrischer Energie. Diese konnte für 60 Tagestonnen Normalfaservon 3192 auf 975 kW gesenkt werden, d.h. eine Einsparung von 70 %. Der Einsatz von Kaltwasser konnte ebenfalls um 48 % gesenkt werden, nämlich von 285 auf 148 m³/h. Als Alternative zur CBX konnten größere Simplex-Maschinen mit optimierten Antrieben und Vollautomatisierung der verschiedenen Schritte eingesetzt werden, jedoch lassen sich bei weitem nicht die Energieeinsparungen der CBX erreichen.

Eine weitere beträchtliche Energieeinsparung ist möglich durch den Einsatz der Back-wash-Filtration zur Rückgewinnung der Cellulose und Hemicellulose. Die Einsparung ergibt sich aus dem geringeren O₂-Bedarf in der Abwasseraufbereitung. Dies wird dadurch erreicht, daß die Einleitung von Cellulose- und Hemicellulose ins Abwasser erheblich gesenkt wird. Als Gesamtenergieeinsparung ergeben sich für eine 60 Tagestonnen-Normalfaseranlage ca. 700 kWh/Tag.

Zirka ein Drittel dieser Energiemenge, d.h. ca. 240 kW pro Tag, läßt sich einsparen, wenn das Finish-Oildurch Ultra-Filtration zurückgewonnen wird. Auch diese Einsparung ergibt sich wieder in der Abwasserbehandlung durch Verringerung des notwendigen O₂-Einsatzes, um den COD-Gehalt des Abwassers zu verringern. Die geringere Erzeugung von O₂ verursacht Einsparungen von ca. 360 kW abzüglich ca. 120 kW Strom für die Ultra-Filtration, so daß als Einsparung 240 kW/Tag verbleiben.

Weitere elektrische Energieeinsparungen lassen sich durch optimale Aufstellung der Apparate und günstigste Ausführung der Rohrleitungen erreichen, um die Förderhöhe der Pumpen erniedrigen zu können.

Wird der Schieber hinter einer Pumpe im Normalbetrieb bzw. bei maximaler Verschmutzung der Rohrleitungen oder maximal gewünschter Last immer noch angedrosselt, kann elektrische Energie eingespart werden, wenn die Pumpe optimiert wird. Dies kann zum Beispiel durch Abdrehen des Laufrades oder Einsatz einer Pumpe mit besserem Wirkungsgrad geschehen.

Oft wird das benötigte Kühlwasser für die entsprechenden Verbraucher einem Fluß oder Tielbrunnen entnommen und muß teilweise aufbereitet werden. Aufgrund der langen Weg- und Höhenunterschiede ergeben sich bei großen Fördermengen relativ große Förderhöhen und damit entsteht ein relativ großer Energieverbrauch. Die Kosten für den Einsatz eines Kühlturmes in der Nähe der Verbraucher mit höhenmäßig optimaler Aufstellung lassen sich durch die Energieeinsparung teilweise kompensieren, wobei im Rahmen von Umweltschutzproblemen oh-

nehin immer mehr Kühltürme zum Einsatz kommen werden. Schwankende Verbräuche können durch optimalen Betrieb mehrerer parallel geschalteter Pumpen für Partialleistungen ausgeglichen werden.

Die eingesetzten Kessel in Viskosefaserfabriken erzeugen normalerweise Dampf mit einem Druck von größer als 20 bar. An den Verbrauchsstellen wird aufgrund von Werkstoffproblemen, Druckproblemen und ähnlichem ein wesentlich niedrigerer Dampfdruck benötigt, der in vielen Fabriken durch Drosselung erreicht wird. Beim Einsatz einer Gegendruckturbine kann im Rahmen dieses Drosselungsvorganges elektrische Energie erzeugt werden. Je nach gewünschtem Gegendruck ergibt sich beispielsweise durch eine Reduzierung von 40 auf 5 bar eine erzeugbare Strommenge von ca. 90 kW pro Tonne und bei einer Reduzierung auf 3 bar eine erzeugbare Strommenge von 110 kW pro Tonne Dampf. Der Gegendruck der Turbine sollte möglichst niedrig sein, um eine möglichst hohe Energieausbeute zu erhalten. Falls sich Probleme mit Aggregaten sowie mit eingesetzten Wärmetauschern ergeben, muß überprüft werden, ob sich eventuell der Einsatz zusätzlicher oder größerer Wärmetauscher lohnt, um die Turbine mit maximaler Energieausbeute betreiben zu können.

Sofern die für die Viskosefaserproduktion benötigten Rohstoffe wie Zellstoffe, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff usw. auf dem Gelände der Viskosefaserfabrik oder in deren Nähe hergestellt werden, ergeben sich ebenfalls noch Energieeinsparungen, indem die Restwärme oder Reststoffe aus diesen Fabrikteilen zur Vorwärmung oder Aufwärmung von Waschwasser, Permutitwasser und anderem in der Viskosefaserproduktion eingesetzt werden. Ein Teil der Chemikalien selbst kann, wie vorher bei den Kristallisationsanlagen bereits erwähnt, vor Einsatz in der Visko-

sefaserproduktion noch zu Energieeinsparungen genutzt werden, indem die Siedepunkterhöhungen der konzentrierten Schwefelsäure und Natronlaugelösungen ausgenutzt werden.

Diskussion

Döriges: Ich kann zu diesem Vortrag aus eigener Erfahrung sagen, daß wir auch im Zuge der Energieverteuerung eine ganze Menge Dampfeinsparung gemacht haben, wir sind dann aber bald an eine Grenze geraten, wo es nicht mehr wirtschaftlich war, Dampf einzusparen. Wir haben nämlich eine ziemlich ausgedehnte Kraftwärmekopplung und sind auf einen bestimmten Dampfbedarf angewiesen, um unseren Strom zu günstigen Kosten herzustellen. In dem Moment, wo der Dampfbedarf niedriger wird als der äquivalente Strombedarf, wird es unwirtschaftlich, weil der Strom, der dann immer noch gebraucht wird, durch Kondensation gemacht wird. Dadurch wird der Strom erheblich teurer.

Kubicek: Deshalb ist in diesem Teil der Industrie der Einsatz von Turbokompressoren im Bereich der Spinnbad-Eindampfanlagen noch nicht so ausgeprägt wie in anderen Industriezweigen, wo wir Verdampferanlagen mit Turbokompression bauen.

Döriges: Sie sprachen auch schon das Korrosionsproblem an, das ja nicht ganz zu vernachlässigen ist.

Kubicek: Das ist alles noch nicht ganz untersucht, und man hat nicht den Mut, das umzubauen.

Chemische Voraussetzungen für die Lösung von Cellulose in unkonventionellen Lösungssystemen

Prof. Dr. H. Herlinger, Dr. P. Grynaeus, Dr. P. Hirt, Dr. W. Koch, Dr. M. Hengstberger, Dr. S. Rembold, Dr. K.-H. Günzel, Institut für Chemiefasern DITF Denkendorf und Institut für Textil- und Faserforschung der Universität Stuttgart, Bundesrepublik Deutschland

Die klassischen Herstellungsverfahren von Spinnmassen für cellulosische Fasern beruhen auf einer intermediären Derivatisierung der Cellulose. Auch bei einigen neueren Verfahren entstehen intermediär Cellulosederivate, wie beispielsweise

- Methylether: beim System DMSO/CH₂O,
- Nitritester: beim System DMF/N₂O₄,
- Carbamate: beim System Harnstoff/Ammoniak.

Echte Lösungen von Cellulose erhält man in hochpolaren Systemen wie DMA/LiCl oder N-Methylmorpholinoxid.

Das letztere System nimmt eine Zwischenstellung zwischen intermediärer Derivatisierung und Lösungssystem ein. Das System LiCl/DMA kann mehr als komplexbildendes System analog dem Cu²⁺/NH₃-System betrachtet werden. Im Verlauf des Referates werden besonders folgende Fragen diskutiert:

1. Wie ändern sich die Löslichkeiten der Cellulose bei minimaler homogener oder heterogener Substitution?
2. Welche Beziehungen bestehen zwischen Substitutionsgrad und erforderlicher Lösemittelkombination?
3. Welche Zusammenhänge bestehen zwischen Struktur der dipolar aprotischen Lösemittel in ihrer Kombination mit Alkalihalogeniden?
4. Welche Wechselwirkungen bestehen zwischen den funktionellen Gruppen der Cellulose und den Lösemittelsystemen?
5. Welche Informationen fehlen uns eigentlich zur gezielten Entwicklung von nichtkonventionellen cellulosischen Spinnmassen?

Die Ergebnisse entstammen den Dissertationen und Forschungsprojekten der Koautoren.

The classical methods to produce cellulose pulps for fiber spinning use mainly an intermediate derivatisation of cellulose. In some newer processes although cellulose derivatives are formed as intermediates. Examples are:

- methylethers in the system DMSO/Formaldehyde,
- nitrite-esters in the system DMF/nitricoxides or
- carbamates in the system urea/ammonia.

Real solutions of cellulose are formed in the highly polar systems such as DMA/Lithiumchloride or N-methyl-morpholinoxide.

The latter system is between an intermediate derivatisation and a real solution, while the system DMA/LiCl can be compared with a complex forming system as Cu²⁺/NH₃. The following questions will be discussed:

1. In which manner the solubility of cellulose is changed at a minimal homogeneous or heterogeneous substitution?
 2. Which relations exist between degree of substitution and certain combinations of solvents?
 3. Which correlations exist between structure of the dipolar aprotic solvents and their combinations with alkali-halides?
 4. Which interactions exist between the functional groups of the cellulose and the solvent systems?
 5. Which informations do we need and which informations are lacking for straight forward development of unconventional cellulosic pulps.
- The presented results are excerpts of the work of my coauthors.

Anlässlich der 28. Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn 1989 wurde der Thematik „Cellulosische Chemiefasern“ große Beachtung geschenkt, und mehrere Vorträge befaßten sich damit. In diesen wurde über Cellulose-acetate, Kupferseide, Viskosevarianten, aber auch über zwei neuere Fasertypen wie Cellulosecarbamate-Fasern oder mittels Lösungsmittel ersponne-

ne Cellulosefasern referiert. Bis auf den letzteren Fall handelt es sich um Fasertypen, bei deren Herstellung die Cellulose intermediär derivatisiert war.

Warum müssen wir diesen komplizierten und aufwendigen Umweg gehen, um Cellulose in eine spinnfähige Form zu bringen? Mit unserem Wissen über „chemische Voraussetzungen für die Lösung von Cellulose“ soll diese Frage in diesem Vortrag beantwortet werden, dabei soll auch dem Problembereich „Unkonventionelle Lösemittel“ ein Kapitel gewidmet werden.

Hierzu möchte ich zunächst unseren Rohstoff Cellulose als Mitglied der Familie der Kohlenhydrate oder genauer der Polysaccharide betrachten.

Warum das Polymer Cellulose auch heute noch für uns interessant ist:

- Weil 10¹¹ t Cellulose pro Jahr neu produziert werden.
- Weil Cellulose das polymere Produkt zur Speicherung von Sonnenenergie ist.
- Weil durch Photosynthese unvorstellbare Mengen CO₂ in Form von Glucose und deren Polymere gebunden werden.

Die Glucose ist prinzipiell ein Pentahydroxy-Capronaldehyd, der ein Halbacetal bildet. Diese klassische Formel gibt uns keine Auskunft über die sterischen Verhältnisse (Abb. 1).

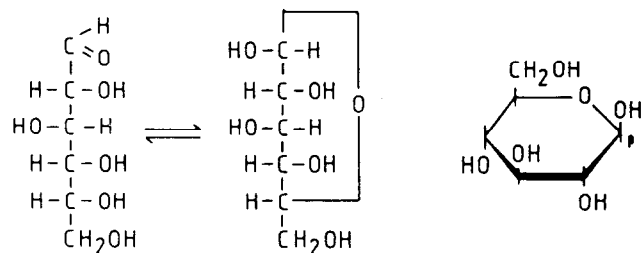


Abb. 1: D-Glucose und β-D-Glucose: Ringformeln nach Tollens und Haworth

Eine Stereoprojektion gibt hier schon mehr Informationen. Hieraus hat sich schließlich die Schreibweise für die energetisch günstigste Sesselform der Glucose entwickelt.

In der genannten Halbacetal-Form kann die OH-Gruppe äquatorial stehen (β-Glucose, stabilisiert in Form der β-Glycoside; Abb. 2).

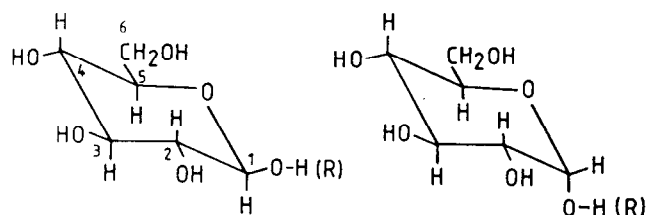


Abb. 2: β-D-Glucose und α-D-Glucose (bzw. Glycoside - Konformationsformeln)

Die Cellulose ist ein Polysaccharid, bestehend aus Hunderten von Glucoseeinheiten.

Die unterschiedliche Art der glycosidischen Verknüpfung legt die räumliche Anordnung der Polymerketten fest, d.h., die Konformation des Glucosemoleküls in Polymeren bestimmt die geometrische Molekülanordnung.

Schon aus dem Vergleich der stereochemischen Formel für Amylose und Cellulose (Abb. 3) ist ersichtlich, daß die Cellulose (Abb. 3, unten) die höhere Molekülsymmetrie aufweist. Dies hat wiederum Konsequenzen für die Stabilisierung der Konformation des Makromoleküls.

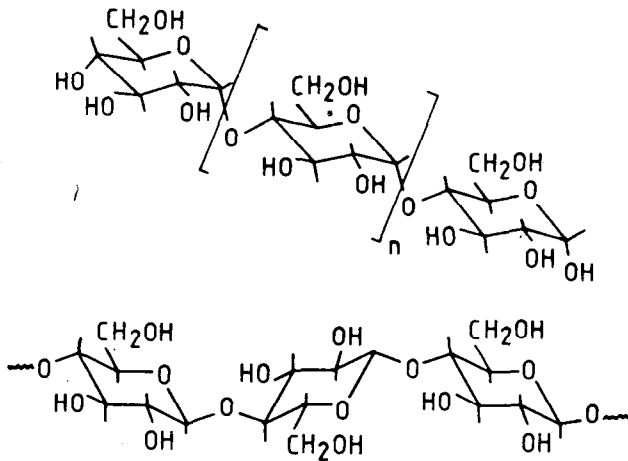


Abb. 3: Amylose (oben) und Cellulose (unten)

Die Amylose, die α -glucosidisch verknüpfte Glucose, bildet eine Helix, d.h. eine spiralförmige Anordnung der Polymerkette, während die Cellulose aufgrund der hohen Symmetrie eine lineare Molekülanordnung aufweist.

Die beiden Bindungsarten der Glucose unterscheiden sich ausschließlich in ihrer Stereochemie. Die Stereochemie der Primärstruktur wiederum läßt nur ganz bestimmte Anordnungen der Polymerketten zu, und dies führt wiederum zu einer definierten kooperativen Konformation des Molekülverbundes.

Sowohl im Kristallgitter als auch in den amorphen Bereichen haben wir unterschiedliche Molekülanordnungen zu erwarten. Wie bei der Cellulose, sind auch bei der Amylose mehrere Modifikationen bekannt, so zum Beispiel die A- und B-Amylose (Abb. 4).

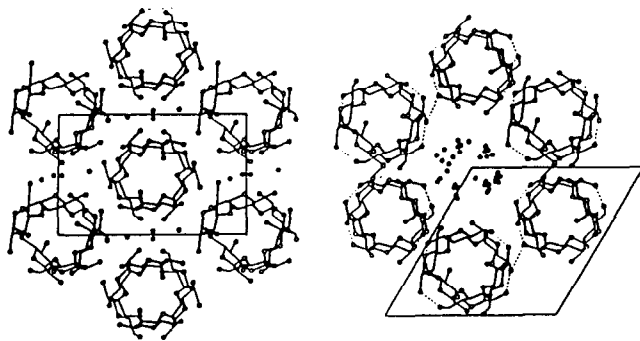


Abb. 4: Vergleich der Einheitszellen von A- und B-Amylose (nach H.C. Wu u. A. Sarko)

Ein Vergleich der beiden Molekülstrukturen zeigt uns nochmals eindeutig, in welchem Ausmaß die Stereochemie des Grundmoleküls die Gesamtsymmetrie und die Wechselwirkung der Polymerbaugruppen beeinflusst (Abb. 5).

Das hat selbstverständlich weitgehende Konsequenzen für die chemischen und physikalischen Eigenschaften.

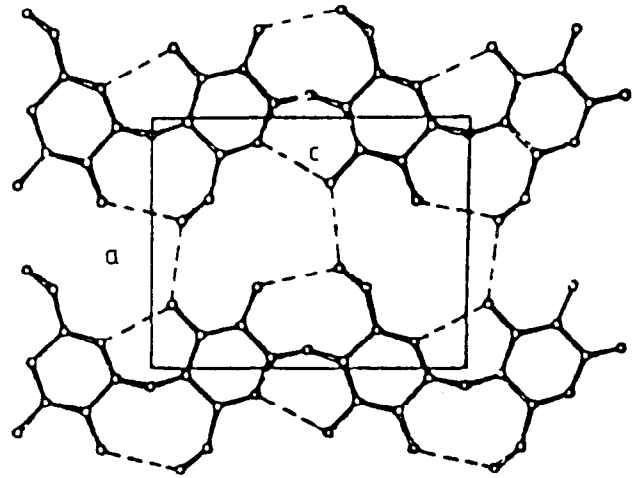


Abb. 5: Anordnung der Molekülketten (nach K.H. Gardner und J. Blackwell²)

Für uns sind zunächst Lösungsverhalten, Struktur und Rheologie der Lösungen, Spinnverhalten und Kristallisation von besonderem Interesse.

Wir können damit wieder auf die Frage zurückkommen: Was sind die chemischen Voraussetzungen für Lösung der Cellulose?

Eine Antwort in der Sprache der Chemiker:

- Wir müssen zunächst die Wasserstoffbrückenbindungen lösen, denn diese stellen ja letztlich chemische Dipolbindungen zwischen den Molekülen dar, und wir müssen
- das Makromolekül bzw. seine Baugruppen solvatisieren.

Schließlich wollen wir aus den Lösungen der Cellulose Fasern erspinnen, d.h., wir benötigen viskose Lösungen - Lösungen mit einer Viskosität, die durch Düsen versponnen werden können. Wir können nun die Verwendung von Cellulose als Grundpolymer für die Herstellung von Fasern unter verschiedenen Aspekten betrachten (Abb. 6):

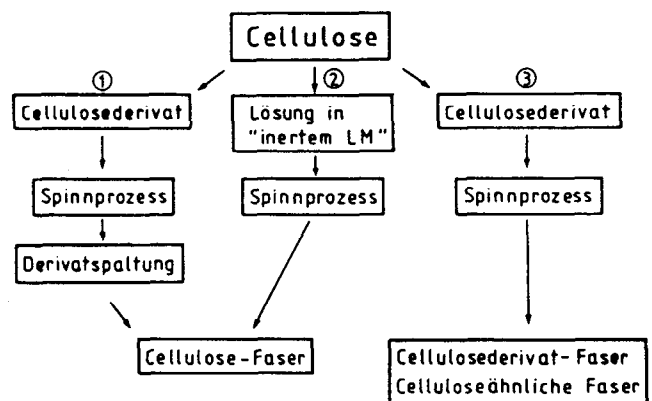


Abb. 6: Verfahren zur Faserherstellung aus Cellulose

- Fasern aus reiner Cellulose nach dem Vorbild der Baumwolle. Hierzu benötigen wir viskose Lösungen, die nach einem Spinnprozeß unsubstituierte Cellulose zurückbilden.
- Noch idealer wäre natürlich die direkte Überführung der Cellulose in Lösung ohne Derivatisierung und schließlich

— eine Derivatisierung der Cellulose und Verspinnen der Derivate. Hierbei liegt die Idee zugrunde, das faserbildende Grundpolymer durch Derivatisierung lösbar zu machen. Die nach dem Spinnprozeß resultierenden Fasern haben dann selbstverständlich die chemischen und färberischen Eigenschaften des Cellulosederivats.

Der Syntheseweg 1 soll hier nicht weiter diskutiert werden. Die Entwicklungen auf diesem Gebiet sind den Fachleuten bekannt. Ich erinnere dabei an

- Kupferseide, d.h. an die intermediäre Derivatbildung über einen Kupfer-Ammoniak-Cellulosekomplex und
- an die Viskose, bei der intermediär Cellulose-Xanthogenate gebildet werden.

Japanische Untersuchungen befassen sich erneut mit den Celluloseestern der Ameisensäure, die wesentlich leichter verseifbar sind als die Celluloseacetate.

Eine andere Strategie wurde in unserem Institut näher untersucht. Ihr liegt die Idee zugrunde, die Cellulose nur so weit zu substituieren, daß sie in praktikablen Lösungsmitteln löslich ist, andererseits jedoch ihren typischen Cellulosecharakter beibehält^{3,4,5}.

Die Löslichkeit der Polymeren hängt in entscheidendem Maße von ihren funktionellen Gruppen ab.

So reichen bei der Cellulose unter Umständen schon niedere Substitutionsgrade aus, um für die Faserherstellung ausreichend konzentrierte Lösungen zu bekommen.

Die Problematik besteht jedoch darin, die Substituenten entlang der Polymerkette gleichmäßig zu verteilen, d.h., die Substituentenverteilung muß statistisch homogen sein. Betrachten wir der Anschaulichkeit halber ein schematisches Bild von Cellulose-0,5-Acetat (Abb. 7), so ist leicht einzusehen, daß es eine Vielfalt von Cellulose-0,5-Acetaten gibt. Die homogene Substitution der Cellulose ist nur dann zu erwarten, wenn die Cellulose homogen gelöst ist, und das setzt wieder die Lösung der Cellulose voraus, d.h., wir benötigen ein Lösungsmittel, das unsubstituierte Cellulose löst und das mit den eingesetzten Reagentien nicht reagiert.

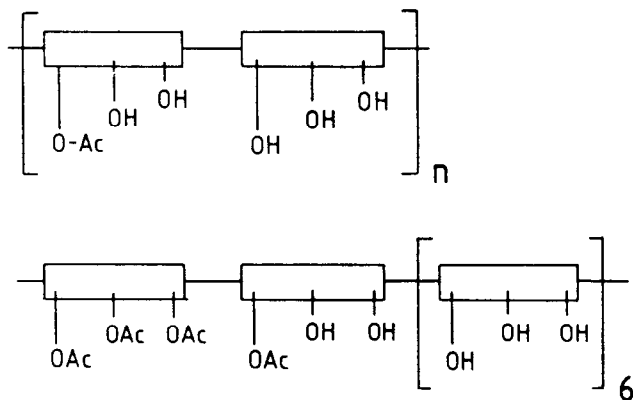


Abb. 7: Cellulose-0,5-Acetate

Technisch verwertbar sind derzeit nur Verfahren, bei denen die Derivatisierung in heterogener Phase beginnt. Am Beispiel des Celluloseacetats sei dies demonstriert.

Die Acetylierung beginnt vom Faserrand, d.h. von der Oberfläche her. Die pro Glucoseeinheit verfügbaren drei OH-Gruppen werden vom Faserrand her vollsubstituiert (Abb. 8).

Diese Acetate sind im Reaktionsmedium löslich. Durch die Auflösung werden neue Schichten frei, der Vorgang wiederholt sich kontinuierlich bis zur vollständigen Umsetzung der Cellulose. In Lösung liegt dann ein Cellulose-Triacetat vor.

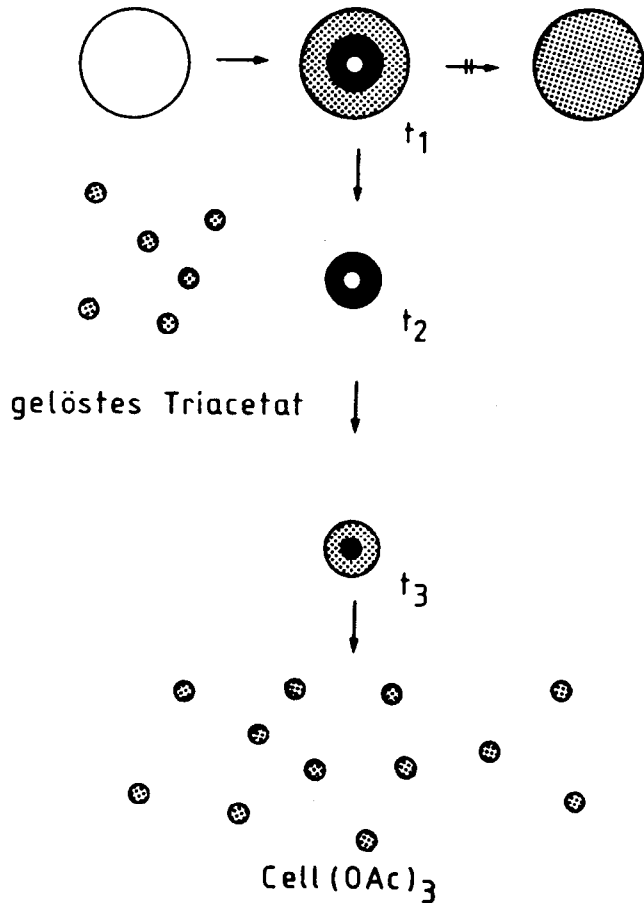


Abb. 8: Acetylierung von Cellulose

Das ist nebenbei von der Rohstoffseite her eine gute Strategie, denn mit Hilfe der Cellulose werden 60 Gewichtsprozent Essigsäure verpackt.

Betrachten wir nochmals unser Ziel - wir wollen Cellulose nur so weit derivatisieren, daß sie sich in praktikablen Lösemitteln löst. Dazu reichen durchaus niedere Substitutionsgrade aus, z.B. DS = 0,5 - 1 bei den Acetaten. Voraussetzung ist allerdings, daß eine homogene Substitution erfolgt (Abb. 9).

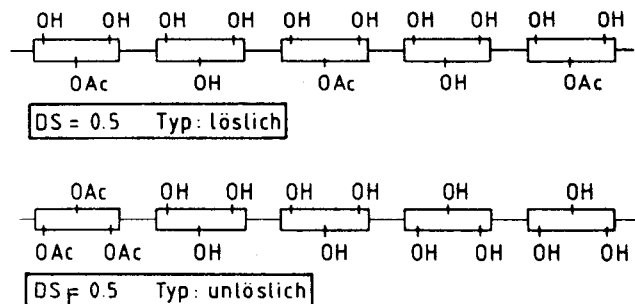


Abb. 9: Lösliche und unlösliche Cellulose-0,5-Acetate

Eine derartige Substituentenverteilung ist nur bei der Verseifung vollsubstituierter Cellulose-derivate in homogener Lösung zu erwarten. Jedoch reicht bei Einsatz spezieller Lösemittelsysteme auch eine weniger homogene Substituentenverteilung³ aus (Abb. 10).

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Cellulose in geeigneten Lösungsmitteln molekulardispers zu lösen und partiell zu substituieren.

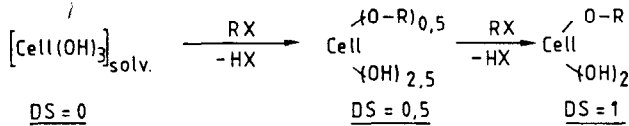
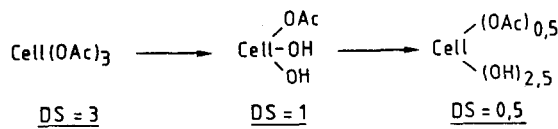


Abb. 10: Verseifung und Acetylierung

Aufgrund derartiger Überlegungen ist zu erwarten, daß die nach verschiedenen Verfahren hergestellten niedersubstituierten Cellulosen unterschiedliches Löseverhalten aufweisen.

Die niedersubstituierten Celluloseacetate nehmen eine Zwischenstellung zwischen der Cellulose und den höher substituierten Acetaten ein. So lösen sich partiell heterogen acetylierte Cellulosen in echten Lösemitteln wie N-Methylmorpholinoxid nur bis zu einem DS von 1,5. Werden Celluloseacetate von DS = 2,7 heterogen partiell deacetyliert, so löst zwar NMMO bis zu einem DS von 1,7, jedoch löst DMSO bis zu einem DS von 0,7 herunter, was bei den heterogen acetylierten Typen nicht der Fall ist. Ein System NMMO/DMSO (20 : 80) löst sowohl Cellulose als auch Celluloseacetate über den gesamten Substitutionsbereich (Abb. 11).

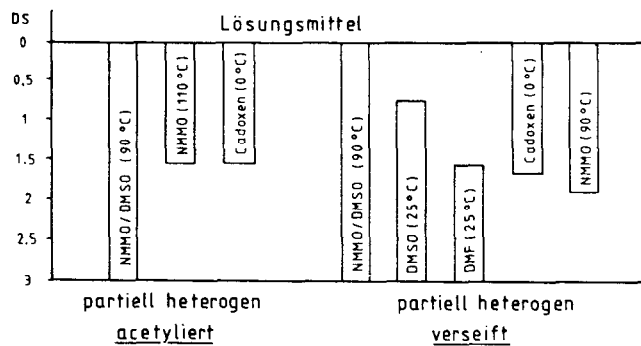


Abb. 11: Lösungsverhalten von Celluloseacetaten

Bereits vor zehn Jahren wurde der genannte Reaktionsverlauf der Cellulose-Acetylierung und Celluloseacetatverseifung an unserem Institut näher untersucht (Abb. 12).

Bei der heterogenen Acetylierung werden die primären OH-Gruppen schneller acetyliert als die sekundären OH-Gruppen. Bei der heterogenen, partiellen Verseifung schließlich werden die primären OH-Gruppen rascher freigelegt, d.h., die Acetylgruppe in 6-Stellung wird schneller verseift.

Bei der partiellen Acetylierung der Cellulose wird ein Teil der OH-Gruppen mit hydrophoben Säureresten verestert. Damit erhält die Cellulose einen Polyestercharakter.

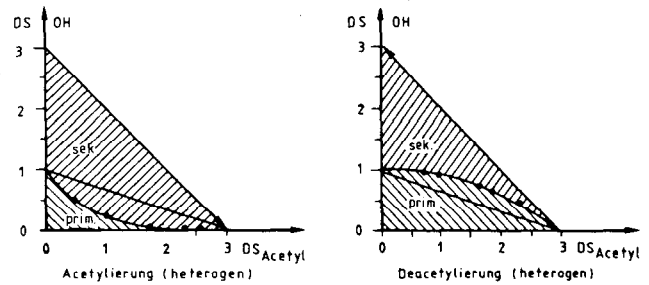


Abb. 12: Reaktionsverlauf von Acetylierung und Deacetylierung

Durch Umsetzung der Cellulose in System Lithiumchlorid/Dimethylacetamid mit Isocyanaten erhält man in homogener Reaktion Cellulosecarbamate von DS = 0,5 bis DS = 3,0. Diese Cellulose-derivate besitzen die gleiche Zahl von H-Brückendonatoren wie die Cellulose selbst, jedoch anstelle der OH-Gruppen sind Urethangruppen eingebaut⁵.

Damit ändert sich die Löslichkeit drastisch. Bereits bei einem DS von 0,5 werden die Cellulosephenylcarbamate in Lösungsmitteln wie DMA, DMF oder DMSO löslich (Abb. 13).

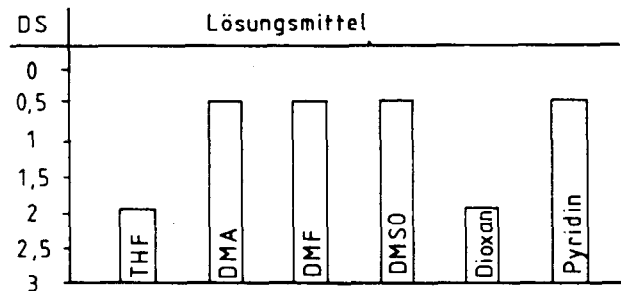


Abb. 13: Lösungsverhalten von Cellulosephenylcarbamate

Wie wir aus dem Vortrag von Dr. Nousiainen ersehen, weisen die Cellulosecarbamate-Grundkörper noch weiter veränderte Lösungseigenschaften auf.

An dieser Stelle sollen die Betrachtungen über die chemischen Voraussetzungen zur Lösung der Cellulose von seiten des Polymers abgebrochen werden, um sich der Struktur und den Löseeigenschaften der Lösemittel zuzuwenden.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Lösemittelsystemen für Cellulose angegeben. Bei näherer Betrachtung erfolgt jedoch häufig eine intermediäre Derivatisierung, so zum Beispiel beim Lösen der Cellulose in Ameisensäure, Trifluoressigsäure, Formaldehyd/DMSO, N₂O₄/DMF u.a.

Demgegenüber gibt es nur wenig *echte* Lösemittel für Cellulose, in denen keine Derivatisierung der Cellulose eintritt.

Wie stark muß denn nun die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer sein? Hierzu kann man Modellrechnungen mit Molekülkrementen anstellen, die uns nicht viel weiter helfen.

Wir können eine thermodynamische Betrachtung anstellen und sagen: Die gesamte freie Enthalpie des Lösevorgangs ΔGL, d.h. die Triebkraft zur Lösung der Cellulose, ist gleich der Summe der freien Enthalpien für das *Schmelzen* der Cellulose-Kristallite, für die Reaktion der Cellulose mit einem Lösungsmittel (z.B. bei der Komplexbildung) und für den Mischungsvorgang (Abb. 14).

$$\Delta G_L = \Delta G_S + \Delta G_R + \Delta G_M$$

ΔG_L freie Lösungsenthalpie

ΔG_S freie Schmelzenthalpie

ΔG_R freie Reaktionsenthalpie

ΔG_M freie Mischungsenthalpie

Abb. 14: Thermodynamik des Lösevorgangs

Um eine Lösung zu erhalten, muß also die Summe dieser freien Enthalpien negativ sein.

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R ist negativ, wenn eine Komplexbildung mit dem Lösungsmittel erfolgt.

Für den Mischungsvorgang gilt:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M$$

Da die Mischungsentropie ΔS_M positiv ist, sollte die Mischungswärme ΔH_M einen möglichst kleinen Wert annehmen, damit ΔG_M negativ wird. Eine Abschätzung der Mischungswärme über die Löslichkeitsparameter δ_1 und δ_2 nach der Formel

$$\Delta H_M = K (\delta_1 - \delta_2)^2$$

zeigt, daß die Mischungswärme dann minimal ist, wenn die Löslichkeitsparameter von Lösungsmittel und Polymer vergleichbar sind. Dies gilt jedoch strenggenommen nur für amorphe Polymere. Außerdem können negative Mischungswärmen über die δ -Parameter nicht vorhergesagt werden.

Die freie Schmelzenthalpie ΔG_S der Cellulose ist eine fiktive Größe und schwierig abzuschätzen, sie ist jedoch immer positiv.

Zusammenfassend heißt dies, daß die Summe der freien Reaktionsenthalpie und der freien Mischungsenthalpie negativ und dem Betrag nach größer sein muß als die freie Schmelzenthalpie der Cellulose. Dies ist vermutlich dann der Fall, wenn eine starke Wechselwirkung zwischen Cellulose und Lösungsmittel vorhanden ist.

Die Vorhersage der *Effektivität* eines Lösungsmittels ist durch die schwierige Zugänglichkeit verschiedener thermodynamischer Größen erschwert.

In Metallkomplexen können die Hydroxylgruppen der Cellulose als Donatoren wirken (Abb. 15).

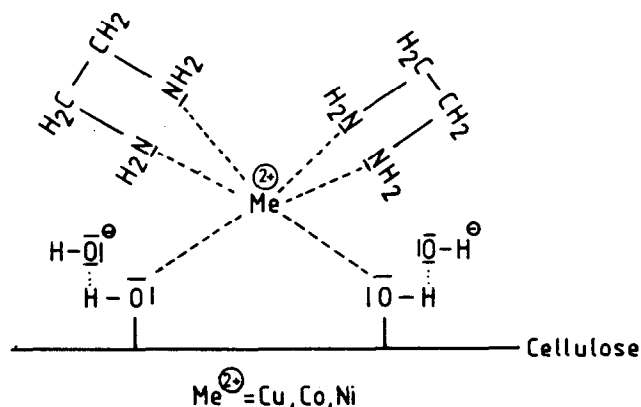


Abb. 15: Metallkomplexe mit Cellulose-Hydroxylgruppen als Donatoren (nach B. Philipp)

Durch die Arbeiten von Dale und Tsav⁵ haben wir die Informationen über die Reaktionswärme von Methylglycosiden mit Cadoxen.

Sie beträgt beim β -Methylglycosid -4,26 kcal/Mol, bei der Cellulose -11,9 kcal/Mol. Die Komplexbildung erfolgt an den OH-Gruppen 2 und 3.

Damit haben wir schon eine Vorstellung über die Größenordnung von der freien Reaktions- und Mischungsenthalpie, die erforderlich ist, um Cellulose zu lösen.

Durch die Komplexbildung werden

- H-Brücken gespalten,
- Spacer-Gruppen, d.h. Abstandhalter zwischen den Polymerketten, eingebaut.
- Es entsteht ein solvatisierter Polyelektrolyt.

Eine andere Art von Lösemittel stellen die durch Lithiumsalze strukturierten sekundären Säureamide dar.

An dieser Stelle hat El-Kafrawy⁷ 1981 über das System LiCl/DMA/Cellulose referiert (Abb. 16). Er formulierte dabei eine Additionsverbindung der Struktur.

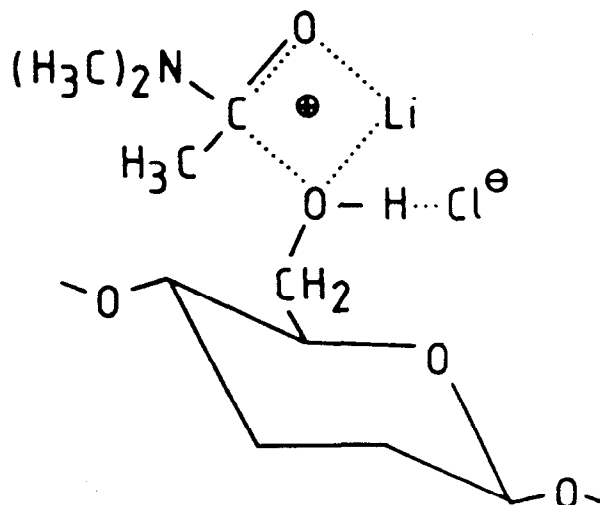


Abb. 16: Cellulosekomplex in DMA/LiCl (nach A. El-Kafrawy)

Die Carbonylgruppe der sekundären Säureamide addiert Lithiumchlorid zu isolierbaren Lithiumchlorid-Addukten. Lithiumchlorid ist wie auch Calciumchlorid in der Lage, Alkohole zu strukturieren. Hierbei resultieren Lösemittelsysteme, die Polymere, wie z.B. PA 6, lösen können, d.h., wir haben in dem Lösungssystem ein Gleichgewicht zu erwarten, bei dem die Hydroxylgruppen und Carbonylgruppen, die Liganden zur koordinativen Absättigung des Lithiumkations herangezogen werden (Abb. 17).

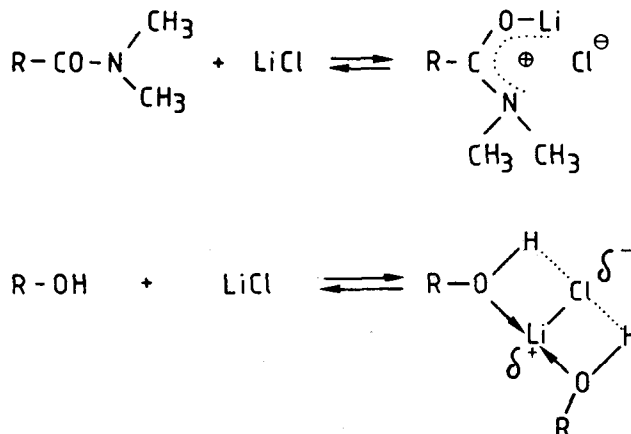


Abb. 17: Wechselwirkungen von LiCl mit Säureamiden und Alkoholen

Das heißt, die koordinative Absättigung des Lithiumkations kann durch Hydroxylgruppen und Carbonamidgruppen gleichzeitig erfolgen. Die Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigen, daß bei höheren Konzentrationen die ohnehin geringe Dissoziation zurückgedrängt wird (Abb. 18).

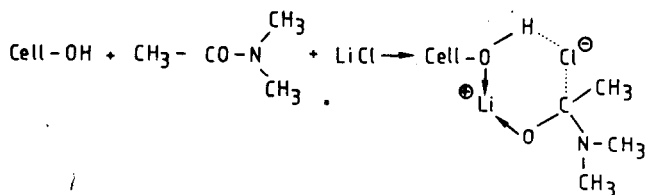
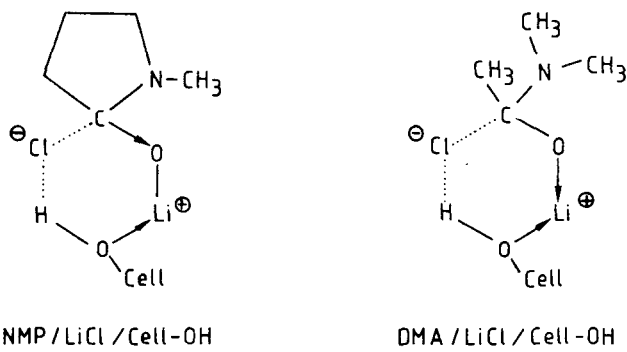


Abb. 18: Cellulose/DMA/LiCl (nach H. Herlinger)

In der Zwischenzeit wurden derartige Systeme unter den verschiedensten Aspekten untersucht, so zum Beispiel in den Dissertationen von Hengstberger⁸ und Pelz⁹. Eine Reihe weiterer Säureamide und Metallhalogenide wurde in die Untersuchungen einbezogen.

So sind neben dem Dimethylacetamid auch cyclische Analoge wie N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam als Liganden geeignet. Das gemeinsame Merkmal dieser Liganden ist die cis-Amidstruktur. Bei dieser Struktur kann die Carbonylgruppe optimal als Donator wirksam sein (Abb. 19). Einige Vorstellungen über die Lösevorgänge an Cellulose wurden von Philip et al.¹⁰ neuerdings zusammenfassend referiert.

Offensichtlich ist auch die Stabilität der LiCl/Amidkomplexe für die Lösungseigenschaften von Bedeutung.



NMP / LiCl / Cell-OH

DMA / LiCl / Cell-OH

Abb. 19: Vergleich von NMP/LiCl- u. DMA/LiCl-Cellulose-Komplexen

So löst Tetramethylharnstoff/LiCl die Cellulose nicht, während cyclische Analoge Cellulose lösen¹¹. In den cyclischen Harnstoffen ist die Donorfunktion des Carbonylsauerstoffs unbeeinflusst, während beim Tetramethylharnstoff durch Rotation der Dimethylaminogruppe der Carbonylsauerstoff sterisch abgeschirmt ist. Damit ist die Möglichkeit der Solvataion der OH-Gruppen der Cellulose sterisch behindert (Abb. 20). Die aus diesen Lösungssystemen gesponnenen Filamente weisen eine höhere Reißdehnung auf als die aus DMA/LiCl gesponnenen Filamente.

In den vorangegangenen Ausführungen wurde die Komplexbildung der Cellulose mit Komplexbildnern und Metallsalzen mit spezifischer Polarisierungstendenz besprochen.

Wir nehmen dabei definierte Strukturen mit verschiedenen Bindungsarten an. Wir können uns deshalb die Frage stellen: Wann liegt eine Derivatisierung vor?

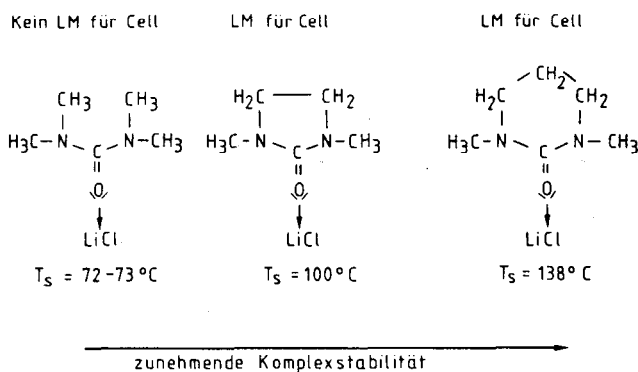


Abb. 20: Komplexstabilitäten von Harnstoff/LiCl-Komplexen u. deren Lösungseigenschaften

Wie ist die LiCl-Hydroxylgruppen-Wechselwirkung zu bewerten, wie die Adduktbildung zwischen DMA und LiCl? So beträgt beispielsweise die Lösungswärme von LiCl in Wasser -8,6 kcal/Mol. und in DMA nach Koch¹² ebenfalls -8,6 kcal/Mol. (Zum Vergleich sei nochmals die Lösungswärme für Cellobiose in Cadoxen mit -11,67 kcal/Mol und die Salzbindung zwischen HCl in DMA erwähnt, die -20,9 kcal/Mol beträgt.)

Summarisch könnten wir die Lösungswärmen als einen ersten Hinweis auf die Bildung neuer Verbindungen betrachten. Für das im folgenden zu betrachtende System NMMO/Cellulose fehlen diese Daten, doch sind stereochemische Informationen aus Kristallstrukturdaten bekannt. Welche Kenntnisse haben wir zum System NMMO/CellOH?

Nach der US-Patentanmeldung¹³ 576.810 vom 2.9.1966 setzte eine intensive Forschungsarbeit auf diesem Gebiet ein. So befaßten sich Forschungsgruppen um Perez^{14,15} und Chanzy^{16,17} mit der Struktur der NMMO-Addukte. NMMO bildet Mono- und 2,5-Hydrate.

Wesentliche Strukturmerkmale derartiger N-Oxide (Abb. 21) sind:

- Die N-Oxidgruppe ist sterisch unbehindert zugänglich, d.h., das Molekül hat gute Donatoreigenschaften.
- Die N-Oxide können 2 H-Brücken ausbilden.
- Die N-Oxidgruppe induziert eine spezifische Wasserstruktur.

Zur Ausübung der Lösungsfunktion dürfen nicht alle H-Brücken der N-Oxidgruppe durch Wasser blockiert sein. Demgemäß ist das Monohydrat die aktive Komponente bei der Solvataion von weiteren Hydroxylgruppen bei der Cellulose.

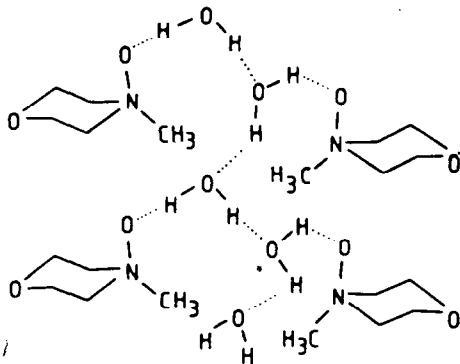
Mit der Wirkung von Verdünnungsmitteln zur besseren Handhabung der Lösungen und Einsparung des teuren Lösungsmittels haben wir uns, wie bereits berichtet⁴, 1981 befaßt.

In weiteren Publikationen^{18,19} wird über die Stabilisierung von NMMO/Wassermischungen und dem Celluloseabbau berichtet. Die spezifische Solvataion der Cellulose führt zu relativ hochkonzentrierten Lösungen, aus denen Sphärolite^{16,20} kristallisieren. Aufgrund der möglichen hohen Cellulosekonzentrationen in dem lyotropen System sind auch nematische Strukturen zu erwarten. Dies führt zwangsläufig zu Fasern mit relativ hohem Modul. Aus dem Referat von Jones und Cole (28. ICT-Dornbirn 1989) kann man anhand der Faser Tencel²¹ von Courtaulds die neueste technische Entwicklung erfahren.

In diesem Vortrag wurde versucht, in kurzer und vereinfachter Form den Stand unseres Wissens über die Voraussetzungen zum Lösen von Cellulose darzulegen. Es ist sicher auch deutlich geworden, an welchen Stellen für uns noch wesentliche Grunderkenntnisse über die Lösevorgänge fehlen. Von unserem Standpunkt aus ist zu sagen:

„Forschung tut not!“

NMMO · 1 H₂O (Strukturausschnitt)



NMMO · 2.5 H₂O (Strukturausschnitt)

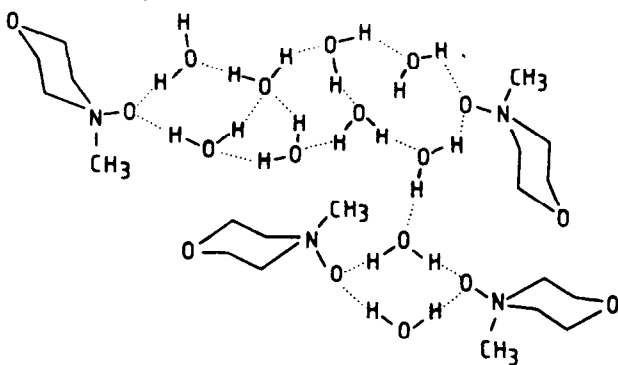


Abb. 21: N-Methylmorpholin-N-oxid-Hydrate (nach E. Meia u. S. Perez)

Literatur

- 1) Wu, H.-C., Sarko, A; Carbohydrate Res. 61, 27 (1978)
- 2) Gardner, K.H., Blackwell, J.; Biopolymers 13, 1975 (1974)
- 3) Grynaeus, P.; Diss. Univ. Stuttgart (1981): Herstellung und Eigenschaften niedrigsubstituierter Celluloseacetate
- 4) Rembold, S.E.; Diss. Univ. Stuttgart (1981): Das Lösungsverhalten niedrigsubstituierter Acetylcellulosen
- 5) Günzel, K.-H.: Diss. Univ. Stuttgart (1985): Synthese von Cellulosecarbamaten und deren rheologisches Verhalten im System DMA/LiCl
- 6) Dale, B.E., Tsav, G.T.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit 19, 999 (1981)
- 7) El-Kafrawy, A.; 20. ICT-Dornbirn 1981
- 8) Hengstberger, M.; Diss. Univ. Stuttgart (1983): Rheologisches und chemisches Verhalten der Cellulose im Lösungssystem N,N-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid
- 9) Pelz, E.; Diss. Univ. Stuttgart (1987): Polymermischungen im Naßspinnprozeß - Das System Cellulose - Polyacrylnitril
- 10) Schleicher, H., Philipp, B., v. Kabredian; Das Papier 42, 653 (1988)
- 11) Herlinger, H., Hirt, P.; Chemiefasern 37/89 (1987)
- 12) Koch, W.; Diss. Univ. Stuttgart (1974): Reaktions- und Lösungswärmen aromatischer Aramide, Polyamide und Säurechloride im System DMA/LiCl
- 13) USP 576,810; 2.9.1966, Eastman Kodak; Erfinder: D.L. Johnson
- 14) Meia, E., Pegny, A., Perez, S.; Acta cryst. B 37, 1858 (1981)
- 15) Meia, E., Perez, S.; Acta cryst. B 38, 849 (1982)

- 16) Chanzy, H., Nawrot, S., Pegny, A., Smith, P.; J. Polym. Sci., Polym. Physics Edit 20, 1909 (1982)
- 17) Chanzy, H., Noe, P., Paillet, M., Smith, P.; J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polymer Symp. 37, 239 (1983)
- 18) Buijtenhuis, F.A., Abbas, M., Wittever, A.J.; Das Papier, 40, 615 (1986)
- 19) v. Kabrelian, Berger, W., Keck, M., Phillip, B.; Acta Polymerica 39, 710 (1988)
- 20) Dube, M., et al.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 22, 163 (1984)
- 21) N.N.; Chemiefasern/Textilindustrie 39/91, 347 (1989)

Diskussion

Berger: Sie haben neben der chemischen Voraussetzung zur Auflösung eine Aussage gegeben, daß die physikalische Struktur in Ihren Betrachtungen nicht die gebührende Aufmerksamkeit gefunden hat. Ich habe das ebenfalls so aufgenommen. Ich möchte behaupten, wenn man das Gesamtproblem der Auflösung, der Theorie nach betrachtet, muß man auch die physikalische Struktur berücksichtigen, denn wir haben immerhin 40 % kristalline Anteile in der Cellulose.

Herlinger: Sie haben vielleicht den kleinen Nebensatz nicht aufgeschnappt. Ich habe gesagt, amorphe Cellulose löst sich wesentlich leichter. Die Löseenthalpien von einer Serie von Cellulosen mit unterschiedlichen DP, kristallin und nichtkristallin, liegen auf parallelen Kurven. Dies wurde bereits festgestellt. Die physikalische Struktur geht selbstverständlich mit ein. Das ist ja der Betrag zwischen kristallin und amorph; es ist doch eigentlich die Kristallisationswärme, die wir aufbringen müssen.

Berger: Das ist richtig, ich wollte so eine Art Ergänzung geben. Wir haben auch eine thermodynamische Betrachtung angestellt und da kommt heraus, daß wir bei der kristallinen Cellulose, wenn man sie so betrachtet, immerhin 292 kJ/Mol Energie haben und bei der amorphen 92 kJ/Mol. Wir haben uns auch mit den Löslichkeitsparametern beschäftigt. Alles in allem glaube ich, kann man heute folgendes Statement abgeben: daß das Lösungsverhalten natürlich vom Ordnungszustand der Cellulose und vom DP bestimmt wird, daß die fibrillare Ebene weniger berücksichtigt werden muß und daß bei den organischen Lösungsmitteln Polarität und Molekülgröße eine Rolle spielen. Haben Sie sich über die Molekülgröße des Lösungsmittels nähere Gedanken gemacht, denn es muß ein ähnliches Molekül sein wie die Glukoseeinheit selbst?

Herlinger: Sie haben das sicher bemerkt, daß wir Trimethylendimethylharnstoff genommen haben, eine Substanz mit ähnlicher Stereochemie wie das N-Methylmorpholinnoxid, wobei diese in der Sesselkonformation vorliegen und sich so auch stereochemisch leicht an die Glukose, die in der gleichen Konformation vorliegt, anpassen. Wenn man den Zusammenhang zwischen Löseenthalpie und DP betrachtet, so stellt man fest, dies ist eine ganz lineare Funktion, je höher der DP, umso mehr Energie muß ich für das Lösen aufbringen. Das setzt sich wirklich aus den Größen der Monomereinheiten zusammen.

Berger: Eine letzte Frage: Haben Sie den Lösungszustand charakterisiert?

Herlinger: Hier ist sehr viel gemacht worden, ich habe ja auch schon einmal über den Lösungszustand berichtet, über die Rheologie von Celluloselösungen, da kann man sagen, daß ab einer Konzentration von 0,1 % bereits ein Nicht-Newtonsches Verhalten resultiert, d.h., Sie haben dort Verhackungen, Assoziate. Es liegen keine molekulardispersen Lösungen vor, d.h., dort wo es uns interessiert, nämlich zwischen 10 und 20 %, haben wir mit verhakten Molekülsystemen zu rechnen. Nur

bei ganz verdünnten Lösungen, die praktisch uninteressant sind, liegt eine molekular-disperse Lösung vor, das wurde anhand rheologischer Untersuchungen studiert.

Schleicher: Im ersten Teil Ihres Vortrags sprachen Sie über die verbesserte Löslichkeit durch niedrige Substitution der Cellulose. Das ist sehr günstig, wenn man Lösungen herstellen will. Allerdings für die Faserherstellung ist es in jedem Fall erforderlich, die Substitution wieder vollständig zu entfernen, denn sonst

bekommt man Fasern, die relativ schlechte Naßfestigkeiten haben, die für bestimmte Einsätze sicher geeignet sind, nicht aber für den normalen textilen Gebrauch.

Herlinger: Ja, ich würde so sagen, wenn Sie über einen Substitutionsgrad von 0,5 DS hinausgehen. Cellulose-0,5-Acetate sind durchaus noch viskose- oder baumwollähnlich; das Wasseraufnahmevermögen ist beinahe gleich. Oberhalb DS 0,5 würde ich Ihnen zustimmen.

IM
EIGENEN
WERK
UND
AUF
BAUSTELLEN



KORROSIONSSCHUTZ

STRAHLENTROSTUNG
BESCHICHTUNG
SPRITZVERZINKUNG
STAHLBRANDSCHUTZ F30/F 90
BÜRO: LINZ, BISCHOFSTRASSE 5
WERK MIT ÖBB-ANSCHLUSS
LINZ, ZAMENHOFSTRASSE 41
TEL. (0 732) 27 26 06-0, FAX DW 44
TELEX 02 1469

Solvent-Spun Fibre - A New Member of the Cellulose Fibre Family

D. Cole and A. Jones, Courtaulds Fibres Tencel, Courtaulds PLC, Coventry, United Kingdom

After several years of intensive research and development, Courtaulds has now launched a new generation of man-made cellulose fibres manufactured by a solvent spinning process. A brief outline of the process, which is chemically much simpler than conventional methods of viscose rayon manufacture, will be given and this will be complemented by presentation of comparable quality and properties data on these fibres vis-a-vis other man-made and natural cellulose as well as other synthetic fibres.

Projections of the fibre's uses in many different applications will be considered with specific emphasis placed on the contribution made by the fibres in satisfying the evermore demanding process requirements imposed by modern textile technology.

Specific benefits to the spinning, weaving and dyeing/finishing industries will be highlighted. The paper will conclude with a review of the key market opportunities available to Tencel in both textile and nonwoven applications in the early years of its development.

Nach mehreren Jahren intensiver Forschung und Entwicklung stellt die Firma Courtaulds nunmehr eine neue Generation künstlicher Cellulosefasern vor, die mittels des Lösungsmittelspinnverfahrens hergestellt werden. Das Verfahren, das chemisch viel einfacher als die üblichen Methoden der Cellulose-Kunstseideherstellung ist, wird kurz beschrieben, und als Ergänzung werden die vergleichbaren Qualitätsdaten und Eigenschaften dieser Fasern im Vergleich zu anderen künstlichen und natürlichen celluloseischen Stoffen zusammen mit anderen synthetischen Fasern veranschaulicht.

Man wird die vorgesehenen Einsatzmöglichkeiten der Fasern, die für viele unterschiedliche Gebiete vorgesehen sind, erörtern und den von diesen Fasern geleisteten Beitrag hinsichtlich der Befriedigung der sich ständig erhöhenden Prozeßanforderungen, die von der modernen Textiltechnologie gestellt werden, hervorheben.

Die spezifischen Vorteile für die Spinn-, Web- und Färbe-Ausrüstungsindustriestämme werden hervorgehoben. Der Vortrag wird mit einer Übersicht der für Tencel bedeutendsten Marktmöglichkeiten sowohl für Textil- als auch Nonwoven-Einsatzgebiete in den ersten Jahren der Entwicklung dieser Faser abgeschlossen.

Introduction

First, I must express on behalf of Courtaulds Fibres our considerable thanks to the Dornbirn Congress for the opportunity to present to the 1989 conference a paper on our company's latest addition to its growing family of cellulose fibres - and the first solvent spun cellulose fibre to be manufactured by Courtaulds. The company's trade name for this product is Tencel, and I shall refer to the product as such for the remainder of the paper.

Courtaulds Fibres continues to be committed to the manufacture of rayon fibres, both in North America and Western Europe - and this at a time when several manufacturers, particularly in developed (industrialised) countries, announce reducing interest in or indeed complete withdrawal from the product.

It is against this backdrop, therefore that it is particularly pleasing to announce the introduction of a cellulosic fibre type produced by a novel manufacturing process which introduces some very different and we think exciting properties into a prospering man-made cellulosic market.

Background (Historical Review)

Before detailing these differences, it is worth briefly reviewing the background philosophy and development pattern undertaken by Courtaulds and which has now led to the introduction of Tencel.

Courtaulds believes that man-made cellulose fibres have a very good long-term future. They are based on renewable natural resources which are cultivated on land which is largely unsuitable for food production. The fibres are generally versatile and particularly good where moisture absorption is important for comfort and technical performance.

The relative complexity of traditional rayon manufacturing methods, however, stimulated the fundamental queries as to whether other chemically simpler process routes could be found to manufacture man-made cellulose; that these could utilise materials which do not create any adverse environmental effects; that the properties and performance characteristics of any resulting products would be at least competitive with and ultimately superior to the very best existing products available in the marketplace, and finally that any such process could ultimately be developed into a commercially viable entity which would yield prosperity not only to Courtaulds, but equally importantly to its customers also.

Courtaulds Research undertook this brief several years ago and from it spawned the *Genesis* project. In essence the *Genesis* team developed a method of producing a man-made cellulose fibre utilising a solvent spinning technique. On a laboratory scale, the *Genesis* project produced fibres with properties exhibiting the necessary potential and a promising technology that looked suitable for satisfactory scaling up. Various options were examined in the translation of a research scale project into a commercial operation which ultimately led to significant investment in the establishment of a first small production unit based at our largest fibre making site in the UK.

Customer sampling, product and market evaluations were key criteria in the ultimate decision to advance rapidly from bench scale to semicommercial operations.

Process and Fibre Properties

Outline details of the manufacturing route will now be reviewed together with comparative fibre properties data.

Summarised very simply, the process involves mixing dissolving woodpulp and a member of the amine oxide family of chemical solvents, and passing this mixture through a continuous dissolving unit to yield a clear, but viscous solution. This is filtered then spun into a dilute aqueous solution of the amine oxide which precipitates the cellulose as a fibre. Washing and drying techniques employed enable us to produce either staple fibres or continuous tow products with little disturbance to the manufacturing route.

The dilute amine oxide from spinning and washing is purified to remove water then re-fed to the main process. Very efficient solvent recovery is, of course, a key criteria for cost effective conditions in this process to be satisfied.

It is no doubt clear that the fundamental difference between this process and other established and conventional methods of cellulose fibre manufacturing lies in the absence of any chemical reaction with the cellulose structure introduced from the basic woodpulp. Solvent selection is important to ensure that satisfactory dissolution can occur directly without changing the chemical nature of the cellulose molecules.

The physical rather than chemical translation of cellulose molecules into textile filaments largely explains the significant fibre property differences between Tencel and other man-made or naturally occurring cellulose fibres such as rayon or cotton.

The solvent spun process creates fibres having perfectly round cross-sections. This, coupled with the smooth surface structure affects the cohesive properties and hence processing performance of the fibres.

The lack of chemical disturbance to the cellulose molecules ensures that the resultant fibre retains significantly higher degrees of polymerisation compared to all rayon types. This in turn leads to significant increases in fibre tenacity in the dry state. These differences, however, become especially pronounced in the

wet state where for the first time man-made cellulose staple wet tenacity exceeds even that of cotton (Tab. 1).

Table 1: Comparative fibre properties

	Tencel	Viscose	Modal	Cotton		Polyester
				Middling	Egyptian	
Titre (dtex)	1.7	1.7	1.7			1.7
Tenacity (cN/tex)	40-42	22-26	34-36	20-24	24-26	55-60
Elongation (%)	13-15	20-25*	13-15	7-9	7-9	25-30
Wet Tenacity (cN/tex)	34-38	10-15	19-21	26-28	30-34	54-58
Wet Elongation (%)	16-18	25-30	13-15	12-14	12-14	25-30
Wet Modulus (@ 5% extension)	270	50	110	100	110	210
Moisture Regain (%)	11.5	13	12.5	8	8	0.5
Water Imbibition	65	90	75	50	50	3

Textile Properties and Application

With the fundamental properties of Tencel fibres now emphasised, it is important to review the potential applications in textile markets.

Initially 1.7 dtex staple variants in both bright and matt lustres have been launched. Finer dtex fibres are being developed and aimed particularly at satisfying newer more highly productive processing systems such as rotor and air jet spinning where greater demands are placed on fibre performance.

Tencel in Ring Spun Yarns

Development quantities of fibre have been ring spun to a wide count range (Tab. 2). Raw material presentation, a feature of the wash/dry technology incorporated into fibre manufacture, exhibits fibre openness characteristics more akin to polyester fibres than conventional rayon types. This feature undoubtedly contributes to the fibre's capability to produce fine yet strong yarns with extremely low levels of imperfection and nep. Typical values for NM 50/1 would be 25-26 cN/tex (RkM) equivalent to a count strength product of 4,500.

Table 2: Ring spun yarn properties

	Tencel 1.7 dtex			Modal 1.7 dtex	Combed Cotton		Polyester 1.7 dtex
	Nm 34/1	Nm 50/1	Nm 84/1	Nm 50/1	Middling Nm 50/1	Egyptian Nm 50/1	Nm 50/1
Tenacity (cN/tex)	29.1	27.5	23.0	17.5	15.1	19.7	27.8
Extension (%)	10.7	9.4	8.3	10.8	7.2	7.3	12.3
Regularity (CV%)	12.7	14.6	15.6	17.2	15.3	15.6	15.5
Thin Places /1000m	2	6	14	6	7	0	33
Thick Places /1000m	2	5	21	16	55	13	30
Neps/1000m	2	7	49	21	98	34	31

In NM 115/1 singles yarns (admittedly spun from experimental 1.5 dtex fibre), yarn tenacities of 21 cN/tex (RkM) or 2,900 CSP were recorded - though the relatively low numbers of fibres in the cross section did increase imperfection levels.

Tencel in Rotor Spun Yarns

High strength and cleanliness are a feature of rotor spun Tencel yarns. A reduction in strength compared with equivalent counts of ring spun Tencel yarns is as expected. However, the high fibre

strength produces yarns equal to or stronger than equivalent ring spun yarns in either cotton or high wet modulus rayon types. In addition, the rotor spun route contributes to clean, even yarns (Tab. 3).

Table 3a: Tencel in rotor spun yarns

	1.7 dtex Tencel Autocor Spun, Rotor Speed 80,000 rpm		
	Nm 20/1	Nm 34/1	Nm 50/1
Tenacity (cN/tex)	20.5	19.5	16.7
Extension (%)	9.3	8.6	8.0
Regularity (CV%)	14.3	15.6	15.9
Thin Places/1000m	1	18	53
Thick Places 1000m	3	11	7
Neps/1000m	17	27	33

Table 3b: Various spinning technologies - comparison of yarn strengths (cN/tex)

	Nm 50/1 Yarns		
	Tencel	Modal	Combed Cotton
Ring Spun	25.6	17.5	15.1
Rotor Spun	16.7	12.5	10.2
Friction Spun	15.2	12.1	9.3
Air Jet Spun	16.5	12.9	

The superior strength and evenness of Tencel is demonstrated in a furnishings application where twofold cotton ground warps for woven pile fabrics have been replaced by NM 34/1 rotor spun Tencel. Single thread analysis of resultant yarns suggested weaving efficiencies would not be impaired by introduction of the Tencel product to replace the cotton standard - a premise subsequently confirmed in loom evaluation as both pick rate and weaving efficiency are maintained.

Tencel Strength/Blend Relationship

The stress strain characteristics of Tencel are considerably removed from conventional viscose rayon types and make the fibre ideal for blending with other fibres to give very strong yarns. The shape of the curve is similar to that of cotton and is therefore able to contribute significantly to the strength of cotton blend yarns, even at low blend levels. Similarly, in polyester blends the high strength and extensibility of the fibre match well with that of polyester, hence strong yarns result over the whole blend range (Fig. 1).

New Spinning Systems

The newer spinning technologies such as friction and air jet now developed offer tremendous productivity benefits to those manufacturers willing to invest in them. Characteristics of resultant yarns are generally different to ring spun and even rotor spun equivalents however, and in particular yarn strength can be reduced to unacceptably low levels.

Tencel fibres, considerably out-perform both cotton and modal or high wet modulus equivalents when tested in these new systems, and provide end product development opportunities which necessitate inherently cellulosic fibre features coupled with requisite yarn tenacities for subsequent fabric processing.

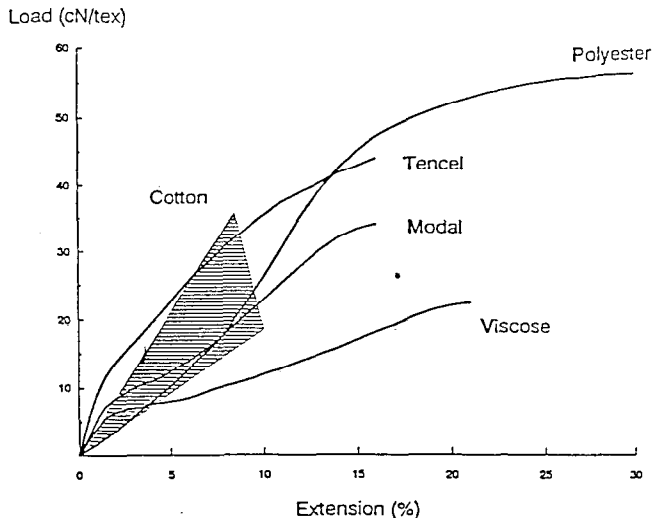


Fig. 1: Tencel - fibre stress/strain characteristics

Fabric Manufacturing

The fibre's performance characteristics in yarn production have been heavily featured here. As the textile chain develops, however other equally important characteristics evolve.

The combined properties of high strength and excellent yarn quality do themselves combine to yield the joint benefits of good efficiencies in weaving and weaving preparation - where the fibre's wet strength is a particularly crucial point.

Resultant fabrics are able to be dyed with reactive, direct and VAT dyes and exhibit excellent colour yield properties. The inherent stability of the fibre leads to very low finishing losses (typically, 3 % and similar to cotton fabrics of equivalent construction). The need for low levels of resin is an additional advantage. The fabrics are characterised by their excellent stability and higher tear and tensile properties. Dye affinity fibre characteristics are such that no causticisation treatment is necessary to attain equivalent colour yields to those exhibited in viscose rayon or modal qualities.

Tencel fabrics can be satisfactorily printed with reactive dyes and pigments. Again, excellent yields are achieved particularly with reactives and, again in the case of 100 % Tencel, caustic treatment is not necessary. As with dyeing, fabrics for printing should be prepared in open width, with washing off similarly carried out in the flat form.

To aid good crease recovery resin levels equivalent to those usually applied to cotton fabrics (and considerably less than necessary for viscose rayon types) would be necessary, to attain equivalent fabric performance characteristics.

The range of fibre properties portrayed today obviously provides numerous end use applications of potential interest to Tencel users. Though still early days, a number are worth highlighting and these include:

- ground warps for woven pile products such as velvets, towels etc.,
- fine count, low weight apparel fabrics specifically suited to ladies' blouse and dress wear where high colour yield is paramount,
- fine quality workwear cloths,
- quality shirting fabrics (long staple cotton replacement),
- industrial fabrics demanding strength, and yarn quality allayed to suitable absorbency characteristics e.g.:
 - printers blankets,
 - coating substrates, and
 - flame retardant barrier cloths.

Nonwovens Properties and Applications

Most of the previously mentioned product attributes apply equally within the nonwovens sector as in the textile section.

Dry Laying

Of major importance is fibre presentation which is not only relatively nep free, but is easy to open; to blend with other man-made fibres and to card efficiently. The chemical simplicity of manufacture ensures the final fibre is ideally suited to sensitive applications where smell and taste are important.

Wet Laying

Complementing the dry lay capabilities of Tencel staple products, the fibre will also be available in tow and/or short cut form. Tow production is straightforward and yields a very parallel and twistfree fibre, ideal for precision cutting destined for wet laid nonwovens and ultimately papermaking applications. Cutting techniques in this critical area are still being optimised. Due to the inherent toughness of the fibre, cutting efficiencies and performance do not yet match industry standards established with other cellulosic fibres in the full range of market desired products, but progress is encouraging.

Development quantities only have been in-house tested thus far, but fabric results demonstrate exciting future possibilities for the fibre.

Chemical Bond Properties

In comparison to viscose rayon type latex bonded Tencel:

- gives stronger fabrics dry and wet,
- gives improved wet/dry ratios,
- enables lower latex levels to be used,
- imparts greater dimensional stability to fabrics.

Thermal Bond Properties

In thermal bonding Tencel/polypropylene blends are:

- stronger dry,
- much stronger wet,
- possible at higher cellulosic contents

when compared to equivalent viscose rayon/polypropylene blends.

Hydroentanglement Properties

- Gives stronger fabrics wet and dry (cf viscose rayon and even polyester at high entanglement pressures),
- gives good CD strengths,
- yields more stable fabrics,
- entangles more easily,
- entangles at lighter weights.

Technology developments in the nonwovens sector are advancing rapidly and place ever increasing demands on fibre performance characteristics. This is especially true in the fields of wet lay and/or hydroentanglement and the special characteristics of Tencel fibres - particularly wet tenacity and dimensional stability impart considerable advantages in the fibre's favour.

This potential does need to be converted into end use reality, but it is reasonable to project at this stage the following applications for the fibre/technology combinations:

- lightweight healthcare disposables (e.g. coverstocks, pre-moistened wipes, medical fabrics),
- industrial fabrics requiring good strength with dimensional and thermal stability (e.g. coating bases),
- strong, pure, all-cellulose nonwovens for sensitive medical uses, e.g. swabs and dressings.

Tencel within Courtaulds Fibres

In recognition of the considerable differences inherent in both the manufacturing process and resultant fibre properties and the opportunities provided by these properties to enter new product and market segment as yet unexplored by the company's existing range of cellulose products, Tencel has now been established within Courtaulds Fibres as a fully autonomous business reporting unit Courtaulds Fibres Tencel. Alongside our more illustrious Cellulosic and Acrylic businesses, the small management executive is responsible for the successful evolution of the present small scale activities into a large turnover operation in keeping with scales traditionally associated with man-made fibre operations.

The Future

Currently, operations are restricted to the previously mentioned semicommercial unit based at the Grimsby Fibre site in the UK. The unit has been successfully commissioned and, following a period of quality optimisation, activities are now concentrated upon production and introduction of small, but regular quantities of fine dtex (1.7) staples to the textile market together with fibre sampling to selected nonwovens outlets.

Objectives for the UK facility are short and concise:

- to confirm that research technology is sound when scaled up to a production operation size,
- to manufacture quality fibre for customer sampling, end use and market evaluation,
- to provide the data and experience necessary for subsequent investment in more and larger production lines.

The process technology displays every sign of successful scale up and operating experience to date has already yielded considerable data essential to the design for future large scale production lines.

Customer sampling of first quality material to those end uses previously mentioned, and those most able to extract maximum benefit from the fundamental and distinctive properties of the fibres, i.e. Absorbency, Strength, Openness and Dyeability is now well underway.

Output from the present facility is limited, but sufficient to achieve the necessary objectives for the current stage of business development.

Two geographically separate businesses are considered essential if Courtaulds is to optimise its market position in this fibre type. It is planned, therefore, to establish a manufacturing facility in the United States as well as to expand the current UK facility. Europe and North America will ultimately be served by separate production facilities.

The product range will initially be restricted and will concentrate primarily in the areas of 1.7 dtex (and a finer version) most suited to the modern textile conversion systems as well as speciality nonwoven applications.

Ultimately, the process system as designed is capable of considerable product range diversification. This will enable exploration of many cellulose consuming market segments. The product benefits construed by the fibre should ably justify the pricing premiums which are planned at levels at least 30 % in excess of standard rayon prices, and at small additional premiums over modal and high wet modulus types.

Conclusion

In conclusion, therefore, Courtaulds believes that the introduction of solvent spun cellulose heralds a new era in the ongoing life cycle of man-made cellulosic fibres. It is obvious that product attributes bestowed by the special manufacturing system enable the product to enter new areas of use hitherto excluded to conventional rayons. The company's investment in

this original Research project, and subsequent fund provision to enable its growth is a further indication of its ongoing commitment to the man-made cellulose fibre industry.

The opportunity to present the development of Tencel to the Dornbirn conference is very much appreciated. I hope and believe that in years to come we will be able to report the successful commercialisation of the product and that it will engender long-term profitability to Courtaulds and its customers alike.

Discussion

Krässig: I have two short questions: First, what do you think is the reason for the high wet-to-dry strength-ratio of Tencel. And the second: We have had experiences in the past that fibres having a high strength are very sensitive relating to abrasion resistance.

Cole: The first question: The high strength of the fibre we believe is associated with the high crystallinity and indeed to the alignment of the crystals along the fibre axis.

Your second question about the abrasion resistance of the fibre. We found in fabrics it's very similar to that of cotton. We would not expect Tencel to be used in areas where very high abrasion resistance is required but in the end-uses that we have looked at the garments have performed well in the trials that we have done.

Sotton: Could you give me any details about Tencel's behaviour in caustic soda solutions compared with cotton or cellulosic man-made fibres and second, please, could you give us details about caustic treatment?

Cole: We have looked at the caustic treatment of Tencel fabrics and we are able to treat them with caustic soda but as I explained, we find that we don't need to as far as the colour yield from dyes is concerned. But we can caustic treat them and we can mercerise Tencel fabrics as well.

Sotton: Do you intend to produce filament yarns with your new fibres?

Cole: We have looked at filament yarns but in the development of the Tencel business, we don't envisage looking at filament yarn for just a while.

Berger: The thermal stability of your solvent system and the spinning condition are very important for the fibre properties. Is it possible to receive more information about this problem?

Cole: Yes, we are very aware of the thermal stability properties of the system and we have designed our plant and have operating conditions to look after that.

Berger: Do you use an air jet - or only a dry-spinning process?

Cole: We extrude the fibre into a dilute solution of amine oxide to wash the amine oxide out.

Herlinger: Can you give us some information on hand properties, because the structure of the surface is similar to polyester?

Cole: The handle of the fabrics. It's different to both viscose rayon and to cotton. It is not as soft as viscose rayon, but it is not as crisp as cotton. If you can imagine the two extremes then Tencel tends towards viscose rayon but it's not as soft as viscose rayon.

Rebenfeld: You showed the very interesting broad distribution of yarn strength, the single end yarn strength for the Tencel yarns. Is there a similar broad distribution of fibres in the individual fibre tenacity?

Cole: The distribution of the fibre tenacity is very similar to that for other man-made fibres.

Nousiainen: Do you have any information about the toxicological and environmental properties of the solvent you use?

Cole: The family of solvents that it comes from is very well known. They are used in shampoos for instance. We have not found any environmental problem or any toxicological problems by the tests we have done.



TREVIRA

AUSTRIA FASERWERKE Gesellschaft m.b.H.

A - 4860 Lenzing

Herstellung und Vertrieb von Polyester-Stapelfasern sowie Konverterkabeln und Konverterzügen

Cuprammonium Rayon and Cuprammonium Spunbond Nonwoven

Y. Kaneko, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Nobeoka-Shi, Kyusyu, Japan

The solubility of cellulose in an aqueous solution of ammonia which contained copper oxide was discovered by Schweizer in 1857 in Switzerland.

In 1901, Dr. Thiele who was engaged in a German company, named J.P. Bemberg, invented a so called "stretch-spinning" process the name of which derives from a spinning process used to stretch the filament from the spinneret to the bottom of the funnel. This process was successful in producing cuprammonium rayon, and companies began to manufacture cuprammonium rayon in England, America, Japan, and Italy.

But after 1960, synthetic fibers began to gain in popularity throughout world, which caused a reduction in the manufacturing of Bemberg fiber. Today, only Asahi Chemical Industry in Japan and the Italian company, named Bemberg S.P.A. continue to manufacture Bemberg fiber.

Asahi Chemical Industry (ACI) has been making great efforts since about 1960 to develop Bemberg fiber technology in order for the fiber to survive in the competitive field. ACI developed the high-speed spinning machine with high productivity and many valuable new products. Bemberg fiber is therefore enjoying a special and stable position in the Japanese fiber market. The summary of this paper is as follows.

1) High-speed spinning technology of Bemberg fiber:

In a conventional manufacturing process of wet spinning, the spinning speed is generally lower than 200 m/min. ACI was able to break the speed limit in wet spinning, i.e. 380 m/min-spinning process in 1974, surprising speed of 1000 m/min in 1987. The key technology of the high-speed spinning method is to make the loosely textured filament layer on the net conveyor using unique shake-off rolls after spinning and coagulation of the filament.

2) Bemberg spunbond nonwoven "Bemliese":

Bemliese is the cellulosic spunbond nonwoven fabric with no binder, which ACI manufactured for the first time in the world in 1974. Bemliese is composed of continuous filaments made from cotton linter. It has special characteristics, and is used for medical gauze, industrial wiper, and household necessities. The key technology of Bemliese process is to make a uniformed web on a net conveyor using lateral oscillation to some degree.

Die Löslichkeit von Cellulose in einer wäßrigen, Kupferoxid-haltigen Ammoniaklösung wurde von Schweizer 1857 in der Schweiz entdeckt.

1901 entwickelte Dr. Thiele, der für die deutsche Firma J.P. Bemberg arbeitete, das sogenannte Streckspinnverfahren. Die Bezeichnung „Streckspinnen“ leitet sich von einem Spinnverfahren ab, bei dem der Faden von der Spinnöse bis auf den Grund des Trichters gestreckt wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens ließen sich erfolgreich Kupferspinnfasern (Chemiekupferseide) herstellen, und die Firma begann mit der Fertigung von Kupferspinnfasern in England, Amerika, Japan und Italien.

In den Jahren nach 1960 jedoch fanden synthetische Fasern weltweit immer mehr Verbreitung, was zu einem Produktionsrückgang von Bemberg-Fasern führte. Heute werden Bemberg-Fasern nur noch von Asahi Chemical Industry in Japan und der italienischen Firma Bemberg S.P.A. hergestellt.

Asahi Chemical Industry (ACI) hat sich seit 1960 intensiv mit der Entwicklung neuer Technologien zur Fertigung der Bemberg-Faser beschäftigt, so daß sich die Faser trotz harter Konkurrenz behaupten konnte. ACI entwickelte unter anderem eine Hochgeschwindigkeits-spinnmaschine, die eine außerordentlich hohe Produktivität sowie eine Reihe wichtiger neuer Produkte ermöglicht. Aus diesem Grunde genießt die Bemberg-Faser auf dem japanischen Fasermarkt eine besondere und gleichzeitig stabile Stellung.

Der Vortrag umfaßt folgende zwei Abschnitte:

1) Hochgeschwindigkeitsspinnen der Bemberg-Faser

Beim gewöhnlichen Herstellungsverfahren durch Naßspinnen ist die Spinnengeschwindigkeit in der Regel geringer als 200 m/min. ACI ist es mehrfach gelungen, neue Geschwindigkeitsrekorde im Naßspinnen aufzustellen. So konnten z.B. im Jahre 1974 Spinnengeschwindigkeiten von 380 m/min verwirklicht werden und 1987 sogar erstaunliche Geschwindigkeiten von 1000 m/min. Die Besonderheit bei dieser Technik liegt darin, das leicht texturierte Filament nach dem Spinnen und Koagulieren mit Hilfe von besonderen Schüttelrollen auf den Netzförderer zu schichten.

2) Bemberg-Spinnvlies „Bemliese“

Bemliese ist ein Cellulosespinnvlies ohne Bindemittel. Es wurde erstmals im Jahre 1974 von ACI gefertigt. Bemliese besteht aus zusammenhängendem Filament aus Baumwoll-Linters. Bemliese hat spezielle Eigenschaften und wird für medizinische Gaze, industrielles Wischmaterial und für Haushaltsartikel verwendet. Die technische Lösung zur Herstellung von Bemliese besteht darin, ein gleichförmiges Gewebe unter lateralen Schwingungen auf einem Netzförderer herzustellen.

1. Introduction

The solubility of cellulose in aqueous solutions of ammonia which contained copper oxide was discovered by Schweizer in 1857 in Switzerland. Over a century has passed since then. The cuprammonium solution is a good solvent of cellulose with less decomposition and degradation.

In 1901 Dr. Thiele, who was engaged by J.P. Bemberg in Germany, invented the "stretch-spinning" process which was successful in making cuprammonium rayon. Companies in England, America, Japan and Italy started the manufacture of cuprammonium rayon.

After 1960, as synthetic fibers began to gain in popularity throughout the world, the manufacture of Bemberg fiber was reduced. Currently, only Asahi Chemical Industry (ACI) in Japan and Bemberg S.P.A. in Italy remain.

Due to severe competition in synthetic fibers, a strenuous effort in technical development became necessary for ACI. As ACI developed the high-speed spinning machine with high productivity and very valuable new products, Bemberg has been in a special and stable position in the Japanese fiber market.

This paper contains information relevant to the high-speed spinning method and cuprammonium spunbond nonwovens (Bemliese).

2. ACI Bemberg Manufacturing Technology

a) Outline of Bemberg Production Rate

The production of regular viscose filaments in Japan is 62,000 tons per year. The rate of production of Bemberg fiber is 28,000 tons a year at ACI.

b) Producing Spinning Solution

The spinning solution process is shown in Figure 1. Cotton linter is the usual starting material, which is fed into and opened by a giant bale opener. The cotton linter is then cooked by using the digester with diluted caustic soda, is then bleached with sodium hypochlorite. The purified cellulose is mixed with the necessary amounts of aqueous ammonia, basic copper sulfate and caustic soda in the dissolver. Then the de-aerated and filtered solution is metered by a pump to the spinning process.

c) Spinning (Classical Method)

The process of the Hank spinning method is shown in Figure 2. The spinning solution is metered by a pump into the spinneret and extruded through the spinneret (A) with many holes, into a glass funnel (B) which is fed with running soft water through (C). This water removes most of the ammonia and some of the copper which causes the cellulose to precipitate. On their way from the spinneret to the bottom of the glass funnel, the filaments undergo a considerable stretch, hence the name "stretch spinning process". After leaving the funnel, filaments are separated from the spinning water. Then after running through a small acid trough, the yarn is wound up in "Hanks".

3. High-speed Spinning Technology

In the classical spinning method, "Hank" yarn has to be rinsed with diluted acid water to remove the copper and acid, and then spin-finished and dried by using the batch process.

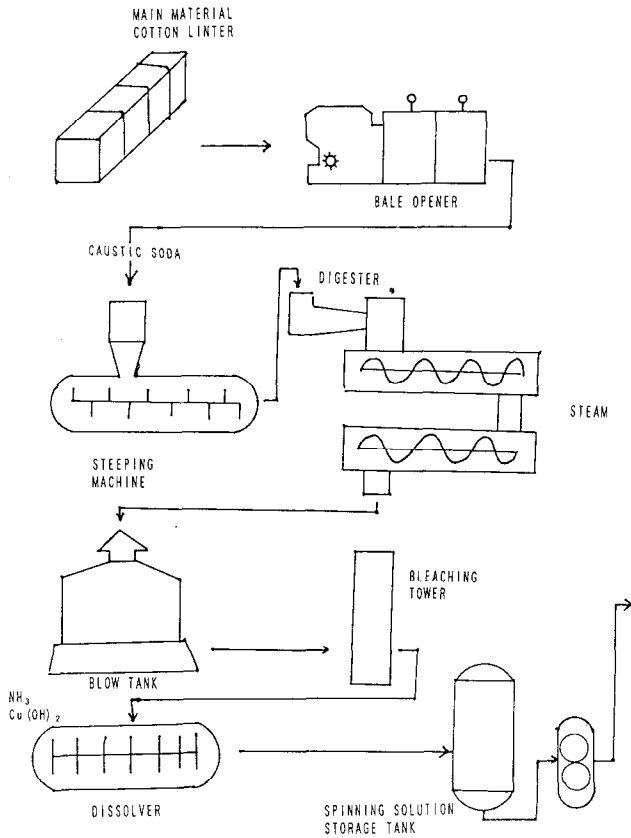


Fig. 1: The process of spinning solution of Bemberg

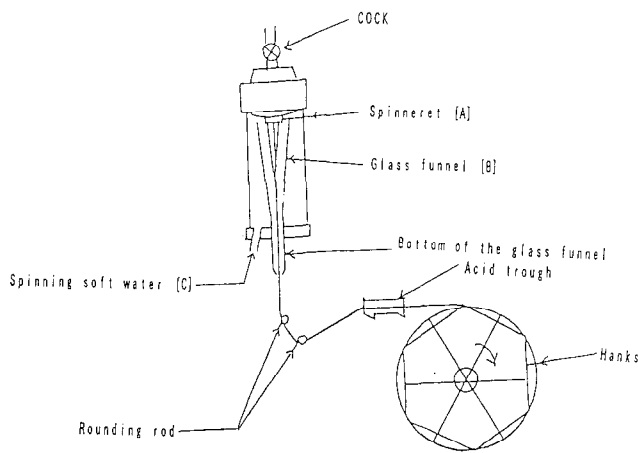


Fig. 2: HANK spinning method

Conventional wet spinning type filaments manufacturing process are defective because of the considerable amount of broken filaments and because of mass fluffing. According to our experimental knowledge, there are two main reasons for excessive filament breakage. The first is the increased contact between the filaments and the filament guide, which is unavoidable in the after-treating stage of the wet-spinning process. The second is the increased amount of liquid disturbance in the coagulation liquid pool.

The high-speed spinning machine was first developed and used for manufacturing in 1974. The outline of the high-speed spinning process is shown in Figure 3¹.

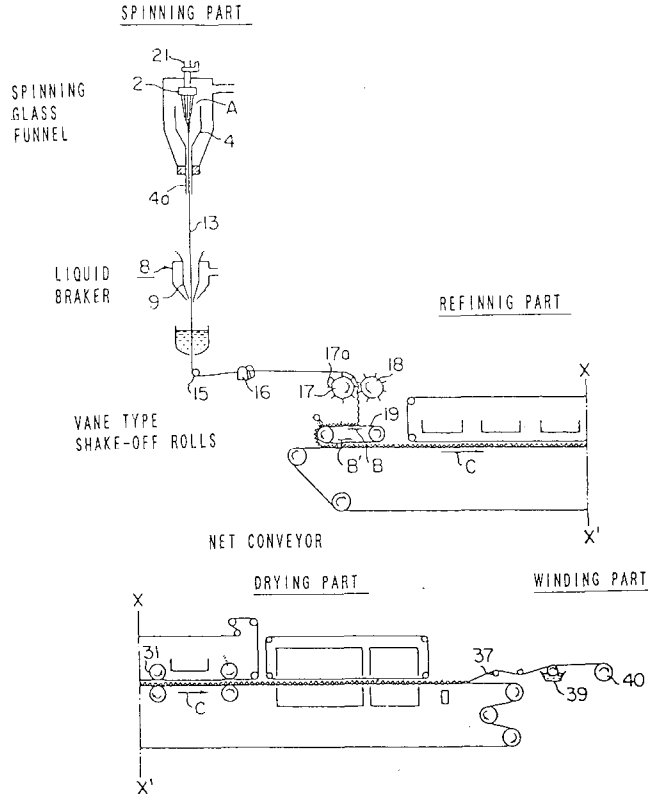


Fig. 3: The process of high-speed spinning machine of Bemberg (380 m/min)

The key technology of the high-speed spinning method is as follows:

- After having spun and coagulated the filaments, they are in a loose state because of the complementation of unique vane type shake-off rolls (Fig. 6) which abolishes the need for the use of conventional combs in the after treating stage. The filaments are fed and shaken by the action of the vanes of the rolls, which are fitted with a sheath made of a resilient material such as rubber shown in Figure 7. The loosely-textured filament layer or sheet is transferred onto the net conveyor and then refined, washed and dried as shown in Figure 3.
- The next step of this method is to provide a process for eliminating the liquid disturbance in the secondary bath pool by using the liquid braker, shown in Figure 5.
- The filaments are elongated by the pull of the water falling down the glass funnel (Fig. 4). They then undergo further elongation at an accelerated speed caused by the free fall of the water. This provides enough elongation for high-speed spinning.

ACI succeeded in breaking through the speed limit in the wet-spinning method with this innovation. ACI continued to develop the high-speed spinning, so the surprising spinning rate of 1000 m/min was achieved by a machine constructed and put to use for manufacturing in 1987.

4. Bemberg Spunbond Non-woven "Bemliese"

a) Introduction

Bemliese is a cellulosic spunbond non-woven fabric with no binder, which ACI was the first in the world to manufacture in 1974. Bemliese is composed of continuous filaments made from cotton linter using the filament process.

b) Characteristics of Bemliese

— Bemliese is highly absorbent because it is made from cotton linter.

- Bemliese is very hygienic because it is made of cellulose with no binder.
- Bemliese is lint-free because it is composed of continuous filaments.

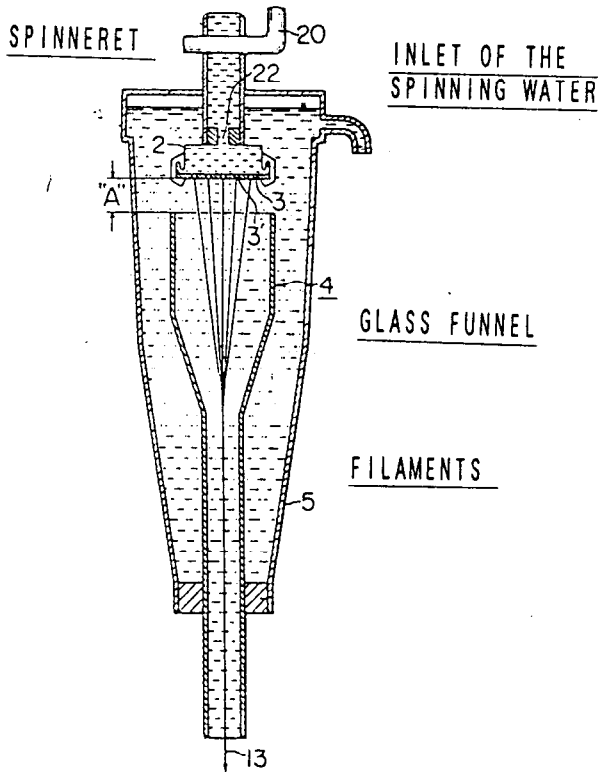


Fig. 4: The spinning part of the high-speed spinning: spinning glass funnel

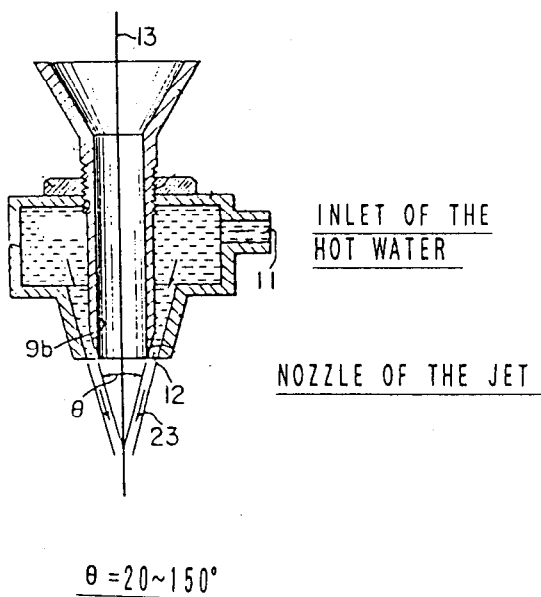


Fig. 5: The spinning part of the high-speed spinning: liquid braker

FILAMENTS

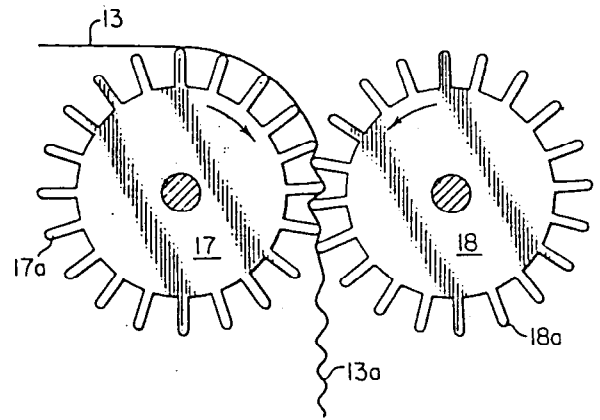


Fig. 6: The shake-off rolls of the high-speed spinning: vane type shake-off rolls

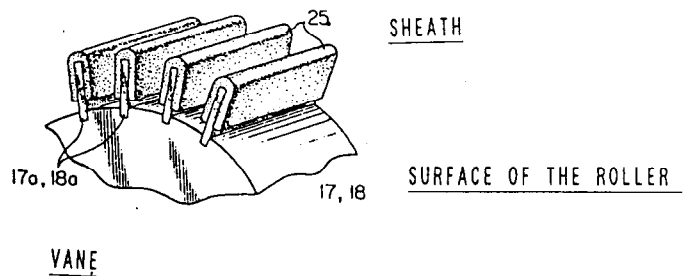


Fig. 7: The shake-off rolls of the high-speed spinning: the vane and the sheath

c) Uses

1. Medical:
 - sponges "Haize Gauze"
 - bandages "Haize bandage"
2. Industrial:
 - industrial cloth "Bemcot"
 - for wiping in a clean room
3. Household:
 - wet tissues, wet wipes
 - facial puffs
4. Other:
 - protective net "Bemnet" used when cultivating lawns.

d) Outline of the Process

The outline of the process is shown in Figure 8. The method of the spinning process is as follows:

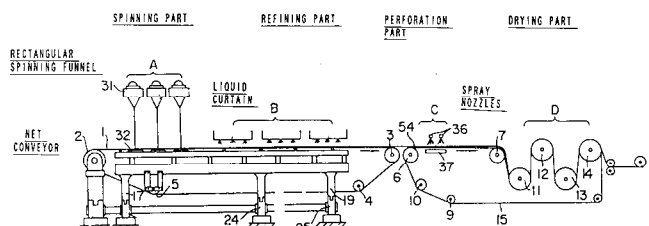


Fig. 8: The manufacturing process of Bemliese

1. Web-forming Technique²

The spinning solution is pumped into the rectangular spinning funnel and extruded through the rectangular spinneret shown in Figures 9 and 10. The filaments are reformed to the uniform web on the net conveyor.

The conveyor which is moving in the machine direction is made to oscillate laterally. Thus the continuous filaments fed onto the conveyor from each of the spinning funnels make some kind of sinusoidal (sin) curves (Fig. 11). All the sinusoidal (sin) curves overlap one filament group after another, as in Figure 11.

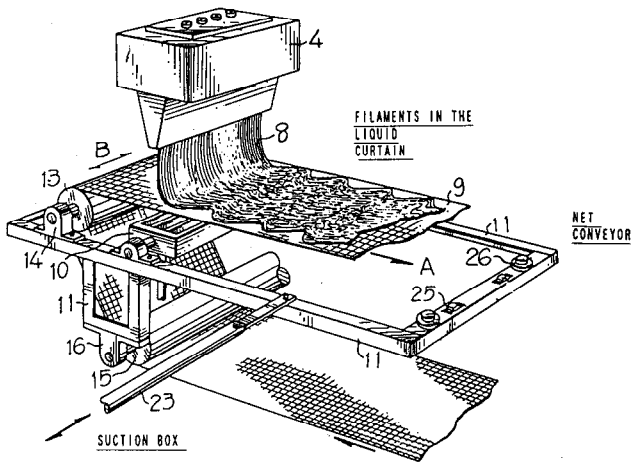


Fig. 9: The spinning part of Bemliese: the spinning part

2. Perforation Technique³

The non-woven web formed by the wet spun continuous filaments of cuprammonium rayon is showered from above with liquid jets, and perforated meshed "Bemliese" can easily be obtained, as in Figure 12. Filaments parts lying on the wires are hydraulically flushed down into the mesh-opening of the wire, shown in Figure 12.

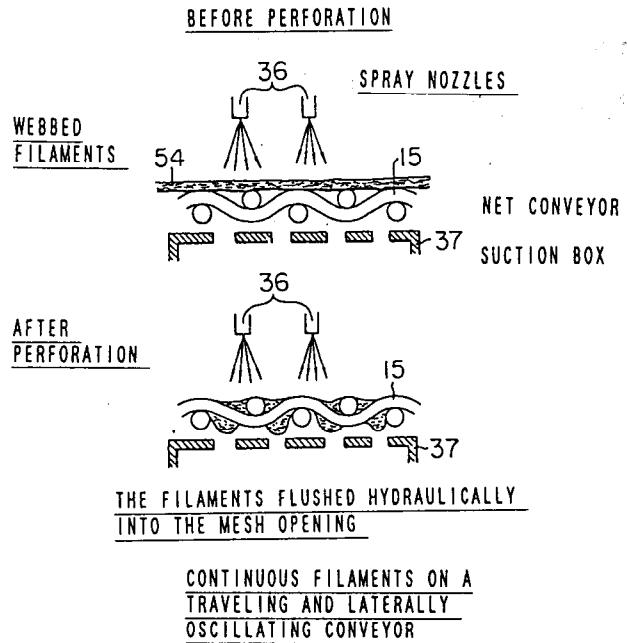


Fig. 12: The perforation part of Bemliese: the perforating part

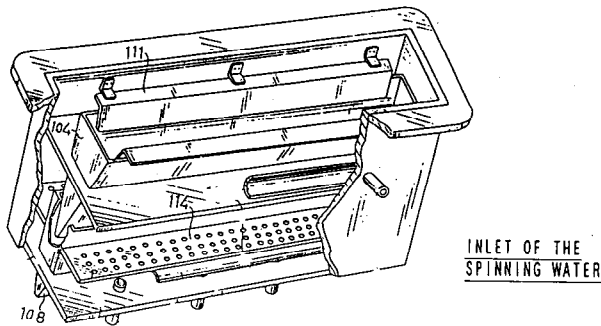


Fig. 10: The spinning part of Bemliese: rectangular spinning funnel

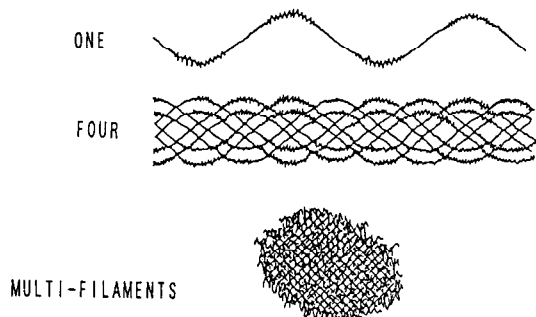


Fig. 11: The perforation part of Bemliese: web structure

5. Conclusion

Over a century has passed since this manufacturing process began, and the special properties and excellence of Bemberg fibre are being reconsidered in the fibre market. The diversification strategy employed in expanding the sphere of uses for hollow-fibre products and Bemliese in the medical fields has met with success. The reformed process which enabled increased productivity has made the Bemberg enterprise stronger.

We hope that the increased creativity of this technique will ensure and sustain the strength of the Bemberg enterprise.

References

- 1) USP 3765818
- 2) USP 3833438
- 3) USP3906130

Discussion

Rebenfeld: What is the copper content of your waste-water?

Kaneko: It is about 0,2 ppm.

Herlinger: A copper content of 0.2 ppm, is a lower percentage than ion-exchanger can make. How can you come to 0.2 ppm, by dilution?

If you have an Ion-exchange system for the rest of the copper, you normally come not down under 1 ppm. When you say 0.2, that means you have to dilute your waste water. Is this real the process-water or the diluted water which you give off from your factory? It's a very important question.

Kaneko: We use the Ion-exchange-resin to remove the copper from the waste water. The content of copper in the waste water is usually stable. 0.2 ppm is a one more stable condition in our plant.

Rebenfeld: A very efficient Ion-exchange system obviously.

Gerstenberg: Wie groß ist ihre Produktionskapazität in Tonnen

pro Monat in Cuprofilament und wieviel davon wird nach West-europa verkauft?

Kaneko: The production weight of cuprafiber is 25.000 t/year.

Rebenfeld: Is much exported to Europe and Northamerica also?

Kaneko: We export it to Russia, China, India and Pakistan. About 30 % of the product is exported.

Turonen: How do you recycle ammonia in the process?

Kaneko: We recycle it by evaporation of the dilute ammonia solution.

Properties and Textile Processing Performance of Cellulose Acetate

Dr. T. F. Friday, Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, N.C., USA

Cellulose Diacetate (Acetate) is the second oldest man made fiber to be commercially manufactured. Introduced in the 1920's, today acetate remains a major fiber in linings, robe wear, and "fashion" end uses.

Cellulose acetate is a non-crystalline (amorphous) polymer which allows atmospheric dyeability in fiber form. The raw material for the polymer, cellulose, lends characteristics to the fiber that are inherent in most of the natural fibers. The process by which the fiber is made, dry spinning, produces a unique cross-section. This cross-section results in a soft, silk-like hand which, when coupled with the natural tendency of cellulosic fibers to regain moisture, provides exceptional comfort characteristics. The cross-section also accounts for the lustrous appearance of acetate fabrics. In addition to the enhancements to the final product, the cross-section is also a key parameter affecting processing performance in high speed air-jet weaving.

Although the tensile properties are significantly lower than other fibers, advancements in acetate fiber technology have allowed textile processing performance to keep pace with the high speeds of the latest equipment. Over the past decade, sizing speeds have increased five fold with continuing improvements in efficiency. Acetate has also continued to meet the demands of high speed knitting and weaving applications. Processing performance on airjet looms, in particular, has been enhanced by "engineering" the fiber to meet the requirements. Improvements in the "air friendliness" of the filament bundle have allowed high weft insertion speeds to be achieved with minimum air usage.

Cellulosediacetat (Acetat) stellt die zweitälteste Synthesefaser dar, die großtechnische Bedeutung erlangt hat. Bereits in den zwanziger Jahren eingeführt, hat Acetat auch heute eine herausragende Position als Futter- und Modestoff.

Celluloseacetat ist ein nichtkristallines (amorphes) Polymer, das in Faserform unter Atmosphärenbedingungen gefärbt werden kann. Cellulose als Ausgangsmaterial für Acetat verleiht der Faser Eigenschaften, wie sie den meisten Naturfasern eigen sind. Im sogenannten Trocken-spinnprozeß wird ein ganz spezieller Faserquerschnitt erzeugt, der den Fasern einen weichen, seidenartigen Griff und zusammen mit der feuchtigkeitsregulierenden Eigenschaft der Cellulose einen außergewöhnlichen Tragekomfort verleiht. Der einzigartige Querschnitt der Faser ist auch für den Glanz von Acetatgeweben verantwortlich und spielt eine Schlüsselrolle für ihre Verwendbarkeit im Hochgeschwindigkeitsluftweben.

Trotz der deutlich geringen Zugbelastbarkeit im Vergleich zu anderen Fasern konnten durch Fortschritte in der Acetatfasertechnologie textile Verarbeitungseigenschaften erzielt werden, die eine Verwendung in modernen Hochgeschwindigkeitsmaschinen zulassen. Während der letzten zehn Jahre haben sich durch fortwährende Effizienzsteigerungen die Schlichteauftragungsraten vervielfacht. Die hohen Anforderungen beim Hochgeschwindigkeitsstricken und -weben werden durch immer weiter verbesserte Acetatfasern erfüllt. Vor allem die Verarbeitungseigenschaften auf Airjet-Webstühlen konnten durch geschickte Optimierung der Faser dem Anforderungsprofil angepaßt werden. Aufgrund der verbesserten Luft-Oberflächen-Wechselwirkung bei den Filamentbündeln konnten hohe Schußeintragungsgeschwindigkeiten bei minimalem Lufteinsatz erreicht werden.

Introduction

Introduced by Celanese in England 1919 and the United States in 1924, cellulose acetate is the second oldest man-made fiber to be commercially manufactured. With its unique combination of luster, hand and drape, and comfort, acetate today remains a major fiber in linings, robe wear and fashion end uses.

In the United States, approximately 80 % of the acetate consumed is used in woven fabrics. Approximately 40 % of this fabric is used in linings, with the balance in home furnishings and apparel. Over the past two years, there has been an resurgence of acetate in high-fashion apparel.

The need for increased productivity and improved fabric quality has led to the rapid replacement of shuttle looms with high-speed air-jet looms in the United States over the last five to seven years. Because of this situation, there have been major developments in equipment and yarn technology to support the weaver. With advances in fiber production technology, acetate has continued to meet the increasing demands for product quality in critical markets, as well as increased performance requirements for processing on state-of-the-art textile equipment.

This paper will review the properties of acetate filament, and discuss its textile processing performance from sizing and weaving or knitting and through dyeing and finishing. Because of the major developments in the weaving area, emphasis will be on equipment and fiber developments in sizing and weaving. These developments will be presented from a United States perspective.

Properties of Cellulose Acetate

Definition - Process Description

Cellulose acetate fiber (acetate) is derived from cellulose, a natural polymer. The naturally occurring cellulose used in the manufacture of cellulose acetate is obtained from wood. In a reaction between cellulose and acetic anhydride, the hydroxyl groups of the cellulose are substituted by acetyl groups to form cellulose acetate polymer. Commercial acetate yarns are approximately 80 % acetylated. Triacetate is similar to acetate, but is usually over 95 % acetylated. The polymer is biodegradable and behaves as an amorphous thermoplastic.

Acetate fiber is made by a dry spinning (solvent extrusion) process utilizing acetone as the solvent. During the drying of the filaments in the spinning process a unique crenulated cross-section is formed (Fig. 1).

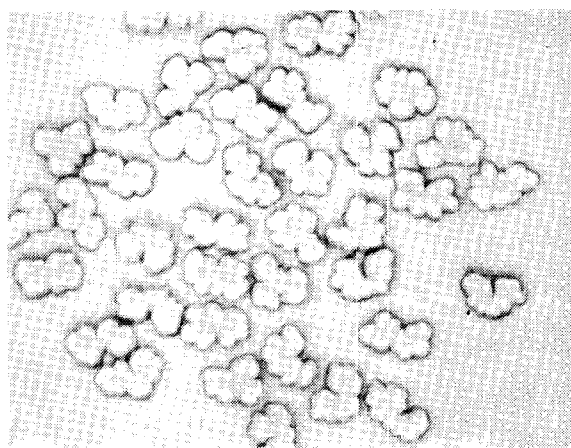


Fig. 1: Typical cross-sections of acetate filaments extruded through round holes

The crenulated cross-section gives acetate a soft, silk-like hand and accounts for the lustrous appearance of acetate fabrics. In addition to enhancing the final product, the cross-section can also be an important factor in downstream processing, e.g. in determining fabric appearance and impacting performance in air-jet weaving.

Physical Properties

A typical stress-strain curve for acetate is shown in Figure 2. With a tenacity in the range of 1.1 cN/dtex, acetate is a relatively low-strength fiber, particularly compared with nylon and polyester. This low strength limits acetate's use in industrial applications; however, it is not a limitation in the traditional lining

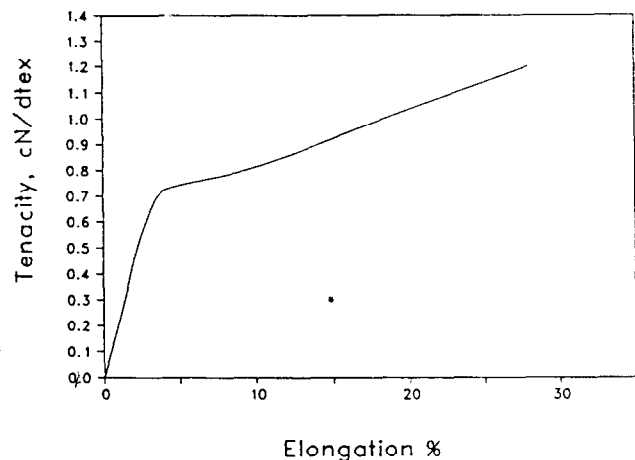


Fig. 2: Typical stress-strain curve for acetate

and apparel applications. In some applications, such as surface finishing of suede and fleece fabrics, it can be a distinct advantage. Acetate's low modulus of elasticity also contributes to the soft hand and drape of acetate fabrics. Table 1 shows some properties characteristic of commercial fibers¹.

Table 1: Characteristic properties of commercial acetate

Property	Value
Tenacity (cN/dtex)	1.1 - 1.2
Elongation at Break (%)	25 - 45
Specific Gravity	1.32
Initial Modulus (cN/dtex)	22 - 31
Boiling-Water Shrinkage (%)	0.5 - 2.0

Because of the amorphous nature of the polymer, acetate has a low residual shrinkage when exposed to hot and/or wet conditions. However, fabric construction and processing conditions can be important factors influencing the shrinkage performance of fabric during laundering or dry cleaning². Acetate cannot be heat-set, which may require garments to be dry cleaned.

Cellulose, the raw material for the polymer, lends characteristics to the fiber that are inherent in most natural fibers. Acetate fibers are hydrophilic with a moisture regain of 6.5 %, similar to bleached cotton.

Acetate is a thermoplastic fiber that softens and sticks in the 190 - 205 °C range and fuses at approximately 260 °C. Its mechanical properties exhibit a moderate change as a function of temperature; however, no significant strength loss occurs at the temperatures normally encountered during storage and use³.

The actinic degradation of acetate, as measured in terms of strength retention after exposure to sunlight, is similar to that of rayon and cotton, but not as high as that of polyester and acrylic fibers. Yarns containing UV inhibitors have been developed for use in draperies and curtains. Lightfastness performance of acetate is determined by the choice of dyestuffs and dyeing procedures. Colored pigments introduced into the fiber can also enhance the sunlight resistance².

Chemical Properties

Acetate is essentially unaffected by dilute solutions of weak acids. Under concentrations normally encountered in laundering, the fiber is very resistant to chlorine bleach. Acetate is not affected by perchloroethylene dry-cleaning solutions.

Exposure to strong alkalis will saponify acetate and convert it to regenerated cellulose or rayon (Fig. 3). To avoid saponification, exposure to solutions with a pH above 9.0 should be avoided⁴.

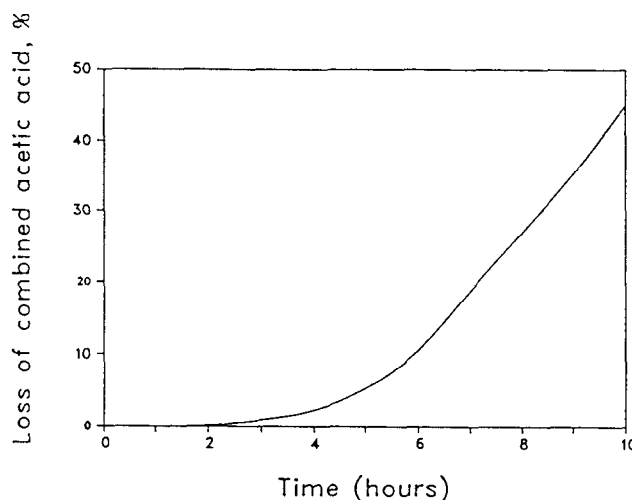


Fig. 3: Saponification rates of cellulose acetate at scouring conditions of PH 9.5 - 9.8 and 95°C

Comfort and Aesthetics

Being a manufactured fiber derived from a natural polymer, cellulose acetate possesses a unique blend of characteristics that can be used to engineer a range of desirable fabric properties: The crenulated fiber cross-section produced in the dry-spinning process produces an inherent bright luster. The cross-section combined with low bending modulus and moisture absorption give excellent drape and "hand". The combination of these attributes gives acetate its silk-like properties.

Garment comfort is becoming more of a consideration to the consumer. Comfort perception studies, using garments lined with both acetate and synthetic fibers, have shown that acetate lined garments are more comfortable than those lined with 100 % synthetic filament fabric⁵.

Textile Processing of Cellulose Acetate Fiber

Acetate yarn properties are fully developed in the extrusion process. Textile processing entails the typical steps of:

- sizing of warp yarns for weaving,
- fabric formation by weaving or knitting, and
- dyeing and finishing to achieve the desired fabric aesthetics and performance.

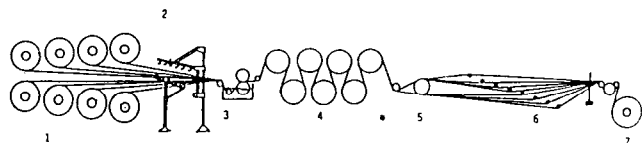
Typical filament deniers used in weaving and knitting and typical end uses are shown in Table 2. Key developments and trends in textile processing will be discussed in the following sections.

Table 2: Typical acetate filament decitex and end uses

	Decitex	Lusters	End Uses
Weaving	8 - 11	Bright & Dull	Linings, Ribbons Medical Tapes, Fashion Apparel
Knitting	6 - 10	Bright & Dull	Sleep Wear, Robes, Intimate Apparel

Slashing - Sizing

In the United States, acetate is sized by the weaving mill on "conventional" sizing equipment consisting of a creel of section (or back) beams feeding into a size box followed by a series of drying cans (Fig. 4).



- 1 - SECTION BEAMS
- 2 - LEASE RODS SUPPORTS
- 3 - SIZE BOX AND QUETSCH ROLLERS
- 4 - DRYING CYLINDERS
- 5 - BUST ROD
- 6 - SEPARATING OR SPLIT RODS
- 7 - SIZED LOOM BEAM

4 Conventional Acetate Slasher

Fig. 4: Conventional Acetate Slasher

There have been significant advances in the sizing of acetate yarn in the United States in the past five years. These have been driven not only by the need for higher productivity in the sizing process (speed and efficiency), but also by performance considerations in weaving and final fabric quality. Key factors in achieving these advances have been:

- improvements in fiber quality,
- new slashing equipment and controls,
- section beam size and quality, and
- liquid sizes.

Slashing speed is primarily determined by slasher drying capacity. As shown in Figure 5, speeds have doubled (from 70 to 140 m/min) in the past five years as the number of drying cans have been increased (from 7 to 13). Faster drying liquid sizes have also had an impact on speed increases. Projections are that speeds greater than 200 meters per minute will be achieved in the near future as the number of drying cans is increased even further (up to 20).

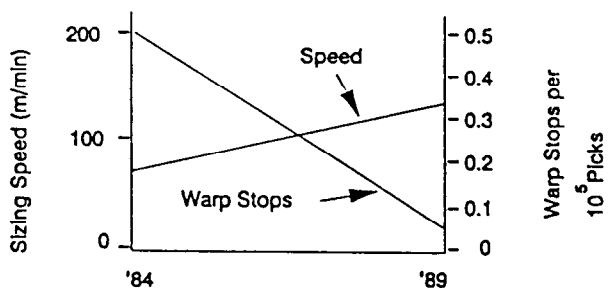


Fig. 5: Trends in sizing speed and warp yarn performance

Despite the increased speeds, the efficiency of slashing, as measured by the number of lost ends, has improved dramatically. The number of broken ends in a typical 6,000-yard beam set has decreased from 30 to 2. Probably the key to higher efficiencies has been "interruption-free" section beams, which are supplied by the fiber producer with no lost ends. The true measure of slashed beam quality is ultimately in the performance of the warp yarns in weaving. As shown in Figure 5, there has also been an order of magnitude improvement in warp yarn related stops (end breaks) in air jet weaving from 0.5 to 0.05 stops/10⁵ picks.

Another significant trend in the acetate wovens area has been the movement from 120 cm to 155 cm fabric produced on air jet looms. To accommodate the wider fabrics, mills have installed 254 cm (from 178 cm) wide can dryers. By reducing the yarn sheet density, wider slashers promote more uniform application and drying of the size and permit the processing of wide-width, high-sley warps.

This change has also made a major contribution to the reduction of end breaks during sizing.

To accommodate the 155 cm fabrics, particularly in the higher sleys, the fiber producer has moved to 183 x 102 cm section beams as a replacement for the standard 137 x 91 cm section beams. Table 3 shows the general guidelines for section beam selection.

Table 3: General guidelines for section beam selection

FABRIC WIDTH (cm)	SLEY	SECTION BEAM WIDTH (cm)
≥155	>120	183
≤127	<190	137
≤127	>190	183

The increasingly stringent demands on uniform fabric appearance, particularly for critical menswear linings, are placing further requirements on the slashing process. The elimination of pattern warp streaks requires that yarn have a uniform tension history prior to slashing. Electronic yarn tensioning has replaced the traditional rope and weights tensioning system during beaming. Electronic tensioning senses the tension on a single beam in the creel to control beaming tension of the remaining beams in the set. This process requires control of beam circumference, both beam-to-beam and within-beam to insure a uniform yarn tension history. Therefore, a standard has been established for a typical set of 8 to 10 183 cm section beams allowing a maximum circumferential deviation of 20 mm for beams within a set.

Stymer S (Styrene maleic anhydride) has been the traditional acetate size. However, with the trend to high-speed air-jet weaving, it is being rapidly replaced by liquid sizes. Liquid sizes currently in use are polyvinyl acetate copolymer and polyacrylic acid⁶. Several advantages were originally cited for the movement to liquid sizes:

1. Elimination of cooking of size
2. Ease of handling and storage
3. Lower cost
4. Less labor intensive
5. Less add-on needed

Beyond these, it was determined that there are significant performance advantages that manifest themselves in decreased weaving stops. This performance improvement is attributed to the fact that liquid size encapsulates the yarn bundle, providing additional protection against broken filaments, whereas dry size tends to penetrate the bundle more and "spotweld" the filaments. This spotwelding means the outer portion of the yarn bundle is protected less, allowing individual filaments to strip back and break.

The low yield point of acetate, particularly under hot-wet conditions, offers an advantage in the sizing process. The yarn can be stretched or permanently elongated and, because of its amorphous nature, has low residual shrinkage. This property offers an economic advantage by allowing the mill to maximize fabric yields. The amount of yarn stretch that can be introduced during sizing is dependent on the residual elongation that must be retained to allow the yarn to be successfully processed into fabric. In the United States, acetate feed yarns typically have

elongations of 26 to 32 % and are routinely stretched 10 to 13 % during sizing. After sizing and weaving, final yarn elongation is in the region of 12 - 18 %.

Single-end sizing of acetate is not done in the United States. While it is generally accepted that single-end sizing will do a better job than conventional sizing, the slight improvements have not justified the capital investment.

Weaving

Approximately 80 % of the acetate used in the United States goes into woven applications. United States weavers have made a dramatic shift from shuttle to air-jet looms over the last five years. Airjet weaving of acetate allows increased productivity through higher speeds and the ability to produce wider (152 cm) fabric. But just as important, the improved quality and appearance achieved with air-jet looms are required to achieve the increasingly stringent market requirements in critical menswear lining fabrics.

Acetate yarns have been successfully engineered to meet the demands of today's high-speed air-jet looms. In the United States acetate is routinely woven at speeds of 550 to 650 picks per minute across 152 cm fabric. This translates to a yarn unwinding speed of 900 1050 meters per minute. Weaving speeds of 700 picks per minute are projected within the next year. Typical woven fabric constructions are shown in Table 4.

Improvements in sized warp yarn quality have been responsible for improvements in overall fabric quality and loom performance; however, the key to achieving the high-speed potential of air-jet weaving is in the performance of the filling yarns. High speeds have been achieved by engineering a filling yarn to achieve an optimal balance between the durability required to survive the stresses associated with insertion rates of 650 to 700 picks per minute, while achieving excellent fabric quality. Good weaving efficiency (few stops) requires air pressure sufficient to ensure consistent pick insertion and avoid incomplete picks or "turnbacks". However, good fabric quality requires air pressure low enough to avoid yarn damage and therefore minimize fabric defects. The performance of filling yarn can be enhanced by widening the loom air-pressure operating window within which filling insertion can be accomplished without damaging the yarn. Typically, this is approached in two ways:

- by applying a coating to the yarn to protect it from high filling insertion air pressures or,
- altering the surface characteristics of the yarn so that filling insertion can be accomplished at lower air pressures.

Although both approaches have been used successfully, in the United States the best balance between loom performance, fabric appearance and cost has been achieved by engineering the yarn to minimize the air pressure requirements. In this development, the key yarn parameters impacting air jet filling yarn performance have been identified as:

1. Yarn bundle configuration
2. Yarn lubricant
3. Yarn surface characteristics

The responses discussed in this section were obtained in trials conducted at the conditions shown in Table 5.

The impact of the yarn bundle configuration is shown in Figure 6. The higher the level of twist, the "tighter" the bundle, and hence the higher the air pressure required to transport the yarn bundle across the loom. The zero-twist case, or air-entangled yarn, because of its more open configuration, requires the least amount of air. The effect of the increased efficiency of coupling between the air and the yarn is referred to as "air friendliness". Also shown in Figure 6 is an unacceptable region at the higher air pressures. In this region the air pressure is too high, distorting the yarn bundle and causing a slub defect. This defect typically occurs near the edge of the fabric on the side opposite the primary jet. At the very low air pressures, there are excessive loom stops due to incomplete pick insertion.

Table 4: Typical woven fabric constructions

Construction (warp ends/cm)	Weave	Warp	Filling
	Type	Yarn (Decitex/Fils)	Yarn (Decitex/Fils)
36 x 22	Taffeta	167/40	167/40
47 x 27	Twill	167/40	167/40
85 x 27	Satin	83/20	167/40
70 x 21	Taffeta	83/20	333/80

Table 5: Loom trial conditions

	Ruti	Nissan
	Model 5001	Model LA30
Warp Yarn (decitex/fils)	167/40	167/40
Filling Yarn (decitex/fils)	167/40	167/40
Loom Speed (picks/min)	600	525
Fabric Width (cm)	155	155
Main Insertion Jet Air Pressure (kg/sq cm)	0.8-1.5	1.8-2.2
Relay Jets		
Air Pressure (kg/sq. cm)	3.5	3.5

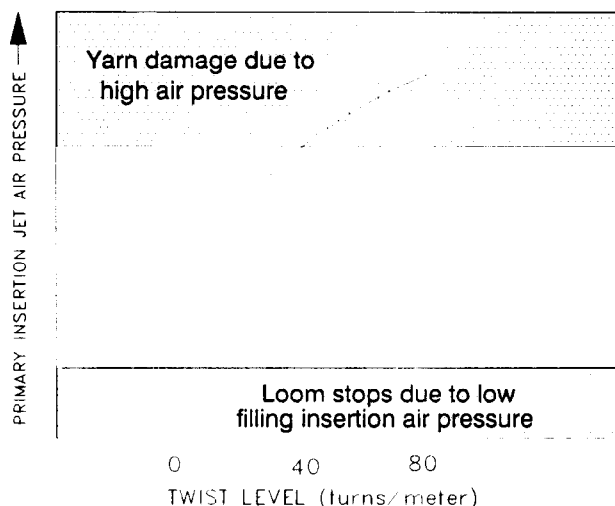


Fig. 6: Relationship between twist level and filling insertion air pressure necessary for optimum weaving performance

Air-entangled zero-twist yarns on large (8 kg) cheese packages are the primary yarns used in filling applications. An additional factor that must be considered with air-entangled yarns is the impact on fabric appearance of "flashes" (highly entangled nodes in the yarn bundle). At high entanglement levels this could become objectional, depending on the criticality of the fabric

end use. However, sufficient air entanglement is required to avoid yarn bundle distortion and hence fabric slubs. The impact of entanglement level on these parameters is shown in Figure 7.

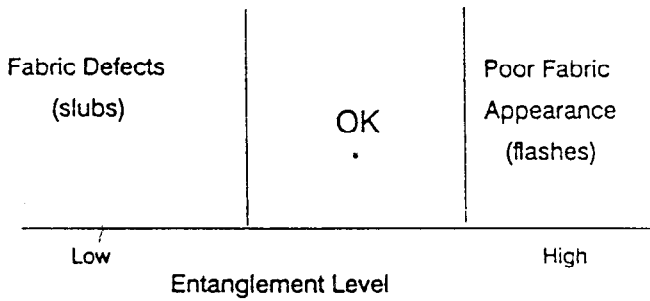


Fig. 7: Relationship between level of filament entanglement and fabric quality.

Yarn lubricant level and type also have a first-order effect on air pressure (Fig. 8). As lubricant level increases, the air pressure required increases. This is true in general for all lubricants investigated. Figure 8 also shows the significant impact different types of lubricants can have on air pressure. Proper lubricant selection is critical to achieving weft yarn performance. The unacceptable region shown at very low lubricant levels occurs where there is insufficient lubricant on the yarn to provide even basic protection.

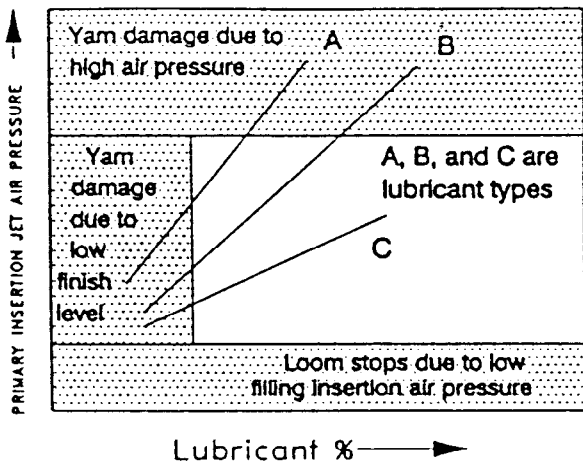


Fig. 8: Relationship between type and level of lubricant and filling insertion air pressure for optimum weaving performance

A further enhancement in "air friendliness" can be achieved through optimization of the fiber cross section. Acetate has a crenulated cross section which gives a naturally high surface area that is air friendly. By altering yarn extrusion conditions, it is possible to enhance the surface-area-to-volume ratio (SA/V) to further increase the air friendliness. Fiber cross-sections illustrating the differences in cross-section that can be engineered into the yarn are shown in Figure 9. The impact of the enhanced cross-section on air pressure is shown in Figure 10.

Development of an air jet filling yarn requires optimization of all the parameters discussed to achieve a balance between loom performance, fabric quality/appearance and air consumption. Figure 11 shows the boundaries that define the operating window for filling yarns. As shown in the figure, it is possible to

increase the size of the acceptable region by changing yarn cross section to increase air friendliness. As previously discussed, finish type can also have a significant effect on widening the operating window.

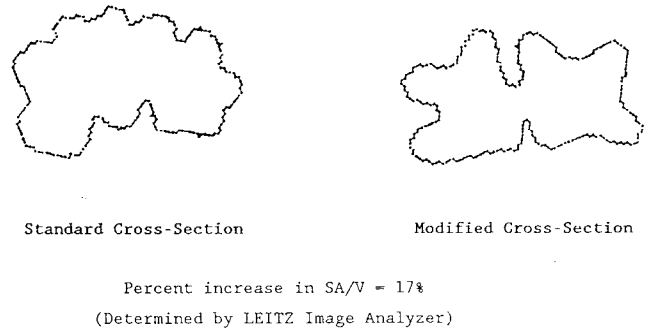


Fig. 9: Modification to fiber cross-section to increase surface area

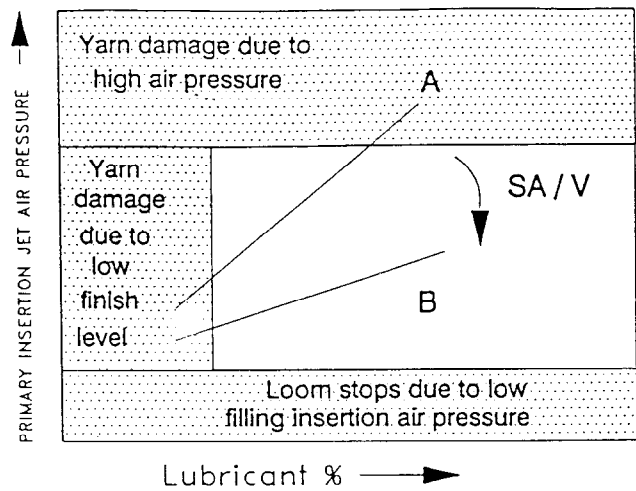


Fig. 10: Relationship between yarn cross-section and filling insertion air pressure for optimum weaving performance

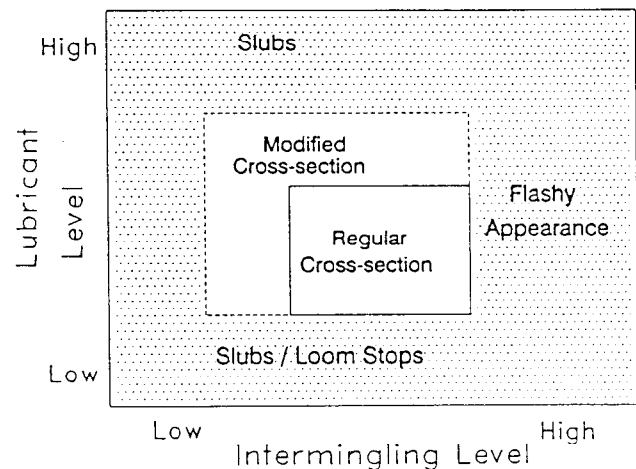


Fig. 11: Operating window for air jet loom filling yarns

In addition to these specific developments, other improvements such as 8 kg zero-twist cheese packages, more uniform application of lubricants, and 183 cm section beams have resulted in a yarn that is ideally suited for today's high-speed air-jet looms. Examples of current performance levels being achieved in air-jet weaving of acetate in the United States are shown in Table 6.

Table 6: Typical air-jet loom weaving performance data

Loom Speeds (picks/min.)	550-650
Warp-Related Loom Stops (stops/10 ⁵ picks)	0.10
Filling-Related Loom Stops (stops/10 ⁵ picks)	0.35
Mechanical/Other Loom Stops (Stops/10 ⁵ picks)	0.30
Loom Efficiency (%)	92-95%
Fabric (Seconds (%))	1.5 - 5.0%

Knitting

Acetate yarns are commonly knit on 28, 32, and 36-gauge machines in a variety of styles with good performance and conversion efficiency. Usually, processing speeds are machine and style dependent. The average speed is circa 1,400 rpm, while some less demanding styles on compound needle machines knit rather efficiently at 2,200 rpm. This level of performance is provided through properties engineered in acetate such as uniformity, air entanglement and designed yarn finishes.

Two separate and merging factors are having an impact on acetate knitting requirements, they are faster knitting machines and more difficult knitting styles. At higher speeds, it is essential that yarns be extremely uniform, especially in elongation. The uniformity and integrity of air entanglement is essential to eliminate stray and loopy filaments that process poorly at high speeds. Newer and improved finishes will be required to accommodate high-speed knitting. The finishes must not only aid bundle coherency but also serve as anti-abradants and have high antistat performance to accommodate higher friction and throughput. To address environmental concerns, the modified finish must be effective at lower application levels and be free of smoke emissions during downstream processing.

Dyeing and Finishing

Although acetate can be considered a regenerated cellulose, its dyeing characteristics cannot be compared with other

regenerated cellulose fiber such as viscose or cuprammonium rayon. Acetate cannot be dyed with direct, vat or fiber-reactive dyes because most of its hydroxyl groups have been acetylated and hence it can no longer react with these dyes.

Acetate's dyeing characteristics are more related to polyester or nylon. Only water-insoluble dyes that are finely dispersed have affinity for acetate. The most suitable disperse dyes for acetate are the low molecular weight "low-energy" dyes.

The dyes used for other cellulosic fibers will dye acetate only after the original hydroxyl groups have been "liberated" by saponification with a strong alkali. It is technically feasible to completely saponify acetate into rayon, but this is not very practical in everyday life.

The temperature used for dyeing acetate is between 60 and 100 °C. Higher temperatures are possible but do not contribute to better dye yield or higher fastness properties. In conjunction with polyester, it is possible to dye acetate at temperatures above the boil without fear of delustering the fiber because acetate fibers, as currently being manufactured, do not deluster at elevated temperatures.

Acetate wovens are dyed on jigs, while warp knits are dyed on beam dyeing machines. Circular knits can be dyed on winches or in jets. Warp knits are often brushed and sheared after dyeing to produce luxurious velours.

Wovens are finished by drying on cans or on stenter frames, often followed by pressure calendaring to improve final fabric aesthetics.

Acknowledgment

The author would like to express his thanks to Q.P. Anderson, J.E. Broadhurst, M.J. Hefferon, F.E. McCain, B.B. Moore, W.M. Reid and J.K. Vandermaas for their help in the preparation of this paper.

References

- 1) Celanese Tech. Bull., CPD-40 (1981)
- 2) Smith, J.E.: Cellulose Acetate Fibers; Hoechst Celanese Report (1988)
- 3) Serad, G.A.: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Vol. 3, 2nd ed., p. 200 - 209 (1985)
- 4) Celanese Tech. Bull., PPS-12 (1981)
- 5) Broadhurst, J.E.: Acetate Comfort Testing; Hoechst Celanese Report (1988)
- 6) Isaacs, M.C.: The History and Development of Acetate Sizes; AATCC Warp Sizing Symposium (1989)

Discussion

Rebenfeld: Let me begin by asking you Dr. Friday a question, that does not really directly relate to your paper.

Has there been any exploration over the possible opportunities for cellulose acetate staple fiber in dry-laid-nonwoven applications taking advantage of its low melting point, of its low softening point and its possible bonding capacity. Has anybody considered that?

Friday: It's a very timely question. We in Hoechst Celanese are not in that business now. It does appear that there is a new opportunity were we can capitalize from the properties of acetate, so we'll say that the development efforts are accordingly being directed along this way.

Development of New Applications of Acetate in Apparel Fashion and Lining

Dr. Carlo Fiori, Novaceta S.p.A., Magenta, Italien

This lecture will deal with the subject of the development of an up-to-date production process for acetate filament yarn to satisfy various requirements such as: novelty, fashion and comfort together with technical matters relating to both products and manufactured articles.

Market demand caused us to seek new synergies in blends and new market niches in various applications. During our development work we managed first of all to solve the technical problems encountered in the production process and then problems relating to yarn processing.

Our next step was to concentrate on dyeing and textile finishing problems. Using a scientific approach we managed to overcome the difficulties encountered in dyeing of yarn blends and obtained quite good dyeing results from which the market is benefitting at present.

In addition, research undertaken by others has supported our own work and led to a general improvement in yarn performance. Mass-dyed acetate is used in a number of applications making it possible to achieve first date colour fastness results which are much coveted and appreciated. The working hypothesis was to consider mass dyed yarn as a raw yarn. This was made possible thanks to:

- extremely high production flexibility (ranging from planning to colour matching, to spinning with qualified and suitable modern production technologies)
- the availability of a broad fabric colour range using a narrow range of basic coloured yarns and dyeing other fibres in the blend thus exploiting the inherent advantages of mass dyed acetate.

In addition, new yarn types were tried out in various applications in an attempt to meet fashion trends and end-user needs. Mass dyed dull and fluorescent yarns, count and colour jasp yarns, slub yarns and finally fine 1 - 1.5 dpf yarns etc.

I will illustrate my talk using tables and overhead charts etc. as well as a number of product samples.

Die Entwicklung eines modernen Herstellungsverfahrens für Azetatfilamentgarne, die den Anforderungen des Textilmarktes nach Neuheit, Mode und Komfort entsprechen, zusammen mit den technischen Daten der Produkte und der daraus hergestellten Artikel, werden erörtert.

Die Marktnachfrage ermöglicht es uns, nach neuen Synergien in den Mischungen und nach neuen Gebieten für die verschiedenen Anwendungen zu suchen. Zunächst mußten die technischen Probleme der Produktion und der Maschineneinstellungen gelöst werden.

Dadurch konnten die Farbe- und Ausrüstungsprobleme betrachtet werden, wobei uns eine wissenschaftliche Studie half, die Schwierigkeiten beim Färben von Fasermischungen zu lösen. Zusätzlich trugen weitere Entwicklungen dazu bei, die Leistungsfähigkeit unserer Garne zu steigern.

Massegefärbte Azetatgarne werden aufgrund ihrer hohen Farbbeständigkeit in vielen Bereichen verwendet. Unsere Ausgangsüberlegung war, das massegefärbte Garn als Rohgarn zu betrachten. Das war möglich durch:

- eine äußerst hohe Produktionsflexibilität (von der Planung zur Farb-anpassung und zum Spinnen mit entsprechenden und modernen Technologien),
- das Vorhandensein einer breiten Farbpalette für die Gewebe durch Verwendung eines begrenzten Bereiches von Grundfarbennustern und Überfärben anderer Fasern der Mischung,

wodurch die Vorteile des massegefärbten Azetatgarnes voll genutzt werden konnten.

Zusätzlich wurden neue Garntypen, wie massegefärbte Garne mit hellem Luster, Garne mit floureszierendem Luster, Jaspé-Effekt-Garne, Garne mit unregelmäßigem Durchmesser, Feintiergarne usw. geschaffen. Zusätzliche Angaben und Tabellen, in denen die entsprechenden Ergebnisse aufgeführt sind, veranschaulichen den Vortrag.

The reasons for the success of this fibre, which has already created its own niche in the market, are to be found in the totality of the chemico-physical and morphological characteristics of

the material, as well as in its ability to evolve in order to keep pace with technological developments in the transformation machinery.

In this report we hope to illustrate:

- how an acetate manufacturer best can exploit the intrinsic merits and technological characteristics of this fibre, while maintaining the flexible production of a unique mix of types, designed to meet the multiple demands of the textile sector and,
- why a thorough understanding of the above-mentioned properties is indispensable to the correct choice of applications for this fibre.

Characteristics of the Fibre and the Manufacturing Process

Acetate spinning is a dry spinning process which guarantees an acceptable level of success, and which does not give rise to any problems of environmental pollution, from the preparation of the spinning dope right through to the spinning process itself.

Acetate preserve several of the significant natural properties of their source material. These properties, and others deriving from the fibre-formation process, are correlated in various ways with some of the fundamental technical characteristics demonstrated by acetate yarns, and they both constitute and explain the outstanding virtues of this fibre and the reasons why it is so widely employed.

The following illustrations demonstrate some of the most important properties of acetate (Tab. 1, Fig. 1, Fig. 2).

Table 1: Physical properties of acetate

CONDITIONED	TENACITY	(cN/dtex)	1,1 - 1,4
CONDITIONED	ELONGATION	(%)	07-1
SPECIFIC	GRAVITY	(g/cm ³)	1,32
MOISTURE	REGAIN CONDIT.	(%)	6,5
MOISTURE	RETENTION	(%)	20-28
MELTING	TEMPERATURE	(°C)	230-260
SOFTENING	TEMPERATURE	(°C)	190-210
FILAMENT CROS - SECTION			ROUNDED POLYLOBATE STRONGLY INDENTED

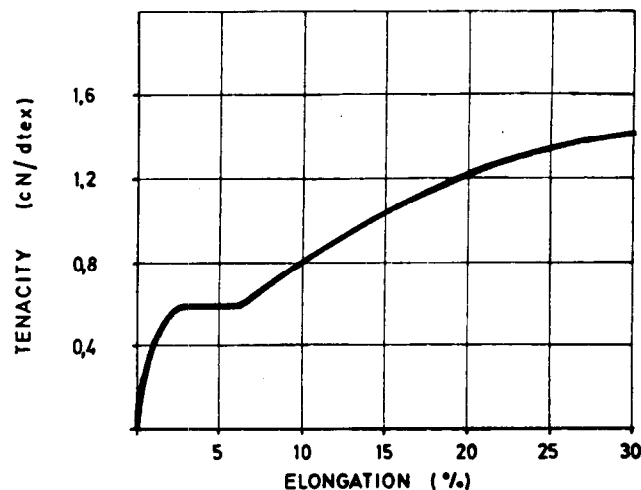


Fig. 1: Stress-strain curve

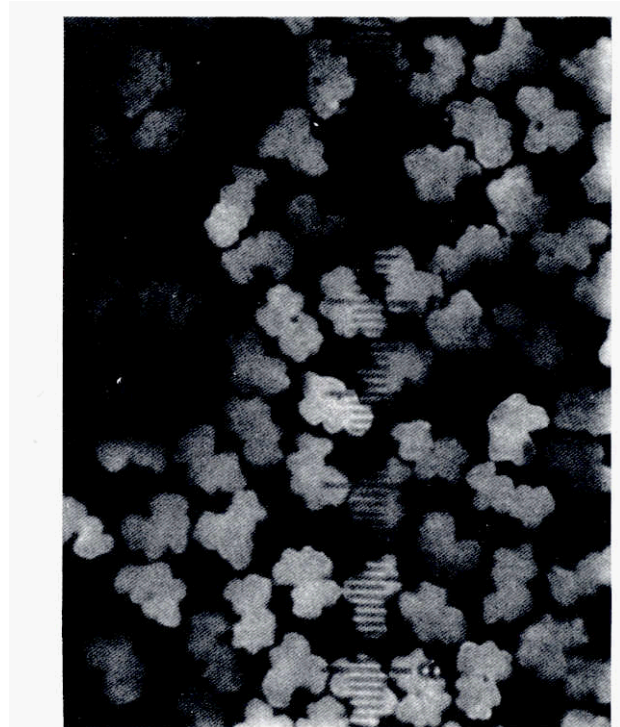
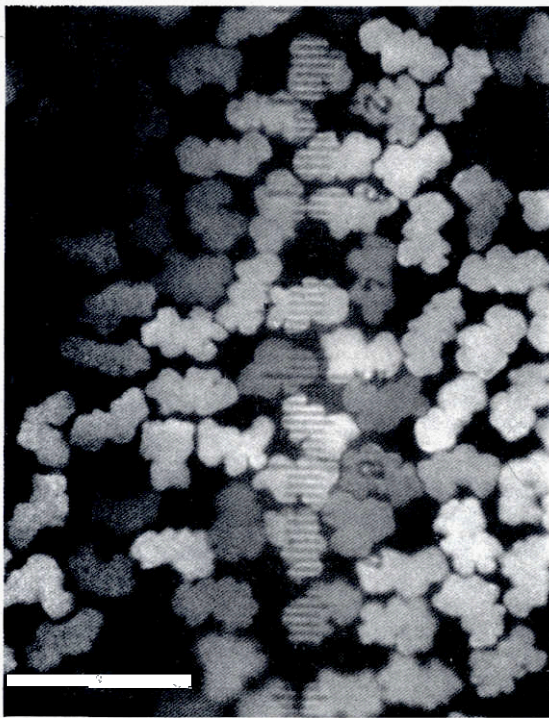


Fig. 2 Photograph of cross-sections of the filament

The main technical properties are as follows

Aesthetic Values

a) Colour and Appearance

The irregularly crenulated cross-section of the filaments confers an appearance of iridescence similar to that of silk, and which looks very natural (in nature nothing is absolutely perfect or equal, each version being created with just enough difference to make it unique and unrepeatable).

These filaments can be altered by modifying the cross-sections, but one result of the filament-forming process which cannot be changed is their variability around the established model. Another characteristic closely allied to the lustre is the extraordinary transparency of the colours, which also increases the resemblance between acetate fabrics and real silks.

Finally, the range of textile dyes available offers almost limitless possibilities for varying colours and shadings.

b) Hand and Draping

The form of the filament cross-section also influences the hand characteristics.

There is, however, some correlation between these characteristics and the mechanical properties of the fibre.

A glance at the stress/strain curve and at the low orientation of acetate, shows that the initial modulus is not high. In other words there is low initial rigidity, giving a *soft*, pliable fibre, yielding to the touch, and it is this that confers the valuable properties typical of acetate.

The Comfort Factor

The behaviour of a fabric in response to perspiration is closely correlated to its ability to absorb moisture in general, and body moisture in particular.

Generally speaking acetate behaves in much the same way as

any natural fibre. This fact, together with the inherent softness of the fibre, guarantees the same level of comfort as that associated with a certain degree of hygroscopic action.

The results were obtained by a number of tests for evaluating thermophysiological comfort level.

The different fabrics tested were suitable for ladies silk-type apparel (fabrics for garments next to the skin such as lingerie, chemises and blouses, dresses) with results for acetate quite similar to natural fibres. As an example following results were obtained on crêpe-de-Chine fabrics for blouses (Fig. 3a).

For acetate-silk blended fabrics a 'good' wear comfort vote was ascribed, very close to the results ascribed to similar pure silk fabrics.

A comfort vote lying between 'satisfactory' and 'sufficient' has been ascribed to fabric manufactured with Situssa (combination yarn of acetate and polyamide).

Comparison have been carried out on fabrics of the same type and very similar composition.

For a better understanding we quote three particular and significant situations that occur in wear comfort.

- Normal wear situation, where there is only insensible sweating. For water vapour transport property, fabrics of the type tested should reach an i_{mt} value of at least 0,25 (Fig. 3b).
- In a situation accompanied by sensible sweating, the moisture regulation index K_d should be at least 0,40 (Fig. 3c).
- In an extreme situation with very heavy sweating, the buffering index K_f of fabrics of the type tested should be at least 0,78 (Fig. 3d).

Moisture absorption also gives rise to an antistatic effect, which is another factor normally associated with comfort.

The fact that acetate possesses these properties, associated basically with hygroscopic characteristics, is not altogether unconnected with the permeability of the fibre, in association with the shape and size of the filaments, as well as with the structure of the textile under production and the enhancement of the fabrics.

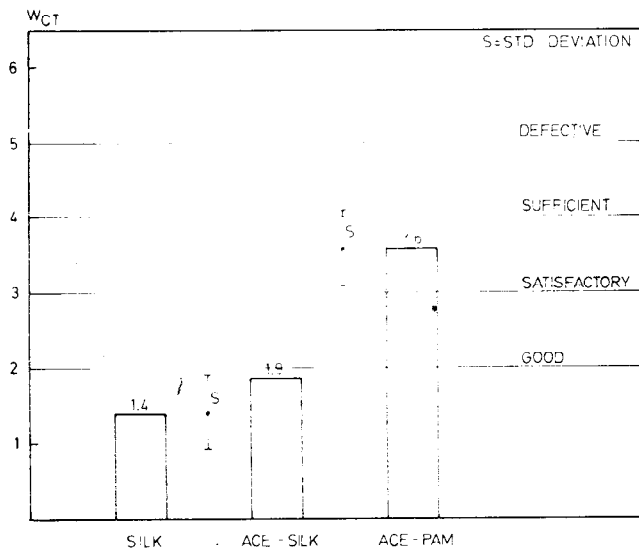


Fig. 3a: Thermophysiological comfort - Wear comfort vote

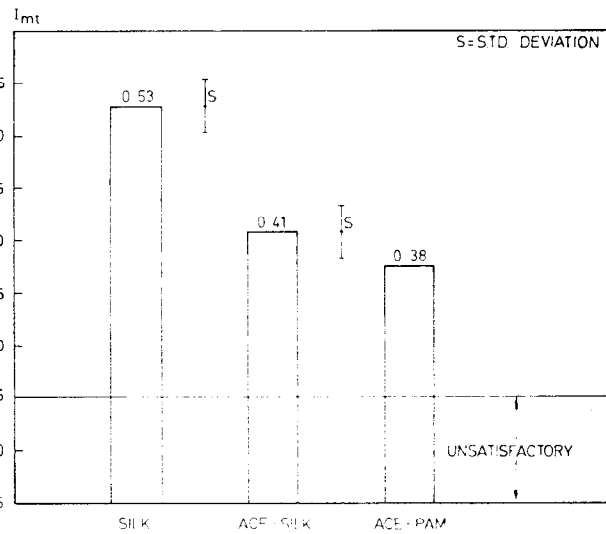


Fig. 3b: Water vapour transport - Permeability index

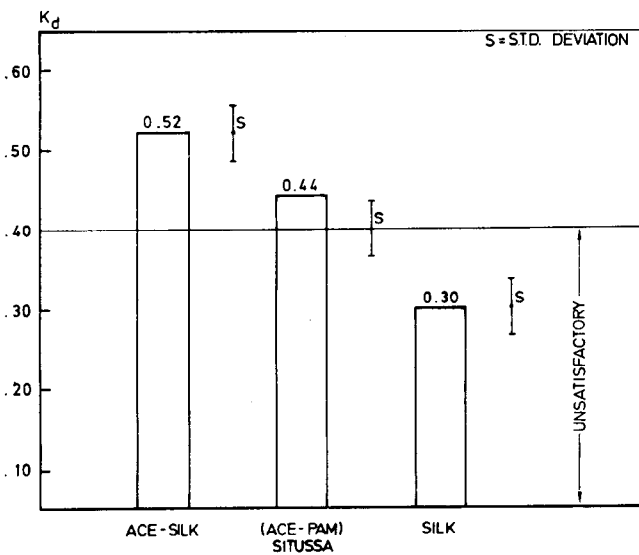


Fig. 3c: Buffering capacity water vapour - Moisture regulation index

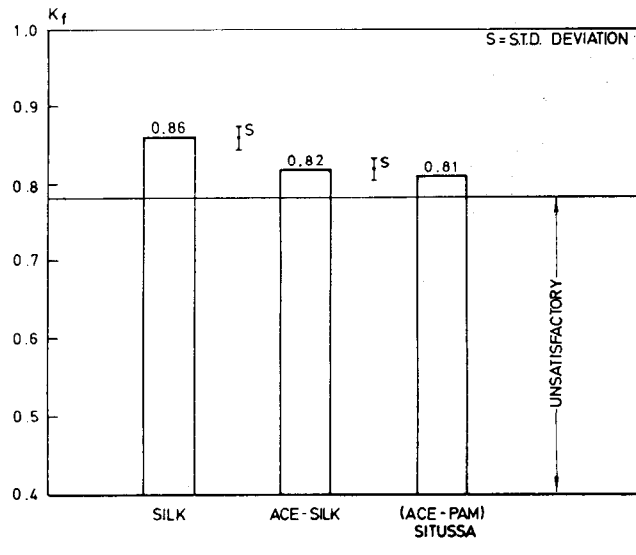


Fig. 3d: Buffering capacity liquid water - Buffering index

Versatility and Technical Properties

a) Dyeing

1. Dyeing of Raw Acetate

Acetate dyeing requires moderate conditions (the work is carried out at atmospheric pressure), and even printing can be performed without encountering unsurmountable difficulties, employing the various methods provided by modern technology. Nowadays colourfastness is adequate for all the uses to which acetate yarn is put. A great deal of effort has been put into the achievement of satisfactory results. Very extensive and thorough studies have been made of acetate fabrics both in pure yarn, and blended with other fibres (we recall acetates blended with silk, cotton, wool, viscose, cupro, polyamide). An equal amount of work has been done on the selection of the most suitable dye-stuffs as on the improvement of techniques. By increasing our knowledge about the dyeing of mixed fabrics we have been able to solve problems associated with their development within the market, thanks to the achievement of satisfactory results with the dyeing process, colouring effects, etc.

2. Mass-Dyed Acetate

Mass-dyed acetate is used in many applications. Acetate fibres lend themselves extremely well to mass-dyeing: it is very easy to homogenise the dye in bulk, due to the dissolution/dispersion of soluble dyes and pigments in the dope, nor is there any risk of the dye forming aggregations, or of the colour altering at any stage of the process, including the spinning phase.

The main specific characteristics of mass-dyeing are the excellent colour-fastness and the guaranteed uniformity of the colour, the "cleanliness" of the process in ecological terms (i.e., the nonpolluting nature of the production process), and the competitiveness of the costs.

Obviously the technique of mass-dyeing does not start and end with a knowledge of how to prepare the basic dye solutions, or how to homogenise them in bulk. It also depends upon the development of techniques for elaborating dye recipes and for spinning, both of which require a high level of scientific and technological ability.

The control system is based on the ability to foretell the colour of the final yarn at dope level, using a technique which reconstructs the reflection spectrum of the yarn from the

transmission spectrum of the dope. This is done by means of a theoretical elaboration of a colour space with an acetate substrate, and subsequent experimental definition of the numerical coefficients of the differential equations that describe them. This makes it possible to sequence the batch, and to allocate a lot number before spinning, with obvious advantages for programming and yarnfeed. Within certain limits this system even makes possible the colour correction of a batch.

The system also forms a basis for the method of instrumental composition of dye-recipes, starting from a spectrophotometric examination of samples, going on to spectrophotometric and technical data on dye-stuffs which are continually updated in the archives, and from the collection of more than 10,000 recipes already stored in the archives.

The system for spinning mass-dyed acetate has been enriched by a technology evolved by Novaceta, in which the quality of the product is closely linked with the flexibility of the production process, and consists of:

- Capillary distribution to the spinning machines through a central exchange system and network of pipes which extends to most of the machines.
- Possibility to change the colours without interrupting the spinning process (rapid change system) in the majority of cases.
- Possibility to spin several colours simultaneously on the same spinning machine.
- Possibility to spin colour-lots of extremely variable proportions: from tens of tons to a few dozen kilograms. In this latter case, there would not be any particular increase in overhead costs, due to the use of specially designed mobile equipment.
- Washing system for cleaning all the equipment used (from the mixers to the storage dumps, the filtration networks and spinning lines). This works independently, and does not interfere with the continuity of the spinning.
- System for recovery of waste, both solid and liquid, designed with the aim of avoiding absolutely any possibility of pollution.

b) Workability

Acetate yarn lends itself to multiple possibilities for treatment during the course of its transformation into a usable fabric. These will provide it with additional characteristics and technical improvements suitable for the end-uses.

Acetate yarn can be twisted on any type of machinery. The compaction process, which employs air intermingling, is also easily performed.

Texturing processes, both the classic false twist and the air process, are all feasible.

In short, acetate yarns can be woven on all types of loom, in both warp and weft, and with a high quantitative and qualitative yield.

Types of Acetate Yarn and their Applications

Our company studies the textile market and has interpreted its present need as being the enhancement of the existing merits of the fibre, by the creation of mixtures to achieve new effects in order to comply with the whims of dress designers and stylists; by creating novelties, greater comfort, and new "looks"; by covering all possible applications, and occupying all vacant spaces; by placing the development of a wide variety of products and the firm's own manufacturing flexibility at the service of a unique mix of yarn types.

Mass-Dyed Acetate Yarns

In recent years, and above all in the Italian market, mixed fabrics of acetate/cupro and acetate/viscose, both of great esthetic and technical merit, have been developed for use as lining material. These linings are already widely employed and, having gained a secure position for acetate in the middle to high levels of the womens-wear sector, they are currently moving into mens-wear.

This promotion of these fabrics has benefitted widely from technical improvements in the fabrics themselves and in the dyeing processes.

The use of mass-dyed acetate for linings has led to a further rise in status for the fabric.

First and foremost, using 100 % acetate, production is predominantly of satins, both flat and jacquard, for high-quality garments, especially furs.

Even with cupro or viscose mixtures, however, mass-dyed acetate is making its mark, because it offers the possibility of creating new articles. In this case, the working hypothesis is that mass-dyed yarn can be treated as though it were a raw material. This is made possible by suitable programming and due to the considerable flexibility achieved in the production process.

The superior uniformity of the colours and the excellent colourfastness obtained at competitive costs are the essential elements of these linings. Another fundamental aspect is that it is possible to obtain a wide range of shades with an extremely limited number of basic colours for acetate. In this context, a colour chart has been drawn up for linings, offering several dozens of colours.

On the subject of colour-fastness, which is of primary importance, Table 2 illustrates the results obtained. The comparison is between values found with acetate/cupro-viscose linings, 100 % raw (A), and with linings of the same composition, but with the acetate mass-dyed (B).

The data refer to those colours which give the greatest difficulty in achieving an adequate level of colour-fastness.

Table 2: Colour fastness of linings in acetate/viscose or acetate/cupro

	A		B	
	FADING	STAINING	FADING	STAINING
DRY CLEANING	4	4	4/5	4/5
ACID PERSPIRATION	4	3/4-4	4-4/5	5
ALKALINE PERSPIRATION	4	3/4-4	4-4/5	5
DRY RUBBING		3/4		4/5
WET RUBBING		3-3/4		4
FUMES	3-4		5	

Let us abandon the subject of linings, but stay with mass-dyeing, which is one of the most interesting developments in the field of acetates.

The applied philosophy and production technology of mass-dyeing have made possible a wide variety of types and uses. Many applications have undergone considerable development because of the availability of mass-dyed acetate yarn, and this has, in turn, stimulated the creation of new types and an extension of the range of yarn counts.

Besides the mass-dyed product with bright lustre finish, we must also remember the soft-tone mass-dye speciality, in which the colouring effects of the yarn resemble those of spun yarns.

These fabrics have found an enormous variety of applications in the field of home furnishings, with jacquard fabrics and velvets for blankets, bed-spreads, cushions, furniture and armchair covers, carpets and tapestries. Occasionally in its pure form, but more frequently blended with other fibres (cotton, viscose or polyester). In these blends, the function of the acetate is to enhance the fabrics, and to give them more "effect".

Apart from these domestic applications, we also find the splendid effects of the jacquard patterns created with mass-dyed acetate, either plasticated or not, for use in leather goods,

shoes, and various morocco leather articles. Thus chenilles, tapes, and braids give softening effects and variations in colour to plushes, ribbons, and other various trimming articles and passementeries.

In order to keep pace with fashion tendencies and the demand for new types of mass-dyed acetates, the sector has developed yarns with a fluorescent lustre, pulsed yarn counts with irregular and random variations, and finally jaspé yarns (two-colour yarns), to create mottled (jaspé) effects.

The applications range from silken garments, in blend predominantly with silk, to creations in novelty yarns, in which, blended with cotton, wool, viscose, acrylic, polyester, acetate can be used to great effect in apparel weaving and knitwear.

Combination Yarns

The versatility of acetate is best exploited in combination yarns. These pairings create rather interesting synergies between the component yarns, and they have been studied with a view to maximising the desired effects.

For each combination yarn, the first step is to solve the technical problems of coupling and production, followed by any problems associated with the manufacturing process, and finally, those connected with dyeing and fabric enhancement.

The first of such combinations to be achieved was acetate/polyamide. The motivation for research into this combination was a demand for the development of an acetate-based yarn suitable for use in the garment industry, which would combine the aesthetic characteristics and the comfort of acetate with the mechanical-elastic properties of polyamide.

This combination was developed into a series of fabrics, all employed to create silk-type, casual and sports-wear garments. At the same time a range of yarns was created, for use in warp and weft, with varying levels of twist right up to crêpe, in bright lustre or matt. Techniques were developed which fully cover the fabric requirements of the garment industry, from pongee silk through crêpe-de-Chine to georgette.

Taken as a group these combination yarns represent an incontestable presence in the textile sector, and not only in Italy, where they have already been available for several years.

A subsequent combination has been developed, and is being experimented upon in the textile industry: this is the coupling of acetate and silk.

The stimulus to create Silseta is to be found in the need to find an alternative for the loom-woven acetate/silk blend. (If the mixture is created at the level of the yarn itself, a more truly silken appearance is achieved, as well as less unevenness between warp and weft.) In addition, combination in the yarn itself obviously permits an extension of possible applications into many sectors, and for widely differing final uses.

Also with Silseta the user can choose from a wide range of types for a variety of applications. These range from weaving for garment and tie-making to circular knitwear for clothing and knitted fabrics for underwear (lingerie).

One extremely interesting possibility is the creation of fabrics in Silseta with excellent colour-fastness, by using mass-dyed acetate in the combination.

This additional property makes these silk-like fabrics unique in the production of textiles for the garment industry and for underwear, a sector in which colour-fastness is very highly appreciated. Table 3 illustrates the colour fastness achieved with knitted fabric for lingerie black dyed.

Multiple Filament Yarns

In order to increase the silk-like characteristics, acetate yarns with fine filaments have been created.

Table 3: Colour fastness of fabrics for underwear

	FADING	STAINING
DRY CLEANING	4	5
ACID PERSPIRATION	4/5	5
ALKALINE PERSPIRATION	4/5	4/5
WASHING IN WATER AT 40°C	4/5	5
DRY RUBBING		5
WET RUBBING		4/5
FUMES	4/5	

Warps with dpf = 1.5 are currently in production, for use both in weaving and knitting, in the bright lustre and matt versions. The principal applications are for silken garments and lingerie. Warps with a dpf of less than 1 are in an advanced stage of study for industrial development.

References

- 1) Nava, A., Bianchi, D., Pitea, D.: Colours of Dope and Yarn of Spundyed Cellulose Acetate; Colour Research and Application, Vol. 8, 1, p. 23 (1983)

Discussion

Rebenfeld: In your mention of silk-like fabrics we are also speaking of silk-acetate-blend combination yarn.

Fiori: We are speaking about blend silk-acetate made on loom, acetate in warp and crêpe silk in weft. Silseta is a new combination. It is still acetate and silk but it is a combination at level of yarn, with the possibility to use Silseta and silk both in warp and in weft in a more versatile blend.

Rebenfeld: At what stage of processing do you achieve the blending of silk and acetate?

Fiori: The best blend is achieved by blending in a special twisting machine.

Weckmann: Mich würde die preisliche Seite im Vergleich Acetat Viskose interessieren? Ist Acetat teurer als Viskose?

Fiori: The price of acetate is much lower than viscose compared the same deniers in uses. Of course it is not the same for Silseta because the silk is much more expensive.

Rebenfeld: Would you commend on the possible uses of cellulose acetate in nonwoven applications?

Fiori: We never tried this possible application. I tried the use of staple (not in nonwoven but in blend with cotton).

Turunen: What do you think about blends of acetate with polyester?

Fiori: Acetate-polyester-blends are used when you can use mass-dyed acetate and polyester dyed in the yarn or mass-dyed also. The performance of the blend is excellent in fabrics for furnisher and in fabrics for ladies garment.

New Developments for Polynosic Fiber „Tufcel“

T. Nagata, Toyobo Co., Ltd., Osaka, Japan

Tufcel is the trade name of a polynosic staple fiber created by Toyobo. Recently some improvements have been introduced into the manufacturing process, and also some new products have been developed.

Key points of the technology with Tufcel are as follows:

1. Computer controlled system by DDC (direct digital control)
2. Hemicellulose eliminating process with newly developed ion-exchange membrane
3. Pipe line homomixer in the dissolving process
4. Backflush filter as a viscose filter
5. Easy-dyeable polynosic fiber named Maried® and Besemore®
6. Fine denier (0.5 dpf) fiber
7. Absorbent polynosic complex fiber
8. Flame retardant fiber Tufban®

Tufcel ist der Markenname einer von Toyobo entwickelten Polynosic Stapelfaser. Kürzlich wurde der Herstellungsprozess verbessert, und einige neue Produkte sind entwickelt worden.

Folgende Punkte bilden die Basis der Tufcel-Technologie:

1. DDC-Computergesteuertes System (DDC = direct digital control = direkte digitale Steuerung)
2. Verfahren zur Abscheidung von Hemicellulose mit neu entwickelter Ionenaustausch-Membran
3. Homogenisator-Leitung im Auflöseprozess
4. Rückspülungsfilter als Viskosefilter
5. Leicht anfärbare Polynosic-Faser Maried® und Besemore®
6. Fein-Denier (0,5 dpf)-Faser
7. Absorbierende Polynosicfaser
8. Flammhemmende Faser Tufban®

® = Registered trade-mark

1. Introduction

Viscose rayon was discovered in 1891 by *Cross* and *Bevan* in England. It has been improved in many ways and continues to be produced. Polynosic fiber is one of these improvements for viscose rayon. It is a reproduced fiber which has both high tenacity and high elasticity when wet. A high viscosity viscose is produced by dissolving high molecular cellulose in a relatively low alkali, low salt and low temperature solution. Within the bath, the polynosic fiber is produced¹.

This fiber, in comparison with regular viscose rayon fiber, possesses the following characteristics:

- Stabilized size, low stretch and low shrinkage after repeated washings.
- Finer denier fiber produced.
- Silky luster, well dyed (easy-dyeable).
- Lower reduction rate of tenacity in alkaline treatment.
- Resists soiling and ease of cleaning.
- Blends well with other fibers.
- Suitable for industrial applications which require a high tenacity fiber.

Toyobo was the first company in Japan to produce this improved polynosic fiber, and at present is still producing this fiber. These past few years, external foreign influences (see below) coupled

with a strong Japanese Yen has hampered the Japanese textile industry, especially the Japanese viscose rayon manufacturers.

- Air pollution problems.
- High cost of raw materials due to a strong Yen.
- Decreased exports due to a strong Yen.
- Increased marketing demand for natural fibers.
- Worker's „Standard of Living“ increases. Also, the worker's dislike for their old working environments.

To date, all of our production and processes problems have not been resolved^{2,3}. This report describes a few of these problem areas and possible solutions. Comments will be greatly appreciated.

2. Tufcel Technological Development History and Point of View

In the 1970's, following the energy crisis, we tried to develop production technologies to reduce manufacturing costs and to stabilize the product quality. Though the synthetic fiber plant requires 24 hour operation and shift workers, it's desirable for people to work during the day and rest at night.

We have developed a new system, *H-Operation*, which meets those human needs. *H-Operation* was achieved by reducing the troubles in the operation and automatizing and combining the processes. The shift worker is free from physical labor, and now, panel observation becomes the main work for him. This has significantly reduced our production costs while maintaining our production goals. Toyobo's technological developments have served three purposes:

1. Uninhabited automated process.
2. FMS (Flexible Manufacturing System) process.
3. Process correspond to so many brands.

The following is a chronological history of Toyobo's developed technology improvements:

- 1979 Automated xanthation process by process computer.
- 1981 Dissolving process time requirements shortened by the addition of a pipe line homomixer.
- 1982 Practical use of an on-line fiber moisture meter.
- 1984 Automated viscose regulation process by DDC (Direct Digital Control), a large scale process computer (1st stage of our systematizing).
- 1985 Installed a backflush filter which improved viscose filtration.
- 1986 Accomplished uninhabited CS₂ recovery process by DDC, also a large scale process computer (2nd stage of our systematizing).
- 1987 (1) Developed new hemicellulose eliminating process.
(2) Spinning, bleaching and drying process automated using DDC, also a large scale computer (3rd stage of our systematizing).

A brief description of the hemicellulose eliminating process, the backflush filter as a viscose filter, and the computer controlled system follow.

Our total systematization by applying DDC was completed in 1988 at the conclusion of these technology developments. We reduced the manpower requirements

from: 10 persons/shift at 20,000 tons/year
to: 4 persons/shift at 10,000 tons/year.

Additionally, we also have been trying to develop high valuable products in the process of the systematization. A few of those developments are described below. We started to produce commercially those products as follows:

- 1979 Tufcel - fine denier 1.0 d.
- 1982 AC - activated-carbon fiber.
- 1984 Tufban® - flame-retardant fiber.
- 1985 Maried® - easy-dyeable fiber.
- 1987 Besemore® - another, easy-dyeable fiber.
- 1988 Tufcel - super fine denier 0.5 d.

3. Process Development

We produce Tufcel with the aid of FA (Factory Automation) and developed the sensor and unit process.

3.1. Pipe Line Homomixer in the Dissolving Process

In a Simplex Xanthator, cellulosezanteat is dissolved in the diluted alkali solution.

We also uses a viscose grinder to aid in dissolving the cellulosezanteat. To complete the dissolving cycle, only one hour is required with the assistance of on-line pipe line homomixer. Without the homomixer three hours are required. This homomixer uses a sharpened mixer blades which reduces the undissolved cellulosezanteat particle.

The flow of the actual operation is shown in the following diagram (Fig. 1). The dissolving process is continuously performed which allows us to monitor the solution levels in the feed-back tank, storage tank and feed-back to the pump rotation.

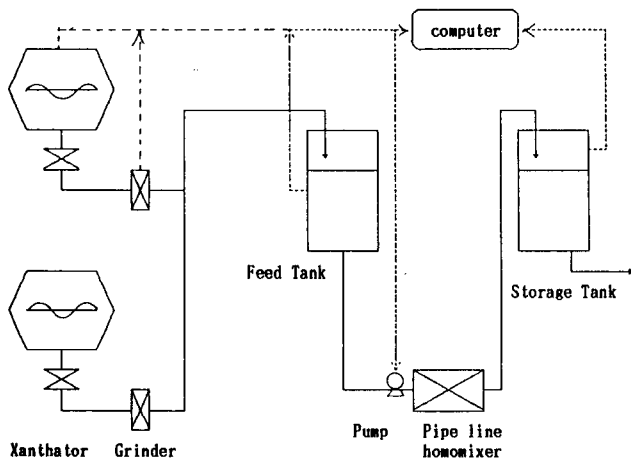


Fig. 1: Dissolving process flow with a pipe line homomixer

3.2. Backflush Filter as a Viscose Filter

Viscose filtration is very important in the viscose production process. If this filtration is not proper, the fiber quality suffers. Furthermore, the difficulty of filtration helps us to identify the quality of the pulp and the properties of viscose for process qualification. A filter press has been used for viscose filtration. Materials used as a filter are *nylon nonwoven fabric, cotton flannel or cotton cloth*. Presently, the improved viscose filtration equipment manufactured by Funda and Sehenk provides continuous filtration. The *nonwoven metal screen* manufactured by Brainzwick Co. and Lenzing AG is a continous backflush filter.

The viscose's purity requirements are different for each product. With the viscose required for finer denier, requiring more filtration. You can find that a 20 μm *nonwoven metal screen* is able to filter (Tab. 1) almost the same amount or more to compare with a filter press which is combined with previous nonwoven material (e.g. cotton flannel and cotton cloth). With the new *nonwoven metal screen* case, the filtration has increased fifty-fold. Thus, the filter's size has been decreased to one-fiftieth the former filter press.

3.3. Hemicellulose Eliminating Process

Caustic soda is used for *mercerization* of the pulp. The optimum condition for the marcel reaction is for the cellulose to acquire a high state of swelling. Upon attaining this desired condition,

Table 1: Comparison of performance between a backflush filter and filter press

Filter	Filtration amount (l/m ² hr)	Particle number (pcs/cc)						
		3-10μ	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	Over 60μ
No filtration	—	5,500	260	60	15	5	4	21
Filter press Nonwoven fabric Cotton flannel Cotton cloth	30	1,560	40	0	0	0	0	0
Backflush filter	40 μ Nonwoven metal screen	1,500	1,430	30	1	0	0	0
	20 μ Nonwoven metal screen	1,500	950	10	0	0	0	0

Note: This chart reflects data measured by the "Coulter Counter".

the hemicellulose dissolving point occurs at a high level. Normally, caustic soda cannot be reused due to the high concentration of hemicellulose. Through dialyzing, we are able to separate the soda from the hemicellulose, thus allowing the recovery and reuse of the soda.

Water and soda pass through a parchment paper filter (semimembrane type). This parchment paper filter prevents the passing of hemicellulose (Fig. 2).

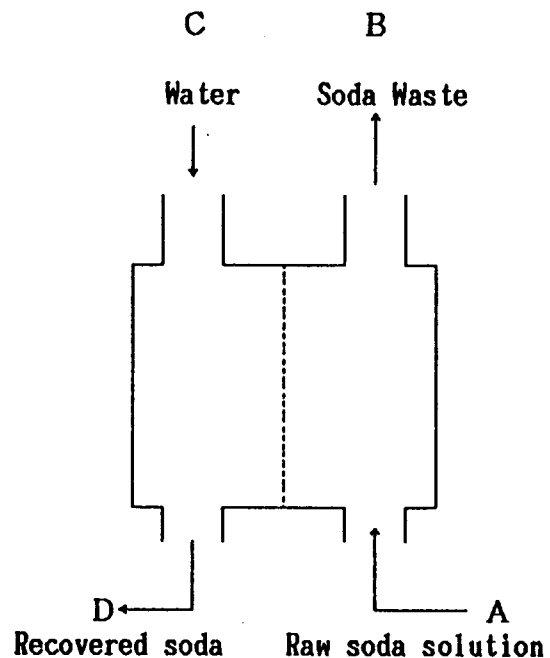


Fig. 2: The principle of dialyzing

This allows a free fiber flow from the "B" position to the first stage. The recovered soda being purified and returned to the first stage. Recovery of the soda is an on-going process. The parchment paper filter must be checked for pin holes before use.

Hemicellulose *must not* be allowed to penetrate the filter during dialyzing. When free fiber exists, the life expectancy of parchment paper filter is greatly shortened. Because of this, we make the free fiber sedimentary in the tank and use the supernatant soda. Concerning the parchment paper filter, this filter is changed on a scheduled basis^{4,5}.

We recently developed a new process, shown in the following diagrams, which solved the aforementioned problems (Fig. 3).

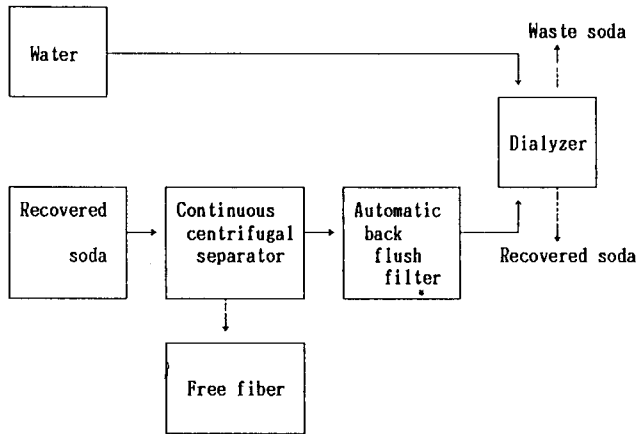


Fig. 3: Hemicellulose eliminating process flow

Soda is withdrawn from the press which now contains the undesired hemicellulose. Free fiber is added to the centrifugal separation equipment which removes the free fiber which is solid. The final step is that the automatic backflushing filter filters the solidified free fiber. The raw soda solution contacts pure water through an ion exchange membrane, a newly developed membrane. The following diagram shows a comparison between the former method, parchment paper filter, and the new process (Tab. 2).

Table 2: Comparison between new and conventional dialyzers

Item		New type	Conventional
Equipment	Medium	Ion exchange membrane	Parchment paper
	Medium area (m ²)	1100	1469
	Treatment amount (m ³ /hr)	0.85	0.85
Performance	NaOH recovery rate (%)	87	82
	Hemicel removal rate (%)	90	40
	Medium cleaning cycle	1 year	7 day
	Medium life	7 year	7 day

3.4. Computer Controlled System by DDC

Presently, the technical innovation movement is very intense and is expected to continue expanding. Technical innovations have greatly influenced the rayon industry. Toyobo has met the challenge and is satisfying the continuing systematizing⁶. The following diagram (Fig. 4) shows our computer controlled *Tulcel* process.

On-line sensors detect the properties in the production process. The sensors provide an output (i.e. data) which in turn controls

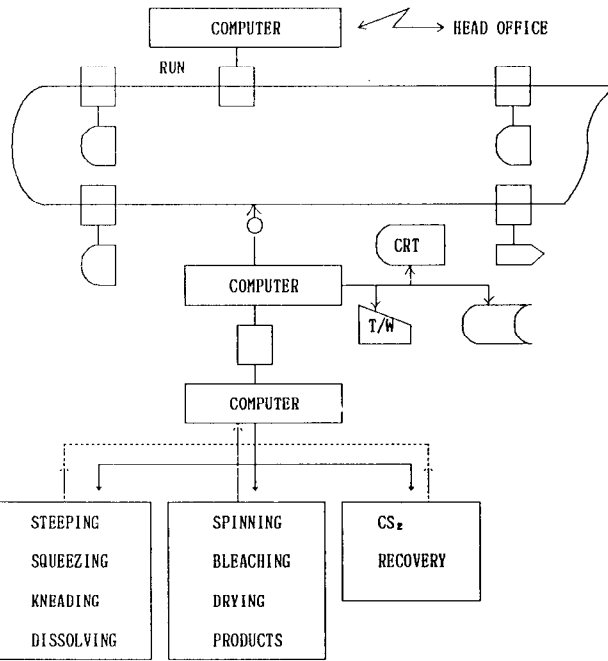


Fig. 4: Computer controlled system flow

the process. These data are also stored in the computers database for later use. System development of the production process determines the number of on-line sensors that are required.

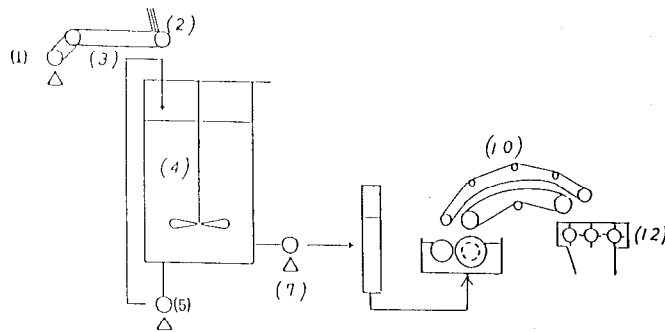


Fig. 5: Slurry process flow with a conventional control

In the past (Fig. 5), pulp (2) was fed to the slurry tank (4) constantly by the automatic feeding scale equipment and continuously reacts with the NaOH solution. Slurry (i.e. alkalinized cellulose) is produced in this process. The feed pump (7) feeds the slurry to the slurry press (11) which produces a sheet. This sheet is converted to powder (12) and continuously fed to the xanthation process. To convert this process to DDC, an on-line sensor must be installed to detect the slurry concentration and slurry flow rate. The computer continuously controls the amount of pulp added automatically to the slurry. The amount of pulp added is the product of the slurry concentration and slurry flow rate.

Figure 6: The slurry concentration meter (8) can be any one of the following: *viscosity tube meter, stir rotation meter or friction rotation method*. These sensors are all commercially available. Furthermore, for the slurry flow meter (6), a *differential pressure flowmeter or electromagnetic flowmeter* can be utilized.

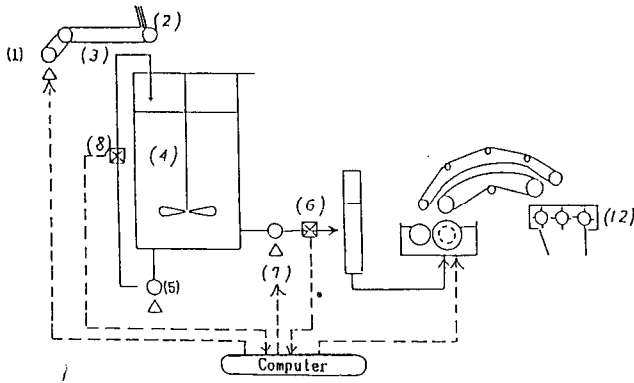


Fig. 6: Slurry process flow with DDC control

The above chart shows the feed back to the VS motor (1) this is controlled by the computer which was previously preset (i.e. fixes the product of the slurry concentration and slurry flow rate). The feed forward to slurry press speed is controlled to avoid fluctuation of both the slurry concentration and flow amount. With the use of DDC, the fluctuation of the slurry concentration was reduced, compared to the past method (i.e. the fluctuation of slurry concentration is decreased to one-third). Remote control can be used to adjust the process conditions. This improvement has greatly reduced the manpower requirements. Additional on-line sensors to monitor the *Tufcel* process are used (e.g. viscosity meter, chemical analyzer, fiber moisture meter and CS-gas leak detector).

4. Product Development

Viscose and fiber quality is improving a lot because of progressing new process development. Of that result, it is getting easy to develop the new products.

4.1. Easy-dyeable Polynosic Fiber Named *Maried*® and *Besemore*®

Compared with rayon staple fiber, *Tufcel* has proven to have a higher tenacity with a lower elongation. We tried to find the method of dye *Tufcel* deeply with these features. We finally found the method. This method follows. Comparing with the usual condition of regular *Tufcel*, the first bath's (spinning bath) conditions aren't changed, but the acid concentration in the second bath (drawing bath) is decreased. Meanwhile the temperature in the third bath (CO₂ deformation bath) is increased sufficiently and in the bath the fibers are relaxed, so that the *Tufcel* can be deeply dyed. In conclusion of that, there is no void in the fiber, and knot tenacity is increased. At present, we produce two types of improved *Tufcel* dyeable fibers: *Maried*® (less than 1.5 den circular cross-section fiber) and *Besemore*® (greater than 3.0 den irregular section fiber)⁸. (Fig. 7 and Tab. 3)

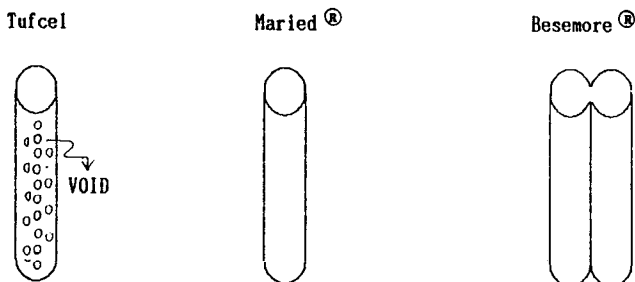


Fig. 7: Fibers's surface of *Tufcel*, *Maried*® and *Besemore*®

Table 3: Properties of *Maried*® and *Besemore*®

Material	Direct dyes absorption (%)	Wet tenacity (g/d)	Wet elongation (%)	Knot tenacity (g/d)	
<i>Maried</i> ®	1.5d×51mm	74	3.5	13.0	2.3
<i>Besemore</i> ®	3.0d×176mm	78	3.0	15.0	2.4
<i>Tufcel</i>	1.5d×51mm	50	3.5	13.0	2.3
Rayon	1.5d×51mm	50	1.5	24.0	1.5

4.2. Fine Denier (0.5 den) Fiber

Cotton's price and quality are superior if the cotton's fiber is fine and long. A *sea-island* cotton fiber, which is expensive, is 0.7 d, with an average length of 32 mm. There are numerous technical difficulties to produce this viscose fiber which is superior to *sea-island* cotton fiber.

Nozzle design is dependent on the viscose composition. Nozzle is designed by the following factors: nozzle draft, shear rate, orifice retention time and orifice pressure drop. In this case, the through-put is quite small with reduced productivity. To increase production, it is necessary to increase the number of orifices. Currently, a nozzle with 0.04 mm glass or metal orifices, smallest available, is currently fabricated in Japan. At present, the finest fiber produced is 0.5 den.

Earlier in this report, we explained that the viscose filtration, in the past, contained large amounts of 'GEL'. Through experience, GEL must be filtered below 15 μm. If this is not accomplished, orifice blockage will occur (Tab. 4).

Table 4: Properties of 0.5 d *Tufcel*

Material	Denier	Wet tenacity (g/d)	Wet elongation (%)	Knot tenacity (g/d)	Degree of polymerization	
<i>Tufcel</i>	0.5d×32mm	0.5	3.5	11.0	2.3	500
<i>Tufcel</i>	1.5d×51mm	1.5	3.5	13.0	2.4	500
Rayon	1.5d×51mm	1.5	1.5	24.0	1.5	300

Note: Polynosic standard surpassed

4.3. Flame-Retardant Fiber *Tufban*®

Currently, we produce five different flame retardant materials (Tab. 5).

Table 5: Toyobo's flame retardant fibers

Classification	Material	Commercial product name
Modified fibers	Polynosic fiber	<i>Tufban</i> ®
	Polyester fiber	<i>Heim</i> ®
	Acrylic fiber	Type W
Modified fibers by after processing	Cotton wool	<i>Taifer</i> ®, <i>Proban</i> ®, <i>Woobel</i> ®

A flame-retardant compound whose main component is phosphor, is kneaded in the viscose, and then *Tufban*[®] is produced from the nozzle by the wet-spinning method (Fig. 8).

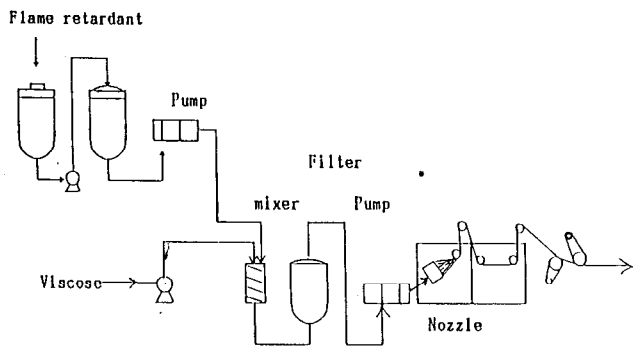


Fig. 8: *Tufban*[®] production process flow

This fiber's characteristics are parallel to those of polynosic fiber with the addition of one more (i.e. flame retardation). This flame-retardant fiber *carbonizes*, when fire is introduced. This unique feature does not allow the creation of poisonous hydrogen cyanide gas, chlorine gas or allow the melting of the fabric. As a result, our customers need not be concerned about fire and burning (Tab. 6).

Table 6: LOI (limited oxygen index) of *Tufban*[®] and other fibers

Material	LOI (%)
<i>Tufban</i>	30 ~ 32
Cotton, Rayon, and Polynosic	18 ~ 20
Polyester	20 ~ 22
Acrylic	19 ~ 20
Nylon	20 ~ 22

Flame retardant material measurements are frequently compared against the LOI. More than 26 % of the LOI lists flame retardant material which makes this extremely practical to produce. *Tufban*[®] 's LOI is 30 - 32 %. Lastly, normal washing and dry cleaning does not affect this important flame-retardant characteristics^{9,10} (Tab. 7).

Table 7: Properties of *Tufban*[®]

Material	Direct dyes, s absorption (%)	Wet tenacity (g/d)	Wet elongation (%)	Knot tenacity (g/d)	Phosphorus content (%)
<i>Tufban</i> 1.5d×51mm	50	2.7	15.0	2.0	2.4
<i>Tufcel</i> 1.5d×51mm	50	3.5	13.0	2.4	0
Rayon 1.5d×51mm	50	1.5	24.0	1.5	0

5. Conclusion

We mentioned the development of *Tufcel* production technology so far. By the way, in Japan, the *Tufcel* has competition with other materials. So that the *Tufcel* survives, we have to develop an improved process or product all the time. The example which we control the process by computer is described already in this report. This system is the part of FA which is LAN (Local Area Network) to manage purchase, personal affairs, stocks, product costs and so on.

We are now trying to develop CIM (computer integrated manufacturing) in the next step¹¹. CIM is the system that will systematize the functions of development, production and sale by database, network and application of information. For instance, by the CIM the reduction of delivery time, the decrease of stocks, the reduction of transportation fee and so on are expected. Also by that, like a family, customer and vendor are linked and they can recognize the qualities of products and the stocks in real time each other. We believe that if we maintain this development spirit, the *Tufcel* survives eternally.

References

- 1) Japan Kagaku Sen-i Kyokai; ECAFE Seminar ITEM No 6
- 2) Isobe, A.; Sen-i Gakkaishi, Vol 40, No 8
- 3) Japan Kagaku Sen-i Kyokai; No 402
- 4) Serkou, A.A.; Khim. Volokna, 25, No 2, 38-40 (1983)
- 5) Dahl, B; USP 4270914 (Borregaard Ltd)
- 6) Kordzakhhiya, O.V.; Chem. Abstracts, 96, No 14 1982)
- 7) Nomura, Z.; JPS 63-159514 (Toyobo Ltd)
- 8) Sone, T.; Sen-i Gakkaishi, 36, No 7 (1980)
- 9) Kino, Z.; Sen-i Kagaku, 28, 10 (1986)
- 10) Andou, Z.; Kakou Gijitu, 21, 12 (1986)
- 11) IBM (Japan) Catalog CIM

Inserentenverzeichnis

	Seite
Austria Faserwerke Ges.m.ß.H. A-4860 Lenzing	77
Borkenstein AG A-8292 Neudau/Stmk.	56
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT A-4860 Lenzing	
1. Inserat: Lenzing Modal	29
2. Inserat: P 84	35
3. Inserat: FR	94
W. HÖHNEL KG Korrosionsschutz A-4021 Linz, Pf. 202	72
SULZER RÜTI CH-8630 Rütli, Zürich	63

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, sowie auch Firmen, die die „Lenzinger Berichte“ beziehen.

DIE REDAKTION

28. Internationale Chemiefaser-Tagung

International Man-Made Fibres Congress

Dornbirn/Austria

20. — 22. September 1989

PLENARVORTRÄGE PLENARY LECTURES

Eröffnung / Opening

Präsident Assessor R. Schlie

Grüßbotschaften / Welcoming addresses

Dr. K.-H. Narjes, Vizepräsident i.R. der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Brüssel (B)

Fragen der europäischen Integration
Topics on the European Integration

Prof. Dr. H. Muhs, Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung, Hamburg/Großhansdorf (D)

Die Leistungssteigerung schnell wachsender Baumarten durch Züchtung und ihre Holzeigenschaften
The Increase of Yield of Fast Growing Trees by Breeding and Their Wood Properties

em. o. Prof. Dr.-Ing. G. Menges, früherer Leiter des Instituts für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, Aachen (D)

Faserverbundwerkstoffe mit Kunststoff-Matrix - Stand und Aussichten
Fibre-Reinforced Composites - State of the Art and Prospects

ZELLULOSISCHE CHEMIEFASERN - HEUTE UND IN ZUKUNFT CELLULOSIC MAN-MADE FIBRES - TODAY AND TOMORROW

B.P. Thomas, Sappi Saiccor (Pty) Ltd., Umkomaas (SA)

Entwicklung verbesserter Eukalyptusbäume für die Produktion von Faserzellstoff
The Development of Improved Eucalyptus Trees for the Production of Dissolving Pulp

Prof. Dr. D. Schliephake, Bad Honnef (D)

Umweltschonende Aufschlußverfahren von pflanzlichem Material zur Gewinnung von Faser-Zellstoffen
Environmentally Friendly Pulping Processes of Plant Material for the Manufacture of Fibre-Grade Pulps

Prof. Dr. H. Schleicher, Dr. J. Kunze, Dr. H. Lang, Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow-Seehof (DDR)
Charakterisierung und Beeinflussung der Reaktivität von Chemiezellstoffen
Characterizing and Influencing the Reactivity of Dissolving Pulps

Dr. H. Sixta, Lenzing AG, Lenzing (A)

Abwasserbehandlung und -vermeidung bei der Produktion von Faserzellstoff
Waste Water Treatment and Avoidance at a Dissolving Pulp Production

Dr. U. Stöcker, Akzo Unternehmensbereich Fasern und Polymere, Wuppertal (D)

Abwasserreinigung in der Viskose-Industrie
Waste Water Purification in the Viscose Industry

Dr. Ch. Boxan, Lenzing AG, Lenzing (A)

Stand der Abluftreinigung in der Viskose-Industrie
The Status quo of Air Purification in the Viscose Industry

Dipl.-Ing. S. Ebner, Ebner & Co. KG, Eiterfeld (D)

Moderne Konzepte zur Energieeinsparung bei der Viskosefaserproduktion
Modern Conceptions for Energy Saving in the Viscose Fibre Production

Prof. Dr. H. Herlinger, Dr. P. Grynaeus, Dr. W. Koch, Dr. P. Hirt, Dr. M. Hengstberger, Dr. S. Rembold, Dr. K.-H. Gunzel, Institut für Chemiefasern, Denkendorf (D)

Chemische Voraussetzungen für die Lösung von Zellulose in unkonventionellen Lösungsmitteln
Chemical Preconditions for Dissolving Cellulose in Non-Conventional Solvents

A. Jones, Courtaulds Fibres Tencel, Coventry (GB)

Mittels Lösungsmittel ersponnene Faser - ein neues Mitglied der Familie zellulosischer Fasern
Solvent-Spun Fibre - a New Member of the Cellulose Fibre Family

Y. Kaneko, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Nobeoka (J)

Eigenschaften und Verwendung von Cuprammonium-Filamentgarnen und -Spinnvliesen
Properties and Applications of Cuprammonium Filaments and Spun-bonded Fabrics

Dr. T.F. Friday, Hoechst Celanese Corp., Charlotte (USA)

Eigenschaften und Verarbeitung von Zelluloseazetat
Properties and Textile Processing Performance of Cellulose Acetate

Dr. C. Fiori, Novaceta S.p.A., Magenta (I)

Entwicklung neuer Anwendungen von Azetatfasern in Oberbekleidung, Mode und Futterstoffen
Development of New Applications of Acetate in Apparel, Fashion and Lining

T. Nagata, Toyobo Co., Ltd., Osaka (J)

Neuentwicklungen bei Polynosic-Fasern - Produktionsverfahren und Endprodukte
New Developments for Polynosic Fibres - Process and Products

A. Cetoli, A. Mariani, Snia Fibre S.p.A., Cesano Maderno (I)

Die neue Generation der Viskose-Filamentgarne - neue Produktionstechnologie und textile Verarbeitung
The New Generation of Viscose Filament Yarns - New Production Technology and Textile Processing

Dipl.-Ing. H. Ninow, Akzo Unternehmensbereich Fasern und Polymere, Wuppertal (D)

Viskose-Filamentgarne - leistungsfähig in Funktion und Mode

Viscose Filament Yarns - Functionality Combined with Fashion Appeal

Dr. D. Mach, Lenzing AG, Lenzing (A)

Erfahrungen mit dem Einsatz von feintitrierten Viskose- und Modalfasern

Experiences with Fine Denier Viscose and Modal Fibres

J. M^a. Laudet, Hilaturas Laudet, S.A., Barcelona (E)

Modal-mischungen in Gestrickten und Geweben - modische und funktionelle Aspekte

Modal Blends in Knitted and Woven Fabrics - Fashion and Functional Aspects

Prof. Dr.-Ing. L. Coll-Tortosa, Dipl.-Ing. F. Galván-Díaz, Universität Politècnica de Catalunya, Terrassa (E)

OE-Hochleistungsspinnen mit zellulosischen Chemiefasern

OE-High Speed Spinning with Cellulosic Man-Made Fibres

Dr.-Ing. P. Artzt, Institut für Textil- u. Verfahrenstechnik, Denkendorf (D)

Verarbeitung von Viskose und Modal in Mischung mit Baumwolle nach dem Air-Jet-Spinnverfahren

Air-Jet-Spinning of Viscose and Modal Blends with Cotton

Ing. H. Pfister, Dr.-Ing. G. Weissenberger, Ing. E. Frick Maschinenfabrik Gebrüder Sulzer AG, Rütli (CH)

Aspekte des Schußeintrages von Viskose- und Modal-Fasergarnen auf Luftdüsenwebmaschinen

Aspects of Weft Insertion on Air-Jet-Weaving Machines of Viscose and Modal Spun Yarns

Dr. P. Nousiainen, Kemira OY Säteri, Valkeakoski, O. Turunen, K. Meinander, L. Mandell, J. Fors, Neste OY, Kullo, L. Pakkala, R. Taurio, Tampere University of Technology, Tampere (SF)

Färberische Eigenschaften und textile Verarbeitung von Viskose, Modal und aus Zellulosecarbamate ersponnenen Fasern

Dyeing Properties and Textile Processing of Viscose, Modal and Cellulosecarbamate-Spun Fibres

A. Schaub, Chem. HTL, Dr. S. Koller, Ciba-Geigy AG, Basel (CH)

Neuere Entwicklungen beim Färben von Zellulosefasern

New Developments in Dyeing of Cellulosic Fibres

O.-Ing. I. Csomortányi, E. Gyurkovics, Budapest, Budapest (H)

Moderne drucktechnische Möglichkeiten für Textilien aus Viskosefasern

Advanced Printing of Fabrics Made of Viscose Fibres

Dipl.-Ing. M. Geubtner, Chemische Fabrik Pfersee, Augsburg (D)

Fortschritte in der Hochveredlung von Viskose- und Modalfaserartikeln

Progresses in High Grade Finish of Fabrics of Viscose and Modal Fibres

Dr. M. Sotton, R. Chatelin, Institut Textile de France - Lyon, Ecully (F)

Erfolgreiche chemische und elektronenstrahlinduzierte Pfropfung auf zellulosischen Chemiefasern zur Erzielung neuer permanenter Eigenschaften

Successful Chemical and Electron-Beam Grafting Treatments on Cellulosic Man-Made Fibres to Get New and Permanent Properties

C.R. Woodings, Courtaulds Research, Coventry (GB)

Der Einfluß der Fasereigenschaften auf das Absorptionsvermögen von Non-Wovens

The Effect of Fibre Properties on the Absorbency of Non-Wovens

GESTALTUNG VON TEXTILIEN - FUNKTION, KOMFORT, ÄSTHETIK DESIGN OF TEXTILES - FUNCTION, COMFORT, AESTHETICS

Prof. Dr. L. Rebenfeld, Textile Research Institute, Princeton (USA)

Der Einfluß der Faserphysik und -chemie auf die Eigenschaften von Textilien

The Role of Fibre Physics and Chemistry in Textile Properties

Dipl.-Ing. H. Peter, Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft, Essen (D)

Anforderungen an moderne Schutzkleidung

Modern Protective Clothing Requirements

Pharm. Chim. en Chef J.F. Gourmay, SCERCAT, St. Cloud (F)

Spezielle Schutzbekleidung für Soldaten gegen aggressive Stoffe oder Bedingungen (Feuer, C-Waffen, Splitter)

Specific Garments for Soldiers' Protection against Aggressive Products or Conditions (Fire, Chemical Warfare, Fragment Penetration)

Ing. A.J. Kossina, Lenzing AG, Lenzing (A)

Schwerentflammbare Textilien aus flammgehemmten Fasern

Flame Retardant Textiles Made of Flame Resistant Fibres

Dr. W. Flügel, Thor Chemie GmbH, Speyer (D)

Permanent flammhemmende Ausrüstung von Baumwoll-, Polyester- und Baumwoll/Polyester-Geweben

Permanent Flame Retardant Finishing of Cotton, Polyester and Cotton/Polyester Textiles

Dr.-Ing. P. Ehrler, Dipl.-Ing. (FH) J. Desmond-Kritschgau, Dipl.-Ing. (FH) C. Elpasidis, Dipl.-Ing. (FH) G. Schmeer-Lioe, Institut für Textil- und Verfahrenstechnik, Denkendorf (D)

Die Barrierefunktion von Reinraumbekleidung

The Barrier Function of Clean Room Garments

Dr. B. Bönigk, Hoechst AG, Augsburg (D)

Funktionelle Regen-, Sport- und Freizeitbekleidung aus feinkapillaren Polyesterfilamentgarnen

Functional Rain-, Sports- and Leisure-Wear Made of Fine Denier Polyester Filament Yarns

Dr. H. Marxmeier, Akzo Unternehmensbereich Fasern und Polymere, Wuppertal (D)

Hydrophile Membran als Funktionsschicht in Witterschutzkleidung

Hydrophilic Membrane as a Functional Layer in All-Weather Clothing

H.A. Ehlert, Dipl.-Ing. W. Kortmann, Dr. J. Röttger, Bayer AG, Leverkusen (D)

Hydro- und Oleophobierung von Textilien

Water- and Oilrepellent Finishing of Textiles

M. Matsui, Kanebo, Ltd., Hofu (J)

Elektrisch leitfähige Fasertypen und ihre Verwendung in antistatischen Produkten

An Electrically Conductive Type of Fibre and Its Application in Antistatic Products

S. Yamada, M. Matsui, Teijin Ltd., Osaka (J)

Neuentwicklung antistatischer Polyestergerne und ihre Verwendung

New Development of Antistatic Polyester Yarns and Their Use

Dr. G. Cazzaro, Snia Fibre S.p.A., Cesano Maderno (I)
Dr. R. Thompson, Sun Refining and Marketing Co (USA)
Die Entwicklung einer neuartigen Komfortfaser
The Development of a Novel Type of Comfort Fibre

Dipl.-Ing. M. Seidel, Hoechst AG, Frankfurt (D)
Komfort-Ausrüstung von Synthefasern
Comfort-Finishing of Synthetic Fibres

Dr. P. Hardt, Chemische Fabrik Stockhausen GmbH,
Krefeld (D)
Chemie und Eigenschaften von Hydrophilie-
Ausrüstungen
Chemistry and Properties of Hydrophilic Finishings

H. Haberstock, Hoechst AG, Augsburg (D)
Maschenware für Sportbekleidung mit optimalen funktionellen und bekleidungsphysiologischen Eigenschaften
Knitwear for Sports Wear with Optimal Functional and Physiological Properties

Dr. G.J. Pontrelli, E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.
Wilmington (USA)
Tragekomfort durch Textilgestaltung
Comfort by Design

Dr. E. Haug, Dipl.-Ing. (FH) H. Hueber, Dr. G. Spilgies,
Ing. K. Heinrich, Dipl.-Ing. U. Pliete, Bayer AG, Dormagen (D),
Ing. R. Klaus, Garnveredlungswerke Goch (D)
Elasthan-Kombinationsgarne - maßgeschneiderte Spezialitäten
Elastane Combination Yarns - Tailor Made Products

Dr. B. Clauß, Dr. U. Einsele, Dr. M. Weiß, Prof. Dr. H. Herlinger,
Institut für Textilchemie, Denkendorf (D)
Elektronenstrahlinduzierte Polymerisationsvorgänge auf Textilien
Electron Beam Induced Grafting on Textiles

T. Sato, Toray Industries, Inc., Okazaki (J)
Polybutylenterephthalatfasern: Garne, Gewebe und Endartikel
Polybutyleneterephthalatfibres: Yarns, Fabrics and End-uses

Dr.-Ing. G. Honorati, Dipl.-Ing. C. Colla, Montefibre S.p.A.,
Milano (I)
Neue Typen seidenartiger Polyester-Filamentgarne: die innovative dritte Generation für seidige Stoffe
New Types of Silklike Polyester Filament Yarns: The Innovative Third Generation for Silky Fabrics

H. Matsukara, Unitika, Ltd., Osaka (J)
Entwicklung seidenähnlicher Polyester-Filamentgarne
Development of Silklike Polyester Filament Yarns

Dr. G. De Martini, Dr. F. Malaguzzi, De Martini S.p.A., Biella (I)
Die Verwendung von Chemiefasern zur Erzeugung neuer optischer und anderer Effekte
Use of Man-Made Fibres in Creating a New Look and Other Effects

Th. Woertler, Hoechst AG, Frankfurt (D)
Chemiefasergewebe mit Wollcharakter
Woollike Man-Made Fibre Fabrics

M. Matsui, Kanebo, Ltd., Hofu (J)
Mikrofaser-Gewebe aus einer radial konjugierten Fasertyp: hochdichte Gewebe für Qualitätskleidung
Microfibre Fabrics Made of a Radial Conjugate Fibre Type: Super High Density Fabrics for High Quality Garments

CHEMIEFASERVERSTÄRKTE KUNSTSTOFFE MAN-MADE FIBRE-REINFORCED COMPOSITES

Dr. H. Blumberg, Akzo Unternehmensbereich Fasern und Polymere, Wuppertal (D)
Stand und Entwicklungstendenzen für Kohlenstoff- und Polymerfasern
Status quo and Trend for Carbon and Polymer Fibres

Dr. P. Heidel, Hoechst AG, Augsburg (D)
Fasern aus aromatischem Polyetherketon - Charakteristik einer neuen Werkstoffklasse
Fibres of Aromatic Polyetherketon - Characteristic of a New Engineering Material

Ir. E. van Gorp, High Performance Fibers BV, Sittard,
Dr. K.F. Scholle, Jr. P. Bruinink, DSM Research, Geleen (NL)
Hochfeste Polyethylenfasern für Verbundwerkstoffe mit verbesserter Schockfestigkeit
High Performance Polyethylene Fibres for Improved Impact Resistance of Composites

Prof. Dr. A. Bunsell, Ecole des Mines de Paris, Evry (F)
Keramische Fasern für Hochtemperatur-Verbundwerkstoffe
Ceramic Fibres for High Temperature Composites

Dr. H.-D. Achtsnit, Dipl.-Ing. S. Kleinselbeck, Dr. F.W. Odenthal, Dipl.-Ing. G. Schuck, Dr. A. Wegerhoff, Akzo Unternehmensbereich Fasern und Polymere, Obernburg (D)
Silica-Garn: eine neue Faser für die Verstärkung von Elektrolaminaten und Bauteilen für die Luft- und Raumfahrt
Silica Yarn: A New Fibre for Reinforcement of Electrical and Thermal Composites

Dr.-Ing. J. Vogelsang, Dr. G. Greening, Dr. R. Neuberg, BASF AG, Ludwigshafen (D)
A. Handermann, BASF, Charlotte (USA)
Hybridgarne aus HThermoplasten und Kohlenstoff-Fasern - ein neues Halbzeug für Hochleistungsverbunde
Hybrid Yarns of HThermoplastics and Carbon Fibres - a New Material Form for Advanced Composites

Dr. A. Newton, University of Manchester, Manchester,
Dr. M.P. Ansell, B. Groome, University of Bath, Bath (GB)
Zelluläre Verbundwerkstoffe aus Harz-impregnierten Geweben
Cellular Composites from Resin-Impregnated Woven Fabrics

Dipl.-Ing. G. Becker, Prof. Dr.-Ing. B. Wulfhorst, Dipl.-Ing. A. Büsgen, Dipl.-Ing. P. Hans, RWTH Aachen, Aachen (D)
Einsatz von textilen Flächengebilden für Faserverbundwerkstoffe
Use of Textile Fabrics for Composites

Dr. R. Schwan, Mehler Vario System GmbH, Fulda (D)
Neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der Sandwich-Leichtbaustoffe unter Verwendung hochtemperaturbeständiger Fasern aus heterozyklischen Polymeren für Luft-, Raumfahrt- und Maschinentechnik
Latest Developments in Sandwich Light-Weight Composites Using High-Temperature Resistant Fibres of Heterocyclic Polymers for Aviation, Astronautics and Mechanical Engineering

Dr.-Ing. F. Gehring, Lindauer Dornier GmbH, Lindau (D)
Kohlenstoff-Faser-Verbundwerkstoffe zur Leistungssteigerung von Webmaschinen
Carbon Fibre Composites for Increased Performance of Weaving Machines

Dipl.-Ing. R. Veldhuijzen van Zanten, Akzo Research Laboratories, Arnhem (NL)
Entwurfskriterien für Aramidfasern in Langzeitstrukturen
Aramid Fibres as a Construction Material in Semi-permanent Structures

Prof. Dr. M. Rätzsch, Akademie der Wissenschaften der DDR, Dresden (DDR)

Grenzfläche und Grenzschicht in Faser-Polymer-Verbunden
Interface and Interlayer in Fibre-Polymer Composites

Dr. G. Nemoz, Institut Textile de France - Lyon, Ecully (F)
B. Chabert, Université Claude Bernard, Villeurbanne (F)

Faser-Matrix-Verträglichkeit in Verbundwerkstoffen aus thermoplastischer Matrix und Filamentgarnen
Fibre Matrix Compatibility in Composites with Thermoplastic Matrix Reinforced by Filament Yarns

Dr. R. Robinson, J. Kirby, D. Wilford, G. Asken, R. Somanthan, R. Coulthard, Courtaulds Grafil, Coventry (GB)

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit von Kohlenstoff-Fasern auf die Leistungsfähigkeit der Verbundwerkstoffe
Surface Characteristics of Carbon Fibre and Composite Performance

Prof. Dr.-techn. K. Moser, Universität Innsbruck, Innsbruck (A)

Über die Benützung des wahrscheinlichkeitstheoretischen Zuverlässigkeitskonzeptes (WTZ) zur Qualitätssicherung von Faser-Kunststoff-Verbunden
Quality Assurance of Composites by Application of the Conception of Reliability According to the Theory of Probabilities

Ing. H. Räuflin, Ing. P. Voirol, Dipl.-Ing. ETH J.-M. Devaud, Ciba-Geigy AG, Basel (CH)

Qualitätssicherung bei der Herstellung von gewickelten, faserverstärkten Kunststoffbauteilen
Quality Assurance in the Manufacturing of Filament Wound Fibre-Reinforced Composites for Construction

Prof. Dr. G.W. Ehrenstein, Dipl.-Ing. F. Orth, Universität Kassel (Gh), Kassel (D)

Das Hysteresismeßverfahren zur Bewertung von Verbundwerkstoffen
The Hysteresis Measuring Method for Characterization of Composites

Dr. M. Ballauff, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz (D)

Verträglichkeit und Mischsysteme faserbildender, kettensteifer Polymere
Compatibility and Blends of Fibre-Forming Stiff-Chain Polymers

Dr. H.D. Stenzenberger, Technochemie GmbH, Dossenheim (D)

Polybismaleinimide: eine Klasse temperaturbeständiger Matrixduromere für Hochleistungsverbundwerkstoffe
Polybismaleinimides: A Class of Heat-Resistant Matrix Duromers for High-Performance Composites

Prof. Dr.-Ing. G. Niederstadt, Dipl.-Ing. H. Hanselka, Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Braunschweig (D)

Der Einfluß der Viskoelastizität auf das mechanische Verhalten der faserverstärkten Polymere
Viscoelastic Effects in Mechanical Response of Fibre-Reinforced Polymers

Dr. J. Brandt, H. Richter, Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH, München (D)

Hochleistungsverbunde mit thermoplastischen Matrix-Werkstoffen für die Luft- und Raumfahrt
High Performance Composites with Thermoplastic Resins for Aerospace Applications