

LENZINGER BERICHTE

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Prof. Dr. Schurz zum 65. Geburtstag	5
Ein Menschenalter Arbeit für die Chemiefasern (BISFA) Dr. Franz Puchegger, Vöcklabruck, Austria	6
Schwerentflammbare Textilien aus flammgehemmten Fasern Ing. A.J. Kossina, Lenzing AG, Lenzing, Austria	9
The Role of Fiber Physics and Chemistry in Textile Properties Dr. Ludwig Rebenfeld, TRI-Princeton, Princeton, N.J., USA	14
Anforderungen an moderne Schutzbekleidung Dip.-Ing. H. Peter, Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft, Essen, BRD	20
Specific Garments for Soldiers' Protection against Aggressive Products or Conditions Pharm. Chim. en Chef J.F. Gournay, SCERCAT, St. Cloud, Frankreich	25
Ein neuartiges lösliches Polyimid - Anwendungsmöglichkeiten der Lösung Ing. Norbert Rossak, Lenzing AG, Lenzing, Austria	30
Teilkontinuierliche Veredelung von Geweben aus feintitrigen Viskosestapelfasern Ing. W. Schaumann, Lenzing AG, Lenzing, Austria	32
Betriebserfahrungen mit einer biologischen Kläranlage zur Behandlung der Lenzinger Zellstoff- und Papierfabriksabwässer Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, Lenzing, Austria	35
AOX und CSB bei der Bleiche von Sulfitzellstoffen Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, Lenzing, Austria	47
Inserentenverzeichnis	59

Professor Dr. Josef Schurz begeht seinen 65. Geburtstag !

Herr Professor Dr. Josef Schurz, Ordinarius und Leiter des Instituts für physikalische Chemie der Carl-Franzens-Universität Graz, feiert am 23. Dezember 1989 seinen 65. Geburtstag. Er ist unseren Lesern besonders als einer der führenden Cellulosechemiker bekannt, hat sich aber auch auf zahlreichen anderen Gebieten einen internationalen Namen gemacht, wie Strukturrheologie, Biorheologie, Zetapotentialmessung, Papierchemie und -physik. Dabei hatte Josef Schurz stets ein offenes Ohr für die praktischen Probleme der Industrieforschung. So ist er unter anderem auch der Lenzing AG seit Jahrzehnten in gemeinsamer Forschungsarbeit verbunden. Über seine experimentellen und theoretischen Forschungen hinaus hat er die Grenzen des naturwissenschaftlichen Denkens und die Verantwortung des Naturwissenschaftlers nie aus den Augen verloren, sondern stets den uns alle verbindenden humanistischen Kontext gesehen. Von dieser Einstellung legen seine Eröffnungsvorträge zu den alljährlich unter seiner Leitung stattfindenden Rundgesprächen der Cellulosechemiker anlässlich der Zellchemie-Hauptversammlung in Baden-Baden und viele Artikel aus seiner Feder beredtes Zeugnis ab.

Über 300 wissenschaftliche Aufsätze, 5 Buchbeiträge und 11 eigene Buchwerke bilden die Frucht seines wissenschaftlichen Wirkens, das durch zahlreiche Auszeichnungen internationale Anerkennung gefunden hat.

Josef Schurz wurde 1924 in Zeltweg in der Steiermark geboren. Nach dem Wehrdienst studierte er Chemie und Pharmazie und promovierte 1951 mit Auszeichnung in physikalischer Chemie. Anschließend arbeitete er zwei Jahre als Research Fellow bei H.F. Mark in Brooklyn in den USA und danach bis 1954 als Forschungsschemiker bei den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG. Wieder zurück in Graz habilitierte er sich 1958 bei O. Kratky und wurde 1966 nach mehreren Studienaufenthalten im Ausland zum a.o. Professor ernannt; 1969 wurde er als Nachfolger von Jayme als o. Professor und Direktor an das Institut für Makromolekulare Chemie der TH Darmstadt berufen; 1974 erhielt er als Nachfolger von O. Kratky die Berufung als Ordinarius und Vorstand an das Institut für physikalische Chemie der Universität Graz, wo er von 1976 bis 1980 Dekan der naturwissenschaftlichen Fakultät war.



Wir wünschen dem Wissenschaftler, Naturfreund und immer hilfsbereiten und warmherzigen Menschen Josef Schurz noch viele Jahre fruchtbaren Schaffens und Freude an den schönen Dingen dieses Lebens.

J. Lenz, Lenzing Aktiengesellschaft, Lenzing/Austria

Ein Menschenalter Arbeit für die Chemiefasern (BISFA zum 60jährigen Gründungsjubiläum gewidmet)

Dr. Franz Puchegger, Vöcklabruck, Austria

Bekanntlich war die Seidenindustrie seit langem in der Gegend von Lyon beheimatet. Weniger bekannt ist die Basler Seidenbandindustrie, deren Ursprünge auf zahlreiche Hauswebstühle zur Herstellung bunter Seidenbänder zurückgehen, und die zur französischen Textilindustrie in Lyon enge Beziehungen unterhielt.

Mit Einführung der Kunstseide haben auch die Basler Seidenbandfabriken begonnen, neben der Naturseide große Mengen dieser neuen Faser zu verarbeiten. Der Basler Seidenfabriken-Verband stand daher nicht nur mit dem Comptoir des Textiles Artificiels in Lyon, sondern auch mit Kunstseidenherstellern in Deutschland, England und in Italien in Verbindung.

In den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts dachte man daran, eine Vereinigung zu gründen, welche die Verkaufsbedingungen für die Kunstseide regelt. Der Seidenfabriken-Verband diente wohl als ein Vorbild, und es war wegen der zentralen Lage und der Nähe zum Handelspartner naheliegend, diese neue Organisation ebenfalls in Basel anzusiedeln.

Es hatte sich herausgestellt, daß zwischen den einzelnen Produzenten von Kunstseide große Unterschiede in der Terminologie bestanden, aber auch bei den Arbeitsmethoden, welche zur Prüfung solcher Fasern angewendet wurden und somit bei den Prüfergebnissen.

Um gesunde Grundlagen für Kaufabschlüsse zu haben, wollte man daher zu einem allgemein gültigen System von Regeln für die Standardisierung und Prüfung der Fasern kommen und klare Bezeichnungen für die verschiedenen Fasertypen schaffen, dabei aber eine unnötige Vielfalt von Typen vermeiden.

So wurde am 25. September 1928 das Büro International pour la Standardisation des Fibres Artificiels, kurz BISFA genannt, mit dem Sitz in Basel gegründet. Die Vertragspartner waren:

- Comptoir des Textiles Artificiels in Paris,
- N.V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek „ENKA“ in Arnhem,
- Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG in Elberfeld,
- Lustre Fibres Limited in London,
- „SNIA VISCOSA“ S.A. in Turin,
- Societe de La Viscose Suisse S.A. in Emmenbrücke.

Nach ihren Statuten sollte diese neu gegründete Organisation technische Regeln für die Spezifikation und Charakterisierung der verschiedenen Typen von Chemiefasern und auch technische Normen für deren Prüfung festlegen.

Jeder Chemiefaserproduzent kann Mitglied von BISFA werden. Es wurde aber bereits im Gründungsakt festgelegt, daß die Mitglieder einen Generalsekretär ernennen, der in keinem Abhängigkeitsverhältnis zur Chemiefaserindustrie stehen darf und der als Moderator für den Ausgleich der aufeinanderprallenden Interessen der einzelnen Mitglieder sorgt.

Der Standort Basel war am Anfang für den notwendigen Kontakt zur Seidenindustrie sicher zweckmäßig. Später hat er sich aber auch, als in der neutralen Schweiz gelegen, bestens bewährt. Letzteres gilt für die ganze Konstruktion und die Statuten: So sind Standort und Organisation des BISFA, abgesehen von einigen unwesentlichen Änderungen der Statuten, 60 Jahre gleich geblieben. Bedenkt man den seither eingetretenen gewaltigen Aufschwung der Chemiefaserindustrie mit der Schaffung zahlreicher nicht vorhersehbarer Produkte, muß man den Weitblick der Gründer von 1928 bewundern.

Die führenden wissenschaftlichen-technischen Experten für Chemiefasern waren und sind vorwiegend bei den großen Chemiefaserproduzenten zu finden. Solche Personen wurden für die Durchführung der notwendigen Normungsarbeiten ins BISFA delegiert. Bereits 1930 konnten die ersten gemeinsam

erarbeiteten Vorschriften für Filamentgarne auf Cellulosebasis, damals hießen sie „Viskose-Kupfer- und Acetat-Kunstseide“, veröffentlicht werden. Diese Vorschriften wurden in Abständen von etwa zwei Jahren überarbeitet und ergänzt.

Von Anfang an hatten die „BISFA-Methoden“ schon diejenigen Merkmale, die sie heute noch auszeichnen: nämlich die Form einfacher und klarer Arbeitsanweisungen, wobei die Probenahme, die Anforderungen an die Prüfgeräte, die eigentlichen Prüfmethoden und die Auswertung gleichermaßen behandelt wurden. Die Meßmethoden waren anfangs ähnlich jenen, die für Naturseide bereits in Gebrauch waren. Durch Verhandlungen mit den Seidentrocknungsanstalten wurde versucht, unnötige Unterschiede zwischen Methoden für Natur- und Chemiefasern zu vermeiden. Das gilt besonders für die Bestimmung des Verkaufsgewichtes. In den einzelnen Ländern bestanden unterschiedliche gesetzliche Bestimmungen für den Handelszuschlag zur Trockenmasse. Auch hier wurde eine Vereinheitlichung angestrebt. Dabei war hinderlich, daß der als Sorptionsisotherme bezeichnete Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Wassergehalt der Fasern bei gegebener Temperatur noch nicht hinreichend bekannt war und erst erforscht werden mußte, was zum Teil ebenfalls in Zusammenarbeit mit den Seidentrocknungsanstalten geschah.

Immerhin konnten in der revidierten Ausgabe von 1938 bereits Normalklima und Prüfklima so festgelegt werden, wie sie heute weltweit eingeführt sind, und es wurden Handelszuschläge zum Trockengewicht für die Berechnung des Verkaufsgewichtes festgelegt, die den jetzt bestehenden nahekommen. Es sind realistische Angaben für Prüfumfänge enthalten, und für den wichtigen Zugversuch wird die Anwendung von definierten Vorspannkraften vorgeschrieben. Anforderungen an Geräte und Anweisungen für deren Überprüfung werden gegeben.

Nach der Unterbrechung durch den zweiten Weltkrieg kam es bereits 1946 wieder zu einer BISFA-Sitzung, also etwa zur selben Zeit als das zuständige CT-38 der ISO seine Arbeit aufnahm. Man erkannte im BISFA die dringende Notwendigkeit, jetzt für die stark im Anstieg befindlichen Spinnfasern Regeln zu erarbeiten. Begonnen wurde mit der Viskosefaser, weil es für diese am dringendsten war, vielleicht aber auch aus Tradition. Innerhalb von nur zwei Jahren wurde eine Vorschrift für alle Spinnfasern auf Cellulosebasis ausgearbeitet, welche den heutigen Betrachter durch ihre Fortschrittlichkeit erstaunt. Die Broschüre weist bereits weitgehend die jetzt übliche Form und Gliederung auf: zuerst Kapitel, welche Allgemeines sowie die verwendeten Begriffe und deren Definitionen enthalten, dann die Probenahme und Vorbereitung und schließlich Kapitel über die einzelnen Prüfmethoden samt Angaben über Prüfumfang und Auswertung. Im Kapitel für die Überprüfung der Rechnungsmasse wird bereits klar zwischen den Begriffen „Rechnungsgewicht“ und „Handelsgewicht“ unterschieden und ein realistischer Zuschlag zur Anwendung gebracht, der allerdings im Fall der Viskosefaser nach heutigen Erkenntnissen etwas zu hoch liegt. Es wird die wichtige Entscheidung getroffen, Prüfungen der Eigenschaften möglichst an Einzelfasern durchzuführen. Erstmals sind auch Zugprüfgeräte mit gleichmäßiger Längenzunahme vorgesehen. Für die Berechnung der Festigkeit wird die Verwendung der Feinheit der jeweils geprüften Einzelfaser vorgesehen. Das ist Voraussetzung für die korrekte Berechnung eines Vertrauensbereichs für die Festigkeit. Bis dahin hatte man mit einer als konstant betrachteten mittleren Feinheit gerechnet, was falsche und immer zu kleine Vertrauensbereiche liefert, Ursache für zahlreiche Streiffälle innerhalb der und zwischen den verschiedenen Prüflabors. Diese wichtige Neuerung war nur in Verbindung mit der Anwendung der Schwingungsmethode zur Messung der längenbezogenen Masse der einzelnen Fasern möglich. Das ist überraschend und klingt für das Jahr 1948 nahezu utopisch. Die ersten brauchbaren Geräte, welche nach dieser Methode arbeiteten, Vibroskope genannt, kamen in Europa erst viele Jahre später auf den Markt. Chemiefaserproduzenten und einige Prüfanstalten bauten sich solche Geräte daher selbst, und ISO hat erst jetzt, 40 Jahre später, eine entsprechende Norm in Arbeit.

Bei Einführung so radikal neuer Methoden war es unvermeidlich, sie vorerst als Alternative in die Vorschrift aufzunehmen und in einer längeren Übergangsphase die herkömmlichen Methoden daneben weiter bestehen zu lassen. Diese Zweigleisigkeit war zum Zeitpunkt der Einführung sicher ein Nachteil, hat aber doch im Laufe der Zeit dazu geführt, daß überholte Methoden ausgemerzt werden konnten und so eine Modernisierung des Prüfwesens durch BISFA stark gefördert wurde.

Die Erstellung von BISFA-Methoden für Spinnfasern aus synthetischen Polymeren dauerte länger. Im Jahre 1953 erschienen die Regeln für Nylon-Stapelfasern, erst im Jahre 1961 die für Polyester-Stapelfasern und die für Acryl-Stapelfasern im Jahre 1979. Schließlich hat die Diversifikation der vom Polymer her verschiedenen Fasergattungen mit dem Polypropylen 1978 ihr vorläufiges Ende gefunden. Es kommt ganz klar zum Ausdruck, daß es nicht möglich sein kann, verschiedene Fasergattungen nach gleichen Methoden bzw. sogar unter den selben Prüfbedingungen zu untersuchen. Hier unterscheiden sich BISFA-Regeln durch die vorgenommene Gliederung nach Fasergattungen - nicht nach Methoden - vorteilhaft von allen anderen internationalen Normen.

Die Methoden für Filamentgarne wurden in Anlehnung an die entsprechenden und bereits vorhandenen Cellulose-„Kunstseide“-Regeln auf Nylon und Polyester ausgedehnt. Hier konnte anlässlich einer Revision als Neuerung erstmals auch die Verwendung automatisch arbeitender und elektronischer Zugprüfgeräte für die Filamentgarne vorgesehen werden.

Bereits 1950 wurde begonnen, als Einheit für die längenbezogene Masse der Fasern und Filamentgarne das TEX einzuführen. Es ist fraglich, ob sich das TEX-System in Europa ohne die intensiven Bemühungen durch BISFA so rasch durchgesetzt hätten.

Bei zunehmender Anzahl von verschiedenen Fasern war es unvermeidlich, daß sich BISFA auch mit der Erstellung eines Gattungsschemas befaßte, welches Gattungsnamen und Beschreibung aller auf dem Markt erhältlichen Chemiefasern enthalten sollte. Allerdings sind in diesem Fall nicht immer wissenschaftlich-technische Gesichtspunkte allein maßgeblich, sondern auch verkaufspolitische Überlegungen. So ist es sicher kein Zufall, daß das BISFA-Gattungsschema nicht eine den BISFA-Regeln entsprechende Spitzenstellung einnimmt. Dies dürfte auch die einzige Aufgabe sein, der das ISO TC-38 besser gerecht wird.

In den frühen Jahren hat BISFA sein Hauptaugenmerk auf die Prüfmethode gelegt. Mit deren zunehmender Genauigkeit mußte man dann feststellen, daß die herkömmliche Art, Proben zu nehmen und vorzubereiten, an den Spinnfasern für die Prüfung Mischproben herzustellen und immer eine Normalverteilung der Meßwerte für eine einfache Auswertung vorauszusetzen, nicht entspricht. Es kann dabei zu Meßergebnissen kommen, die nicht repräsentativ für die geprüfte Lieferung sind. Naheliegender war, neuere Erkenntnisse der Statistik, insbesondere den Formalismus der Varianzanalyse einzusetzen. Dies konnte geschehen, sobald programmgesteuerte Rechner in die Prüflabors Einzug gehalten hatten. Auch in diesem Fall reagierte BISFA frühzeitig. Seit etwa 1983 enthalten Neuauflagen der Broschüren Kapitel über Probenahmen, die allen modernen Forderungen gerecht werden. Vorschriften für Auswertung der Prüfergebnisse sind seither in einem eigenen Kapitel am Schluß der Broschüre zusammengefaßt und berücksichtigen die von der Varianzanalyse geforderte Vorgangsweise. Dies geschieht, um den Anwender nicht zu verwirren, ohne jeden Formalismus und als einfache Arbeitsanweisung, wie es von jeher bei BISFA-Regeln üblich ist. Andere Normen erlauben vergleichsweise im zunehmenden Maß das Aussehen von Mathematik-Lehrbüchern.

So bequem für den Benutzer diese Besonderheit von BISFA-Normen sein mag, sind damit doch Gefahren verbunden: Richtige Ergebnisse werden nur erhalten, wenn man die Anleitungen auch peinlich genau befolgt. Das geschieht leider nicht immer, da sich der Benutzer wegen der einfachen Art der Darstellung nicht über die große Bedeutung irgend eines Details im klaren

ist. Auch mag bei flüchtiger Betrachtung der Eindruck entstehen, die BISFA-Regeln seien zu sehr vereinfacht und vergleichsweise unwissenschaftlich. Tatsächlich ist das Gegenteil der Fall. Die mit der Erstellung der Regeln befaßten Fachleute konnten oft wichtige Erkenntnisse einbringen, welche geistiges Eigentum ihrer Firmen waren - zum Teil von der Qualitätskontrolle her und dazu noch unveröffentlichtes Know-how der Faserzeugung. Solche Feinheiten treten allerdings nur bei sorgfältiger und fachkundiger Durchsicht der Texte zutage. Abgesehen von den schon erwähnten Beispielen für diese Tatsache, sei hier noch ein weiteres angeführt: Beim Zugversuch an Einzelfasern kommt es zu Fehlern der Dehnungsmessung, weil der tatsächliche Klemmpunkt im Inneren der Klemmfläche liegt und vorerst unbekannt ist. Das läßt sich durch Messung der Längenzunahme unter kleinen Kräften und bei verschiedenen Ausgangslagen der Klemmen beweisen und messen, wie bereits in der BISFA-Broschüre für Cellulosefasern von 1983 beschrieben, und kann durch Rechnung oder durch Justieren der Klemmen weitgehend korrigiert werden. In der Literatur findet man hingegen noch immer die Meinung vertreten, diese Klemmenfehler würden durch „Herausfließen von Fasermaterial aus den Klemmen“ verursacht; ein Vorgang der kraftabhängig sein muß, nur bei relativ großen Kräften merklich in Erscheinung treten kann und an Chemiefasern nur ausnahmsweise gefunden wird.

Die von der Problemstellung her unerläßlichen Genauigkeitsanforderungen und die Notwendigkeit, bestimmte Messungen durchzuführen, haben gemeinsam mit grundsätzlichen Erkenntnissen bewirkt, daß ein gewisser Druck auf Gerätehersteller ausgeübt wurde. BISFA-Forderungen an Geräteeigenschaften sind oft nahe der Grenze des zu diesem Zeitpunkt technisch Machbaren. Das hat sicher zum hohen Stand der Faserprüftechnik beigetragen. Der Hinweis „Geeignet für Bestimmungen nach BISFA-Norm“ auf einer Gerätebeschreibung ist daher ein Qualitätsmerkmal, welches man beachten sollte.

BISFA-Regeln waren bisher auf Grund der Statuten für den Gebrauch zwischen Faserproduzenten und Faserkunden und in diesem Zusammenhang auch für Prüfanstalten bestimmt. Aufgrund ihres Ursprungs sind sie natürlich auch als oberste Instanz bei einem Teil der internen Qualitätskontrolle des Produzenten geeignet. Die Auswahl der zu prüfenden Kenngrößen und die Methoden wurden auf den Hauptanwendungsfall abgestimmt. Das könnte sich in Zukunft ändern. Gesteigerte Ansprüche in jeder Stufe der Weiterverarbeitung, vor allem aber auch Fortschritte bei den Textilmaschinen, machen die Konstanz der Eigenschaften und somit die Qualitätskontrolle immer wichtiger. Man wird auch noch viel häufiger als dies jetzt bereits geschieht versuchen, seine eigenen Probleme auf Eigenschaften des Vorprodukts abzuwälzen und bei diesem eine große Konstanz der Eigenschaften verlangen. In diesem Zusammenhang werden sich vor allem die bevorstehenden gesetzlichen Bestimmungen über Produkthaftung auch für die Chemiefaserproduzenten auswirken. Ohne deren Wichtigkeit in Frage zu stellen, dürfte dann eine Kontrolle von rein mechanischen Eigenschaften der Fasern nicht mehr ausreichen. Es werden auch andere Größen, wie thermische Eigenschaften, Brennverhalten, toxikologisches Verhalten oder Anfärbbarkeit, um einige zu nennen, von Bedeutung sein, die bisher bei BISFA keine Beachtung fanden.

Die Zusammenhänge zwischen Fasereigenschaften und deren Konstanz und der Qualitätskonstanz daraus hergestellter Gebilde sind noch wenig bekannt. Das ist aber wesentlich, wenn es darum geht, einen Anstand am Endprodukt über mehrere Produktionsstufen hinweg dem Faserhersteller anzulasten oder auch solches zu verhindern. Hier eröffnet sich ein reiches Betätigungsfeld für die Erstellung neuer Prüfmethode oder wenigstens für die Normung solcher Methoden, die es in der Qualitätskontrolle der Faserhersteller längst gibt. Natürlich könnte man daran denken, diese Arbeiten den anderen Normungsorganisationen zu überlassen. Die Faserhersteller würden aber gut daran tun, dies selbst in die Hand zu nehmen, besonders da sie doch im BISFA über ein dafür geeignetes und optimales Instrument verfügen.

Schwerentflammbare Textilien aus flammgehemmten Fasern

Ing. A.J. Kossina, Lenzing AG, Lenzing/Austria
(Vortrag, gehalten anlässlich der 28. ICT-Dornbirn 1989)

Das Interesse an schwerentflammbaren Textilien steigt ständig, damit aber auch die Komplexizität und das Maß der Anforderungen.

Es werden regional sehr unterschiedliche Anforderungen gestellt, mit der Auflage, möglichst die gleichen textilen Eigenschaften aufzuweisen wie normalbrennbare Textilien, die sie ersetzen sollen.

Waren Textilien ursprünglich nur durch Ausrüstung oder Beschichtung schwerentflammbar gemacht, so stehen mittlerweile eine Reihe von modifizierten oder substanzbedingt schwerentflammbaren Fasern zur Realisierung der diesbezüglichen Anforderungen zur Verfügung.

Der Einsatz in Reinverarbeitung, aber besonders in Kombination miteinander, ermöglicht Problemlösungen für ständig steigende Anforderungen.

Diese Arbeit berichtet über wichtige Zusammenhänge, betreffend die Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Fasern und deren erfolgreiche Anwendung.

Flame-retardant fibres are attracting more and more attention all the time causing the subject matter to become more complex and the demands made of these fibres to increase.

Regional demands tend to differ, an additional requirement is that these flame-retardant materials have the same textile properties as the normal combustible textiles they should replace.

Originally, textiles had to be made flame-retardant via a finishing process or by applying a coating, now we have a modified range of flame-retardant fibres to achieve this.

Applications in 100 % and particularly in combination with other fibres make it possible to fulfill the growing number of demands.

In this talk we shall discuss important details regarding the combination possibilities of various fibres and the successful application of these.

Der Sektor „Schwerentflammbare Textilien“ nimmt ständig an Bedeutung zu.

Das steigende Sicherheitsbewußtsein und die damit verbundenen aufkommenden Vorschriften, betreffend die Schwerentflammbarkeit, dokumentieren sich auch in der Marktgröße von FR-Textilien, bezogen auf Westeuropa (Abb. 1).

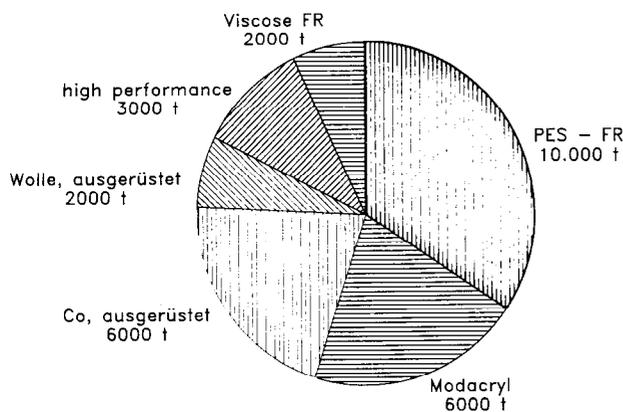


Abb. 1: FR-Textilien in Westeuropa

Die geschätzte Totalmenge von ca. 27.000 t gliedert sich in:

- ca. 6.000 t nachträglich schwerentflammbar ausgerüstete Baumwollware,
- ca. 2.000 t nachträglich schwerentflammbar ausgerüstete Schurwolle und
- ca. 20.000 t schwerentflammbare oder schwerentflammbar modifizierte Faserrohstoffe.

Die Verwendung schwerentflammbarer Fasern im Vergleich zu nachträglich ausgerüsteten Baumwoll- oder Wollgeweben nimmt ständig zu und ist in den verschiedenartigsten Anforderungen an schwerentflammbaren Textilien in verschiedenen Anwendungsbereichen begründet.

Die Konzeption von schwerentflammbaren Textilien stellt daher im allgemeinen höhere Anforderungen an die Entwickler.

Es beginnt schon damit, daß der Grad der Schwerentflammbarkeit von Fasern nur bedingt Schlüsse auf die diesbezüglichen Eigenschaften des fertigen Produktes zuläßt.

Der Grad der Schwerentflammbarkeit von Fasern läßt noch keine Schlüsse auf die flammhemmenden Eigenschaften des fertigen Textiles zu!

Die Schwerentflammbarkeit von Textilien hängt nicht nur von den Eigenschaften der eingesetzten Fasern, wie schwerentflammbar oder normal brennbar, schmelzend oder verkohlend, ab, sondern auch von deren Mischbarkeit, der Konstruktion, dem Flächengewicht und nicht zuletzt auch von den applizierten Farbstoffen und Ausrüstchemikalien.

Für das Brennverhalten von Fasern und Garnen gibt es daher keine Prüfverfahren.

Alle Aspekte zusammenfassend, ergibt sich folgende Grundregel:

Das Brennverhalten kann nicht aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten vorhergesagt werden!

Das heißt, das Brennverhalten kann nicht theoretisch aus Ergebnissen der einzelnen Komponenten abgeleitet werden.

Zum Beispiel zeigen Gewebe aus 100 % flammgehemmten Polyester- oder aus 100 % flammgehemmten Viskosefasern jeweils gute Ergebnisse in einem Senkrechtttest mit kleiner Zündquelle (z.B. DIN 54.336). Gewebe aus einer Mischung dieser Fasern brennen in diesem Test mit geringer Flammenausbreitungsgeschwindigkeit über einen breiten Mischungsbereich.

Textilien aus Fasern, die bei Flammeinwirkung verkohlen (z.B. Baumwolle, Wolle, Viscose FR, Aramid oder Polyimid), werden mit steigendem Flächengewicht und dichter Konstruktion des Flächengebildes immer schwerer entflammbar.

Der deutlich erkennbare lineare Zusammenhang des Flächengewichtes eines normalbrennbaren Baumwollgewebes und des Entzündungszeitpunktes bei gleicher Zünddauer und Zündquelle ist zu ersehen. Je schwerer das Baumwollgewebe ist, desto später zündet es (Abb. 2).

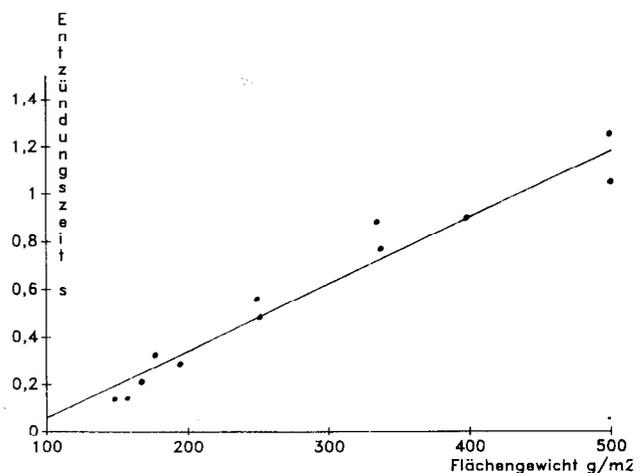


Abb. 2: Entzündungszeit verschieden schwerer Baumwollgewebe

Textile Rohstoffe, die bei der Beflammung schmelzen (z.B. Polyester, Polyamid), zeigen ein umgekehrtes Verhältnis. Hier sind leichtere Gewebe schwerer entflammbar, da sie durch die Randhitze der Flamme schon wegschmelzen und damit nicht entzündet werden. Schwerere Flächengebilde können nicht mehr wegschmelzen und somit zu brennen beginnen. Hier sind dann modifizierte Fasern notwendig, um die Schwerentflammbarkeit zu erreichen.

Nach diesen allgemein gültigen Richtlinien soll anhand einiger Beispiele aktueller Produktentwicklungen die Komplexität der Anforderungen deutlich gemacht werden.

Es handelt sich vor allem um Entwicklungen, die mit schwerentflammaren Fasern aus unserem Hause durchgeführt worden sind.

Seit Jahren gibt es eine Reihe etablierter Artikel sowohl im Heimtextilienbereich als auch für Arbeits- und Schutzbekleidung. Darüber hinaus verlangt der ständig wachsende Markt neue Lösungen.

Am Möbelstoffsektor gibt es bereits eine Anzahl von Flachgeweben im schweren Gewichtsbereich, beginnend bei etwa 450 g/m². Es handelt sich hier überwiegend um Qualitäten in der Mischung 60 % Wolle, 40 % Viscose FR. Diese Stoffe werden hauptsächlich im Objektbereich eingesetzt. Bei Berücksichtigung der Einflußgrößen wie Garn- und Gewebekonstruktion bestehen solche Gewebe bei der Prüfung des Brennverhaltens sowohl bei Senkrechtbeflammung als auch im Polsterverbund.

Aufgrund des steigenden Bedarfs von schwerentflammaren Artikeln ist der Wunsch nach einer Erweiterung der Produktpalette Anlaß für eine Reihe von Produktentwicklungen. Dazu gehören beispielsweise Möbelvelours, aber auch Flachgewebe im feineren Garnbereich für leichtere Qualitäten, die nach den gesetzlichen Bestimmungen in Großbritannien den Teil 1 der BS 5852 bestehen müssen.

Der Einfluß der Konstruktion auf das Brennverhalten soll anhand einer Möbelveloursentwicklung gezeigt werden, wo im Pol 100 % Modacryl eingesetzt wurde. Während bei einem Quadratmetergewicht von 530 g sowohl die Ware mit 100 % Viscose FR im Grundgewebe als auch die Viscose FR/Baumwollmischung den Anforderungen der englischen Polsterverbundprüfung gewachsen sind, ist bei Verringerung des Gewichts auf 450 g/m² bereits bei der Mischung 50/50 Viscose FR/Baumwolle eine Einschränkung gegeben; bei einem Einsatz von 100 % Baumwolle im Grundgewebe entspricht der Velour nicht mehr (Abb. 3).

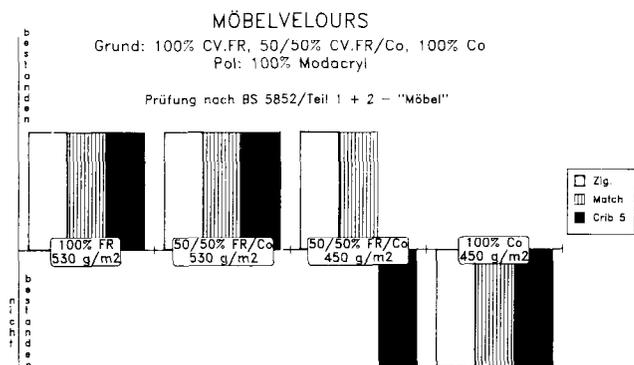


Abb. 3: Möbelvelours BS 5852

Bei der Prüfung nach Ö-NORM B 3825, ebenfalls eine Polsterverbundprüfung, erreichen alle vier Gewebe die Gruppe B1 „schwerbrennbar“ (Abb. 4).

Die Möglichkeit des Einsatzes im Dekobereich und für schwerentflammare Vorhänge wurde ebenfalls in Betracht gezogen. Es zeigte sich, daß lediglich der Velour mit 100 % Viscose FR

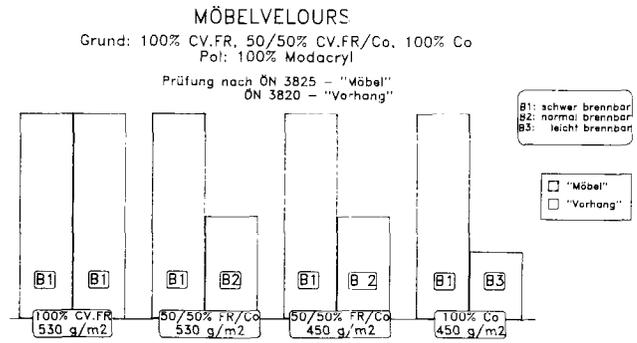


Abb. 4: Möbelvelours Ö-NORM

im Grund als „schwerbrennbar“ nach Ö-NORM B 3820 - eine Lotrechtmethode mit 6flämmigem Brenner - eingestuft werden kann.

Die unterschiedlichen Einstufungen zeigen bereits den Umfang des Anforderungskataloges auf.

Eine Versuchsreihe von atlasbindigen Geweben, in Kette jeweils schwerentflammare Viskose, im Schuß Viscose FR bzw. verschiedene Mischungen mit Aramid und schwerentflammarem Polyester, bestätigt, daß auch Möbelstoffe im niedrigeren Flächengewichtsbereich bei entsprechender Konstruktion geeignet sind, die ab 1990 geltenden britischen Anforderungen zu erfüllen (Abb. 5).

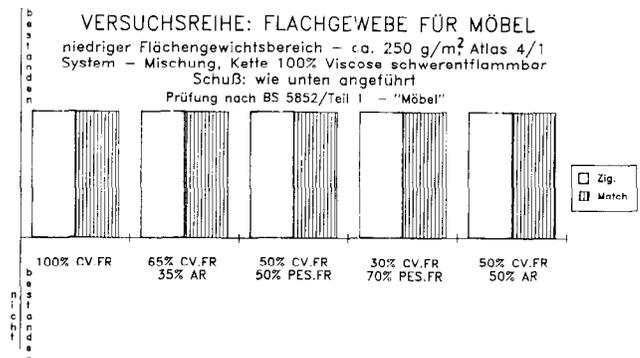


Abb. 5: Atlas für Möbelstoffe

Eine Gegenüberstellung von Flachgeweben für den Einsatz Möbelbezug aus Wolle/Viscose FR einerseits und Polyamid/Viscose FR andererseits verdeutlicht neuerlich, daß die Begriffe „schwerbrennbar“ oder „schwerentflammbar“ eng mit der Prüfmethode des Brennverhaltens verknüpft sind (Tab. 1).

Während beide Qualitäten, Teil 1 und 2, nach BS 5852 bestehen, entspricht die Polyamid/Viscose FR-Mischung bei der für Flugzeugausstattungen angewandten Prüfung FAR 25 853b, eine Lotrechtmethode, nicht. Dies ist bedauerlich im Hinblick auf die bekannt guten Werte bei der Prüfung des Scheuerverhaltens, auf das besonders im Objekt- und Transportmittelbereich ein spezielles Augenmerk gelegt wird. Allerdings fallen in der Aufstellung die hohen Pillwerte nach Martindale auf.

Die Gruppe der Interliner gewinnt sowohl für den Einsatz im öffentlichen als auch im privaten Bereich immer mehr an Bedeutung (Abb. 6).

Zielsetzung ist das Verhindern der Entzündung des Schaumstoffes. Diese Darstellung zeigt eine Versuchsreihe für den Einsatz in Schienenfahrzeugen. Verschiedene Mischungsvarianten sowie Strickbindungen und Gewichtsklassen wurden nach DIN 54.341 geprüft. Diese Norm dient zur Bestimmung des Brennverhaltens von Sitzen für Schienenfahrzeuge des öffentlichen Personenverkehrs, ist eine Polsterverbundprüfung, die Zündquelle ist ein Papierkissen.

Tabelle 1: Möbelstoffe - Gegenüberstellung: Wolle/CV-FR, PA/CV-FR

Fasermischung (%):	75 PA 6.6 25 CV.FR	60 Wolle 40 CV.FR
Flächengewicht (g/m ²)	467	463
Fadendichte K/S (1/dm)	126/108	67/51
Fadenfeinheit (Nm)	10/2 17/2	5/2 5/2

mechanische Eigenschaften

Scheuerverhalten - Martindale

Touren bis Lochbildung	>400.000	62.000
Masserest (%)	98	84

Pillingverhalten - Martindale

Anzahl nach 500 Touren	13	15
1000	24	19
3000	24	15
5000	38	4
10000	26	1

Brennverhalten

BS		
5852	bestanden	bestanden
Teil 1 und 2		
FAR		
25853 b	nicht bestanden	bestanden

Hier erweist sich die 270 g/m²-Ware in der Mischung 65 % Viscose FR/35 % Aramid als geeignet. Sie ist selbstverlöschend und bricht nicht auf.

Nach dem Gebiet der Möbelbezugsstoffe möchte ich auf den Bereich der schwerentflammbaren Unterwäsche übergehen. Zunehmend wird die Forderung nach derartiger Unterwäsche, vor allem im militärischen Bereich, gestellt. Wir halten diese Forderung für sehr sinnvoll. Analog wie bei den Polsterverbunden sollte der Körperschutz von innen heraus aufgebaut werden, wobei die Unterwäsche die Funktion des Interliners übernimmt. In einer Versuchsreihe wurden Mischgarne in zwei Mischungsvarianten, nämlich in

- 50/50 % Viscose FR/Polyimid
- 65/35 % Viscose FR/Polyimid

zu Interlockgestriken mit verschiedenen Flächengewichten verarbeitet.

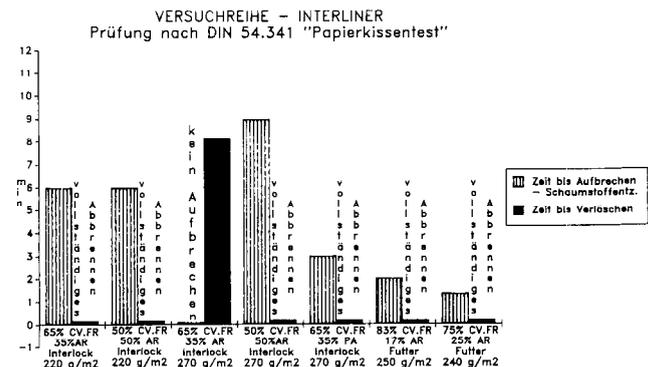


Abb. 6: Versuchsreihe - Interliner, Prüfung nach DIN 54.341 „Papierkissenstest“

Flächengewichte von rund 190 bis 280 g/m² sollen Sommer- und Winterqualitäten ergeben.

Das Brennverhalten, geprüft nach DIN 54.336, ergab (wie angestrebt) bei allen Varianten die Einstufung in Schutzklasse S-b (Tab. 2).

Tabelle 2: Schwerentflammbare Unterwäsche - Brennverhalten:

Intimmischung, Interlockware, Viscose FR/Polyimid; Stücke vorgetumbelt

Mischungsverh. (%)	50/50	65/35	50/50	65/35	65/35
Flächengew. (g/m ²)	210	230	187	220	280
Fadenfeinheit (Nm)	40/1			28/1	
Brennverhalten	DIN 54.336				
Nachbrenndauer					
längs/quer (sek)					
t 3	1/1	2/1	1/1	2/1	3/2
t 15	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Nachglimmdauer					
längs/quer (sek)					
g 3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
g 15	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1
zerstörte Länge					
längs/quer (mm)					
l 3	30/10	20/10	20/10	20/10	20/10
l 15	100/80	100/120	110/90	90/100	140/120
Schutzklasse	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb

Bei Betrachtung der Festigkeitseigenschaften, ausgedrückt durch die Ergebnisse der Berstdruckprüfung, fällt auf, daß die 187 g/m² schwere Ware in der Mischung 50/50 % Viscose FR/Polyimid und die Ware mit 220 g/m² in der Mischungsvariante 65/35 % Viscose FR/Polyimid bescheiden ausfallen.

Die drei weiteren Konstruktionen schneiden in diesem Kriterium sehr gut ab.

Der Waschschrumpf bei 93° C Maschinenwäsche inkl. Tumbler Trocknung ist bei allen Qualitäten ebenfalls gut.

Daraus abgeleitet, liegen Interlockqualitäten mit einem Gewicht von 210 bis 230 g/m² für Sommer- und 280 g/m² für Winterware vor (Tab. 3).

Als preiswertere Variante und aus tragephysiologischen Gründen dürften die Polyimid-low-blend-Mischungen den Vorzug erhalten. Eine endgültige Entscheidung wird jedoch erst nach Abschluß der derzeit laufenden Trageversuche zu treffen sein.

Im Zuge der hier aufgezeigten Unterwäsche-Entwicklungen wurde die Idee geboren, eine Weiterentwicklung auf Basis 2flächiger Konstruktionen zu tätigen, die im Sektor der normal brennbaren Textilien als funktionelle Sportbekleidung erfolgreich etabliert ist.

Von den Militärpiloten werden diese Überlegungen begrüßt, da sie im Flugeinsatz hohe Feuchtigkeitsverluste erleiden und bis zur Erschöpfung gefordert sind.

Zweiflächige Konstruktionen bieten die bekannten tragephysiologischen Vorteile bei der Verwendung synthetischer Materialien mit keiner oder nur geringfügiger Feuchtigkeitsaufnahme auf der Innenseite und einer hochsaugfähigen Komponente an der Außenseite.

Tabelle 3: Schwerentflammbare Unterwäsche - Gebrauchswert:

Intimischung, Interlockware, Viscose FR/Polyimid;
Stücke vorgetumbelt

Mischungsverh. (%)	50/50	65/35	50/50	65/35	65/35
Flächengew. (g/m ²)	210	230	187	220	280
Fadenfeinheit (Nm)	40/1			28/1	
Berstdruck (bar)					
ungewaschen	2,1	2,1	1,1	0,9	2,2
-wölbhöhe (mm)					
ungewaschen	34	36	30	32	37
Waschverhalten, 93 Grad, Tumbler Trocknung					
Schrumpf (%) nach					
1. Wäsche	-0,4/+1,9	-0,4/+1,2	-1,6/+4,6	-1,2/+1,8	-0,4/+0,8
3. Wäsche	-1,8/+3,1	-0,8/+2,0	-2,0/+3,0	-1,8/+6,2	-0,8/+1,4
5. Wäsche	-2,0/+0,9	-1,0/+1,2	-2,8/+5,0	-1,6/+3,6	+0,6/+1,2
10. Wäsche	-2,6/+4,9	-2,2/+2,8	-3,0/+5,8	-3,2/+5,2	-1,0/+2,2
25. Wäsche	-3,2/+8,9	-3,4/+4,4	-3,2/+6,6	-4,8/+6,8	-2,6/+3,2

Der aus der Hautpore austretende Schweiß wird von der nicht-saugenden, synthetischen Schicht, in diesem Fall 100 % Polyimid, abgenommen und zugleich an die Außenschicht, 100 % Viscose FR, weitergeleitet.

Diese von Natur aus stark saugfähige Außenlage nimmt den von der Polyimidschicht transportierten Schweiß auf, verteilt diesen über die gesamte Stoffoberfläche und gibt ihn an die umgebende Atmosphäre ab.

So entsteht zwischen Haut und Unterwäsche eine trockene, auf normaler Körpertemperatur gehaltene Klimazone, die die unangenehmen Folgen des Schwitzens sowie Frösteln und Frieren verhindert.

Vier systemgemischte Strickwaren in verschiedenen Bindungsvarianten mit 100 % Polyimidgarnen an der Innenseite und 100 % Viscose FR-Garnen an der Außenseite mit Flächengewichten von rund 210 bis 280 g/m² wurden erzeugt und getestet.

Drei Qualitäten konnten beim Brenntest nach DIN 54.336 die angestrebte Brenn- bzw. Schutzklasse S-b erreichen (Tab. 4).

Die mechanische Laborbewertung zeigt in Abhängigkeit der Bindungsvarianten deutliche Unterschiede.

Wir haben die Variante mit Wabenstruktur für Tragetests ausgewählt, obwohl die Berstdruckfestigkeit mit 1.1 bar nicht gerade berühmt war! Diese Konstruktion zeigt jedoch den besten Effekt in bezug auf Abführen des Schweißes und Weitergabe bzw. Verteilen an die saugfähige Oberfläche.

Bezüglich Waschverhalten bzw. Maßänderung liegen alle Qualitäten im geforderten Bereich (Tab. 5).

Zusammenfassung

Es wurden Beispiele von Entwicklungen aufgezeigt, die neue Lösungen für das ständig steigende Sicherheitsbedürfnis darstellen. Auf einen direkten Vergleich mit schwerentflammbar ausgerüsteten Textilien wurde verzichtet.

Wir sind überzeugt, daß die Vielfalt der mit schwerentflammbar Fasern realisierbaren *Lösungen* für sich selbst spricht.

Tabelle 4: Schwerentflammbare Unterwäsche, zweiflächig - Brennverhalten:

Systemgemischte Strickware, verschiedene Bindungsvarianten, Stücke vorgetumbelt:
- außen: 100 % Viscose FR
- innen: 100 % Polyimid

Gesamt-Mischg. Verhältnis					
Viscose FR	65%	49%	46%	50%	
Polyimid	35%	51%	54%	50%	
Flächengew. (g/m ²)	233	280	213	249	
Stäbchen/Reihen/dm	101/128	98/131	106/156	99/189	
Fd. Feinheit CVFA		60/1		50/1	
Fd. Feinheit PI		60/1			
Brennverhalten	DIN 54.336				
Nachbrenndauer					
längs/quer (sek)					
t 3	0/1	2/1	1/3	0/2	
t 15	0/0	0/0	0/0	0/0	
zerstörte Länge					
längs/quer (mm)					
l 3	20/10	20/10	40/30	10/20	
l 15	150/170	100/100	150/130	110/90	
Schutzklasse	Sc	Sb	Sb	Sb	

Tabelle 5: Schwerentflammbare Unterwäsche, zweiflächig - Gebrauchswert:

Systemgemischte Strickware, verschiedene Bindungsvarianten, Stücke vorgetumbelt:
- außen: 100 % Viscose FR
- innen: 100 % Polyimid

Gesamt-Mischg. Verhältnis					
Viscose FR	65%	49%	46%	50%	
Polyimid	35%	51%	54%	50%	
Flächengew. (g/m ²)	233	280	213	249	
Stäbchen/Reihen/dm	101/128	98/131	106/156	99/189	
Fd. Feinheit CVFA		60/1		50/1	
Fd. Feinheit PI		60/1			
Berstdruck (bar)					
ungewaschen	2,1	2,2	0,9	1,1	
nach 25mal 93 grad.	1,7	1,7	0,8	0,9	
-wölbhöhe (mm)					
ungewaschen	36	37	32	30	
nach 25mal 93 grad.	34	36	33	31	

Waschverhalten, 93 Grad C, Tumbler Trocknung

Maßänderung (%) nach					
1. Wäsche	-2,7/-0,6	-1,0/+2,3	-0,8/-0,8	-1,3/-1,0	
3. Wäsche	-3,7/+1,0	-1,0/+0,4	-1,6/-0,4	-1,1/-0,8	
5. Wäsche	-5,3/-0,8	-1,2/+1,3	-3,0/-1,0	-1,1/-1,8	
10. Wäsche	-6,1/-0,8	-2,1/+2,3	-6,5/-0,2	-3,7/-0,4	
25. Wäsche	-6,9/-1,8	-3,0/+3,3	-9,0/-0,2	-6,3/-1,8	

Die Kenntnis prinzipieller Zusammenhänge und Erfahrungen gestattet es, neue *Lösungsansätze* zu finden. Erfolg und Mißerfolg liegen oft sehr nahe beisammen. - Das soll uns Technologen nicht entmutigen!

Aus Mißerfolgen können neue, modifizierte Alternativen und der Erfolg gezielt erarbeitet werden.

Literatur

- 1) Zimmermann: „Die Bedeutung der Qualitätssicherung bei flammhemmenden Textilien“; Text. Int. 1/89, S. 34, 35
- 2) Österreichisches Textilforschungsinstitut: „Entwicklung schwerbrennbarer Oberbekleidung“



TREVIRA

AUSTRIA FASERWERKE Gesellschaft m.b.H.
A-4860 Lenzing

Herstellung und Vertrieb von Polyester-Stapelfasern sowie -Konvertekabeln und -Konverterzügen

The Role of Fiber Physics and Chemistry in Textile Properties

(A presentation at the 28th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn/Austria, September 20-22, 1989)

Dr. Ludwig Rebenfeld, TRI/Princeton, Princeton, New Jersey, USA

The textile process owes its enormous versatility to the fact that fabric properties can be affected or manipulated either by selection of fiber type or by finishing treatments. The textile industry now has available a large number of fiber types that can be selected on the basis of their chemical and physical properties. The major categories of man-made textile fibers are based on a relatively small number of polymers, specifically cellulose, polyester, polyamide or nylon, acrylic, and polyolefin. Yet within each of these polymer types, it is possible to produce a wide range of fibers by designing molecular structure and morphology, and also by controlling fiber dimensions, particularly cross-sectional shape and linear density or fineness. One might say that this approach to the design of fabric properties is based on fiber physics.

There are also available many finishing treatments of textile fabrics, particularly those based on cotton and man-made cellulosic fibers, to impart fabric properties such as water and soil repellency, crease resistance and durable press, dimensional stability, and a wide range of tactile and aesthetic characteristics. This approach to the optimization of the performance characteristics of textile materials is based primarily on textile chemistry. Yet, as will be emphasized in this lecture, neither fiber physics nor textile chemistry alone will achieve optimal fabric performance, the two approaches must be used cooperatively.

Die Vielseitigkeit des Textilprozesses ist zurückführbar auf die Tatsache, daß Textileigenschaften sowohl durch Fasereigenschaften als auch durch Avivagebehandlungen beeinflußt werden können. Der Textilindustrie stehen viele Fasertypen zur Verfügung. Obwohl nur wenige Polymertypen, wie zum Beispiel Cellulose, Polyester, Polyamide, Polyacryl und Polyolefin, benützt werden, besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften der Faser durch Änderungen der Molekularstruktur und Morphologie über einen breiten Bereich zu modifizieren. Die Dimensionen der Fasern, z.B. der Durchmesser und der Faserquerschnitt, haben ebenfalls einen wichtigen Einfluß. Man könnte diesen Weg zur Beherrschung der Textileigenschaften als die Methode der Faserphysik bezeichnen.

Die Möglichkeit der Optimierung der Textileigenschaften, hauptsächlich für Cellulosefasern, besteht auch durch Textilveredlung. Wasser- und schmutzabstoßende Eigenschaften, Formbeständigkeit, Knitterfestigkeit, bügelfreie und andere Eigenschaften können durch Avivagebehandlungen erreicht werden. Die Textilchemie bietet also ebenfalls einen vielseitigen Weg zu Textilien mit Hochleistungseigenschaften. Die Textilchemie muß jedoch in Verbindung mit der Faserphysik betrachtet werden.

Introduction

The textile process owes its enormous versatility to the fact that fabric properties can be affected or manipulated in many different ways. At the very least, the physical properties of textiles depend on the inherent properties of the individual component fibers, on the geometric arrangement of the fibers in the yarns and fabrics, and on a wide range of mechanical and chemical finishing treatments to which textile fabrics are normally subjected. In the design of fabrics with desired functional and aesthetic properties, it is necessary to consider all of these factors, and to understand the subtle interrelationships among them.

Inherent Fiber Properties

A convenient and useful classification of fiber properties is shown in table 1. In addition to the two principal natural fibers, cotton and wool, the textile industry now has available a large

number of man-made fibers that can be selected on the basis of their geometric, physical, and chemical properties. There are several varieties and types of both cotton and wool, so that it is possible to have some variation in their properties, but these are generally restricted to geometric characteristics and are limited over narrow ranges. In the case of man-made fibers, however, it is possible to produce fibers with wide ranges not only of geometric characteristics but also of physical and chemical properties. This is achieved by selection of polymer type and by design of molecular structure and morphology through control of processing conditions.

Table 1: Classification of fiber properties

Classification of Fiber Properties		
Geometric	Physical	Chemical
Length average value distribution	Density linear bulk	Response to acids alkalies oxidation reduction heat
Cross section area average value distribution shape	Thermal melting point transitions conductivity decomposition	Sorption moisture dyes other chemicals
Crimp frequency form	Optical birefringence refractive index luster and color	Swelling anisotropy
	Electrical resistivity dielectric constant	
	Surface friction roughness	
	Mechanical tension compression torsion bending shear	

It is noteworthy that the major categories of man-made fibers are based on a relatively small number of polymer types, specifically cellulose, polyester, polyamide, acrylic, and polyolefin. Yet, due the versatility of man-made fiber production technologies, it is possible to make available fibers for the textile industry that cover wide ranges in all of the principal properties.

Yarn and Fabric Structure

The functional and aesthetic properties of textiles are strongly dependent on the geometric arrangement of the component fibers in the yarn and on the geometric arrangement of the yarns in the fabric. In spun yarns, such factors as the degree of fiber parallelization, the twist level, and hairiness will strongly influence yarn strength, bending rigidity, bulkiness and other physical properties that will affect fabric performance. Also in continuous filament yarns, the arrangement of the filaments in the yarn structure will influence the ultimate characteristics of the fabric. Similarly, the geometric arrangement of the yarns in the fabric, i.e., the weave pattern and knit construction, will affect fabric performance. In nonwovens, the geometric arrangement of the fibers not only in the plane of the fabric but also in the transverse direction, as well as the nature of the interfiber bonding mechanism, will determine fabric properties. It is important to understand that any given fiber type, with its unique combination of inherent geometric, physical and chemical properties, can be used to produce fabrics with a wide range of performance characteristics by manipulation of the textile processing conditions that control the geometric arrangement of fibers in yarns and of yarns in fabrics.

Finishing Treatments

There are also many chemical and mechanical finishing treatments of textile fabrics designed to provide special functional and aesthetic characteristics. The chemical finishing procedures were originally developed for cotton, but with certain modifications they are now also used extensively for blend fabrics that contain cellulosic fibers, and also for fabrics based entirely on man-made fibers, principally polyester. While inherent fiber properties do play an important role, such fabric characteristics as water and soil repellency, crease resistance, durable press, soil release, and flame retardancy are generally the result of specialized finishing treatments. It should also be noted that aesthetic characteristics resulting from color and patterning are the result of dyeing and printing procedures that add to the diversity and versatility of the textile process.

Fiber Structure

The important chemical and physical properties of textile fibers are a reflection of the molecular structure of the organic polymers upon which they are based and on the intermolecular organization of the polymer chains into various crystalline and noncrystalline domains. We generally view textile fibers to be highly oriented semicrystalline structures, with the degree of orientation and the degree of crystallinity controlling the important mechanical properties of the fibers. These structural characteristics can be effectively determined during fiber production by selection of the polymer and by manipulation of fiber spinning, drawing, and annealing conditions.

High Speed Spun Yarns

The recently developed one-step high speed spinning process for melt spun fibers, such as polyester, nylon and polypropylene, is gaining considerable popularity in the man-made fiber industry because of economic advantages over the two-step spinning and drawing process. High speed spun yarns differ from standard spun and drawn yarns in that fiber structure, crystallinity and orientation, are developed directly on the spinline due to high stresses that are created by very high take-up speeds. An ongoing investigation at TRI deals with the structure, morphology and physical properties of high speed spun polyester and polyamide yarns in order to establish relationships between fiber microstructure and dye diffusion, and to clarify dye transport mechanisms as a basis for the development of optimal commercial dyeing procedures for this relatively new type of multifilament yarn.

Using high speed spun (HSS) polyester yarns wound at take-up speeds in the range of 3200 to 7000 m/min, we characterized microstructure by measurements of optical birefringence and density, and by wide angle x-ray diffraction with computerized curve resolution techniques. Polymer chain orientation in the amorphous (noncrystalline) domains of semicrystalline filaments is a structural feature that would be expected to have a large influence on dyeing behavior. The amorphous orientation function f_a , often used to describe chain orientation, can be obtained from birefringence and x-ray diffraction data based on the equation:

$$f_a = \frac{\Delta - \Delta_c^0 f_c X_v}{\Delta_a^0 (1 - X_v)}$$

where Δ is the birefringence at the center of fiber. The intrinsic birefringences of the crystalline phase, Δ_c^0 , and of the amorphous phase, Δ_a^0 , were taken as 0.220 and 0.275, respectively. Volume fraction crystallinity, X_v , and crystalline orientation, f_c , were obtained from x-ray diffraction measurements. Although this indirect evaluation of f_a is subject to

relatively high scatter due to cumulative errors from the various measurements involved, the values we have obtained are the best that can be achieved at this time.

The amorphous orientations calculated for the PET yarns are shown in figure 1 as a function of yarn winding speed. In the as-received samples, the amorphous orientation remains quite low until a winding speed of 4500 m/min, at which point crystallization occurs on the spinline. In the water-annealed samples, the amorphous orientation function increases systematically with winding speed, reaching an apparent maximum between 5000 and 6000 m/min. A decrease in f_a as winding speed increases above 6000 m/min is observed for both water annealed and as-received samples.

AMORPHOUS ORIENTATION, f_a

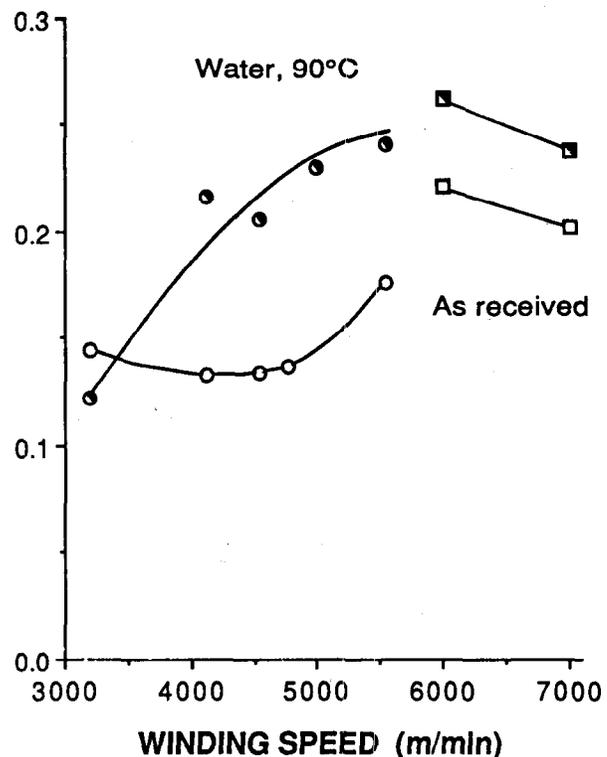
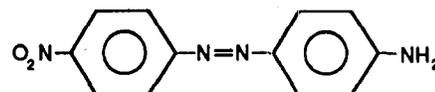


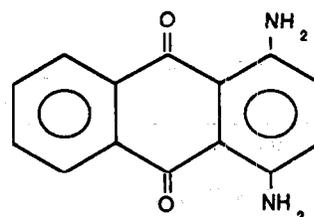
Fig. 1: Influence of winding speed on polymer chain orientation in the amorphous domains of high speed spun PET yarn

PET Dyeing Behavior

To establish relationships between PET fiber structure and dyeing behavior, two commercial disperse dyes were used:



C. I. Disperse Orange 3 (CIDO-3), MW 242



C.I. Disperse Violet 1 (CIDV-1), MW 238

These two dyes have similar molecular weights but differ in molecular shape, the monoazo CIDO-3 has a linear configuration, whereas the anthraquinone CIDV-1 is more spherical.

Dye diffusion coefficients and saturation dye uptake values are shown in figures 2 and 3. CIDO-3, the azo dye with a rodlike structure, diffuses about twice as rapidly and gives a saturation uptake about twice as high as CIDV-1, with its more spherical molecular shape. It is also evident that increasing the dyeing temperature from 90 to 98°C causes the diffusion coefficient D for both dyes to increase by about an order of magnitude. However, whereas the rise in temperature significantly increases the saturation uptake of CIDO-3, the effect on the saturation uptake of CIDV-1 appears to be much smaller.

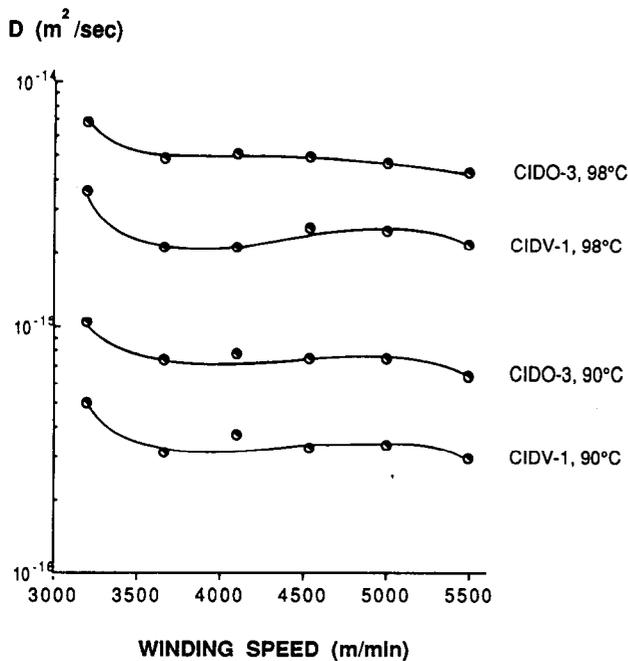


Fig. 2: Influence of winding speed on dye diffusion in PET yarn

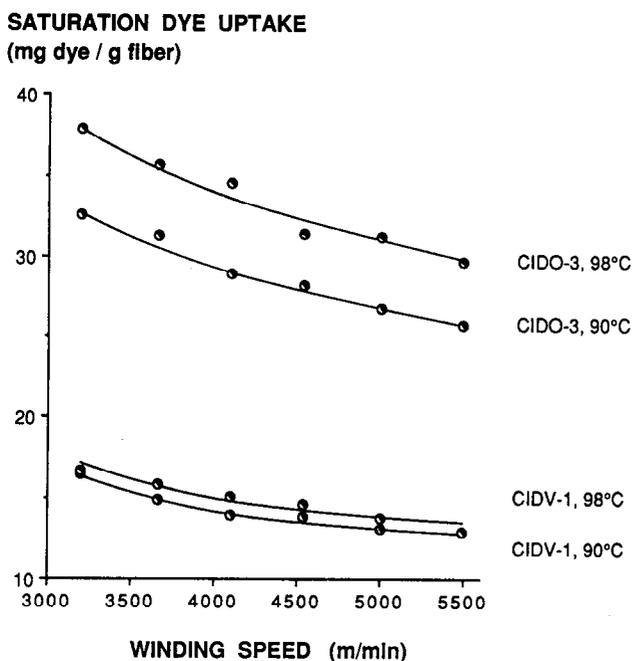


Fig. 3: Influence of winding speed on dye uptake in PET yarn

As a function of winding speed, dye diffusion coefficient appears to change very little in the winding speed range 3600 to 5500 m/min, despite the significant increase that we have calculated from x-ray diffraction data for the amorphous volume per crystallite, V_a , in this region. It is possible, however, that the effect of increasing V_a is compensated by the increase in volume fraction crystallinity, X_v . In fact, it is tempting to correlate the dye diffusion behavior entirely with amorphous orientation, the lower amorphous orientation of the 3200 m/min yarn giving rise to its higher diffusion coefficient, and the decrease in f_a at 7000 m/min being responsible for the higher dye diffusion coefficient in this yarn relative to the 6000 m/min yarn. Considering the expected scatter in the f_a data, the linear correlation seen in figure 4a between f_a and D for CIDO-3 is indeed quite good, with a correlation coefficient of 0.85. The correlation is less good, however, for CIDV-1 (Figure 4b), implying that the more spherical dye molecules are less influenced by changes in polymer chain orientation.

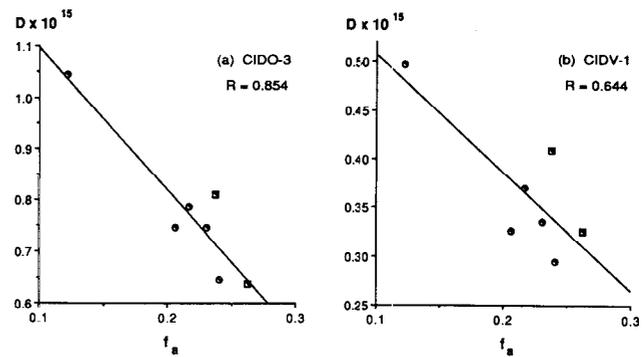


Fig. 4: Dye diffusion coefficient as a function of molecular orientation in the amorphous domains of water-annealed (90°C, constant length) HSS PET yarn

Dye Diffusion in Drawn Nylon Yarns

While the high speed spinning process is of great importance, there is continuing interest in the dyeing characteristics of drawn yarns. The degree of drawing (draw ratio) after melt spinning of nylon controls the orientation and crystallinity that is developed in the fiber. The relationship between optical birefringence and the draw ratio for a series of nylon 6 fibers is shown in figure 5.

C.I. Acid Blue 25, a monosulfonated anthraquinone dye, was used for the dyeing experiments at pH 5.2 at several temperatures. Both radial and axial dye diffusion coefficients were calculated from dye concentration profiles determined microspectrophotometrically. Axial and radial dye diffusion coefficients as a function of draw ratio at two temperatures are summarized in table 2.

Table 2: Radial and axial dye diffusion coefficients at zero concentration for CIAB-25 dyeing of nylon 6 monofilaments

Draw ratio	$[D_o]_{\perp} \times 10^{14} \text{ (m}^2/\text{s)}$		$[D_o]_{\parallel} \times 10^{14} \text{ (m}^2/\text{s)}$	
	70°C	90°C	70°C	90°C
1.0	18.1	72.7	3.7	26.5
2.0	15.2	50.6	2.3	14.6
3.0	7.9	22.9	1.5	6.5
4.5	2.1	13.3	0.5	3.6

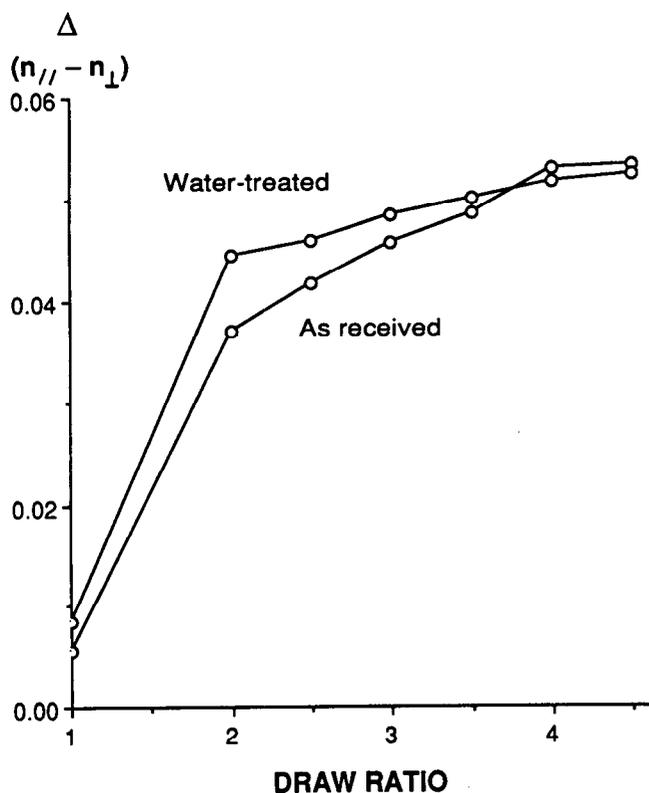


Fig. 5: Dependence of birefringence on draw ratio for as-received and water-annealed (90°C, 1 h) nylon 6 monofilaments

Both radial $[D_o]_{\perp}$ and axial $[D_o]_{\parallel}$ dye diffusion coefficients increase with temperature and decrease with increasing draw ratio. It is also interesting to note that dye diffusion is significantly lower in the axial direction than in the radial or transverse direction. This dyeing anisotropy appears to reach a maximum upon drawing 2x, suggesting that important structural transformations take place in drawing above this level.

Soil Release Finishes

While many examples could be cited of the chemical approach to the optimization of textile properties, none provides a better illustration than the development and application of soil release finishes. Soiling of fabrics, and the release of soil during washing and cleaning procedures, are complex processes reflecting physicochemical phenomena that generally occur at the fiber surface. For this reason, chemical finishes and finishing procedures are designed to modify surface properties of fibers to minimize the retention of soils by fabrics and to facilitate the desorption or removal of soils from fabrics during washing and cleaning. It is generally desired to increase the hydrophilic character of fiber surfaces since most soils tend to be hydrophobic. To avoid mechanical entrapment of particulate soils, it is also desired to maintain a smooth fiber surface. Antisoiling finishing is primarily designed for the more hydrophobic synthetic fibers and also for durable-press treated cotton (and rayon) containing fabrics that also tend to be hydrophobic.

Soil release compounds may be classified according to chemical structure, electrical charge, method of application, and the type of fiber to which they are applied. Probably the most effective classification is by their chemical structure, as follows:

- polymers containing carboxyl groups,
- compounds containing oxyethylene or hydroxyl groups,
- fluorocarbons containing hydrophilic groups, and
- compounds that chemically react with fiber surfaces to make them hydrophilic.

Vinyl copolymers containing carboxyl groups, including those based on acrylic, methacrylic, and maleic acids, have been applied to fabrics as soil release compounds especially in connection with durable press treatments. Of these polymers, those containing acrylic acid have been the most important commercially, for example, the copolymer of acrylic acid and ethyl acrylate.

Soil release compounds containing oxyethylene compounds may contain polyethylene glycol and/or ethylene oxide adducts of acids, amines, phenols, alcohols, etc., with or without binder compounds capable of reacting with fibers. Soil release compounds containing hydroxyl groups include various water-soluble materials such as starches, polyvinyl alcohol, and cellulose derivatives such as methylcellulose, ethylcellulose, hydroxyethylcellulose, and carboxymethylcellulose. For durable soil release finishes, these water-soluble compounds are usually applied with binders that are capable of reacting with functional groups on the fiber surface.

Soil release agents containing oxyethylene or hydroxyl groups may be further divided into anionic and nonionic compounds. Polyoxyethylene or hydroxyl soil release compounds may be made anionic by adding polymers with carboxyl groups. Generally, these anionic soil release compounds are applied with formaldehyde reactants for durable press finishes. The nonionic oxyethylene soil release agents are varied and include polyesters, polyamides, polyurethanes, polyepoxides, and polyacetals.

An important category of finishes are the fluorocarbon soil release agents. These low-energy polymers, containing hydrophilic moieties such as polyoxyethylene, have contributed much to the effectiveness of soil release treatments of fabrics. It is generally postulated that to obtain a finish on a fabric that will resist soiling and have soil release properties, it is necessary to eliminate or reduce fiber surface irregularities, reduce the surface energy of the fiber to prevent spreading of oily soils, and increase the fiber surface hydrophilicity. Reduction of surface energy is in apparent conflict with increase in hydrophilicity which is a property that requires high surface energy. However, low surface energy is a property of the soil repellent fluorocarbon finishes and is obtained by close packing of the perfluoro side groups of the conventional fluorocarbon oil repellents.

Stain Blockers for Nylon Fibers

The use of nylon fibers in carpets has grown rapidly because of their resilience, wearing characteristics, dyeability, and aesthetics. One drawback has been their lack of resistance to soiling and staining. Treatment of the fibers with fluorocarbon finishes has increased their soil resistance, and has also improved their stain resistance, especially if stains are removed rapidly. However, with some stains that are not treated rapidly and have time to chemisorb on the fibers, removal becomes difficult. A development during the last few years, appropriately referred to as 'stain blocking', has greatly increased the ease of removal of the more difficult to remove stains, such as colorants found in foods, drinks, cosmetics, and medicines.

Stain blockers are mainly condensates of formaldehyde with phenolsulfonic acids, naphtholsulfonic acids, and sulfonates of dihydroxydiphenylsulfone or mixtures of these. Molecular weights usually are less than 1000, since higher molecular weight compounds may be insoluble in water. The most frequently used sulfonated phenolic compound is the sodium salt, although others such as the ammonium, potassium, or lithium salts may be used. The solubility of the compounds in water depends on the anion used, the concentration of hydrophilic groups such as methylol and sulfonic acid groups, the molecular weight, and the degree of crosslinking. Generally, optimum stain blocking is obtained with products having one sulfonic acid group to every repeating unit (phenolic or diphenyl sulfone).

The effectiveness of stain blockers on nylon (Fig. 6) is dependent on their absorption on the ionic sites in the nylon fiber and on their ability to repel ionic stains. They can be applied to the nylon fibers at the producer stage as a spin finish or in a subsequent finishing treatment after carpet manufacture. It is necessary to control the deposition of the stain blocker to the surface of the nylon fiber and to assure that the stain blocker does not interfere with dyeing. Since the same functional sites on the fiber are involved in dye and stain-blocker absorption, the stain blocker must be restricted to the fiber surface where it will be effective in preventing the absorption of ionic staining agents and where it will not interfere with dye absorption.

Conclusion

The textile process is enormously flexible, and can produce textile materials with widely different characteristics to satisfy consumer demands and expectations. This paper has attempted to illustrate by several examples how basic fiber physics and chemistry can be used to control some of the important properties of fibers and textile fabrics. By selection of fiber type, by control of fiber processing conditions, by design of the geometric arrangement of fibers in yarns and of yarns in fabrics, and by the use of chemical finishing treatments, we can achieve both functional and aesthetic characteristics of textiles to optimize performance under nearly all conditions of use.

Acknowledgements

The technical results summarized in this paper are taken from several current TRI research projects, and the author wishes to acknowledge the contributions of several colleagues at TRI, particularly Dr. H.D. Weigmann, Dr. Theodore Cooke, Dr. David Salem, and Mrs. Sigrid Ruetsch.

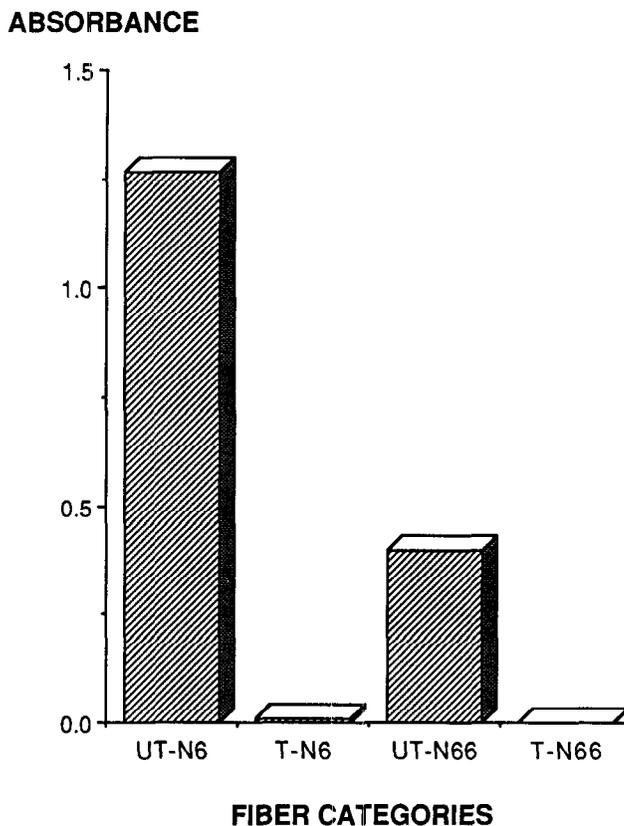


Fig. 6: Comparison of staining behavior of nylon 6 and nylon 66 filaments before and after treatment with stain blocker

Anforderungen an moderne Schutzkleidung

Dipl.-Ing. H. Peter, Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft, Essen, Bundesrepublik Deutschland
(Vortrag, gehalten anlässlich der 28. ICT-Dornbirn 1989)

Mit den sich entwickelnden Technologien in der Industrie und den sich damit ändernden arbeitstechnischen Voraussetzungen wachsen die Anforderungen an die Schutzkleidung. Bei der Gestaltung von Schutzkleidung jeglicher Art muß für ein ausgewogenes Verhältnis zwischen bekleidungsphysiologischen Erfordernissen und der Schutzwirkung gesorgt werden.

Die Entscheidungsgrundlage für die Anwendung von Schutzkleidung basiert auf einer Risikoanalyse. Zur Beurteilung der möglichen Auswirkungen von Gefahren zieht man Vergleiche, indem man sich auf praktische Erfahrungen und auf statistisch erfaßte Untersuchungen (Unfallstatistik) stützt. Man hat in den vergangenen Jahren durch gezielte Untersuchungen und durch Gebrauchstauglichkeitsprüfungen Eigenschaften textiler Gewebe nutzbar machen können, die einen wirksamen Schutz gegen nahezu alle Beanspruchungen gewähren. Die Verbesserung textiltechnischer Verfahren und die Entwicklung neuer Fasern für textile Flächegebilde haben zu einem hohen Standard zuverlässiger Schutzkleidung geführt. Es ist gelungen, der Schutzkleidung Eigenschaften zu verleihen, die im Hinblick auf die Schutzwirkung, den Tragekomfort, die Haltbarkeit, die Körperfreundlichkeit und nicht zuletzt den Preis ein Optimum darstellen.

Die Vielfalt der angebotenen Materialqualitäten erfordert es, die Beanspruchungen am Arbeitsplatz immer wieder zu prüfen und neu einzuschätzen und den erreichten Standard auch durch Prüfungen und Prüfnormen zu kontrollieren.

With the development of industrial technologies and corresponding changes in basic working patterns, the demands made on protective clothing are increasing. Protective clothing of all kinds must provide a balance between physiological requirements and protective function.

The selection of protective clothing for a particular task is based on a risk analysis. To assess the possible effects of the anticipate hazards a comparison is made, based on practical experience and accident statistics. Through investigation and operational testing over the years it has been possible to develop textile fabrics which give effective protection against almost all kinds of hazards. Improvement in textile processing and the development of textile fibres have led to a high standard of reliable protective clothing. It has been possible to achieve an optimum blend of properties - protection, durability, wearing comfort and body compatibility - at an acceptable price.

The frequent appearance of new material qualities is a constant reminder of the need to check regularly the level of hazards at the work place and the level of protection provided by the clothing.

Einleitung

Schutzkleidung soll den Körper vor jeglicher Art schädigender Einflüsse schützen. Die Aufgabe ist aufgrund der vielfältigen Arbeitsbereiche so differenziert, daß es eine universell einsetzbare Schutzkleidung nicht gibt und auch nicht geben wird. Reicht doch die Palette der Schutzaufgaben vor Wettereinflüssen, extremen Klimabedingungen, Beanspruchung durch mechanische Einwirkung, Staub, Gasen, Rauch, Kälte, Wärmestrahlung, Flammen, Funken, chemischen Stoffen und so weiter bis hin zur Beanspruchung durch Strahlung oder Bakterien.

Gegen jede dieser Beanspruchungsarten muß ein spezifischer Schutz gefunden werden, der durch die Gestaltung der Kleidung gewährleistet werden muß.

Was Schutzkleidung gegen thermische und chemische Beanspruchungen betrifft, sind die Arbeitsbereiche in denen Schutzkleidung getragen werden muß, in Abbildung 1 sinnbildlich dargestellt.

Es sind Bereiche, in denen:

- mit reizwirkenden Stoffen umgegangen werden muß oder es zu kurzzeitiger Berührung mit Flammen kommen kann,



Abb. 1: Schutzkleidung gegen Gefährdungen

- mit der Einwirkung aggressiver chemischer Stoffe gerechnet werden muß,
- unter Hitzeeinwirkung und Gefährdung durch Spritzer feuerflüssiger Materialien zu arbeiten ist und
- Katastrophensituationen in Industriebereichen bewältigt werden müssen.

Der jeweilige Schutz wird sichergestellt durch Undurchlässigkeit gegen Schadstoffe, Wärmedämmung, Isolation oder Nichtentflammbarkeit. Auch die Bekleidungsphysiologie, gekoppelt mit guten Trageigenschaften, muß dabei Berücksichtigung finden. Die Erfüllung sicherheitstechnischer Anforderungen an die Kleidung hängt in erster Linie von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fasern, von der Art der Faserverarbeitung zu Geweben und von der Verfahrenstechnik bei der Gestaltung und Ausrüstung textiler Flächegebilde ab.

Materialien für die Herstellung

Für Schutzkleidung werden im allgemeinen Baumwolle, Wolle, Chemiefasern oder Fasergemische verwendet. Für eine solche, die speziellen Anforderungen standhalten muß, müssen diese Materialien textiltechnisch weiterverarbeitet werden, um den Flächegebilden Eigenschaften zu verleihen, die Voraussetzung für die gewünschten Aufgaben der Kleidung sind.

Neben den genannten Fasern für spezielle Schutzaufgaben wird auch Gummi, Kunststoffolie und Leder für die Herstellung von Schutzkleidung verwendet.

Gewebe für die Schutzkleidung für spezielle Anforderungen bestehen aus:

- schwer entflammbar ausgerüsteter Baumwolle,
- schwer brennbaren Synthefasern,
- mineralischen Materialien wie Glasfasern zum Schutz gegen ätzende Substanzen,
- oberflächenmetallisierten Textilien zur Reflexion von Strahlung,
- Polyester- oder Polyamidfasern für Kleidung, die nicht stauben oder flusen darf.

Die Schutzwirkung steigt mit zunehmendem Flächengewicht, wobei als Flächengewicht das Gewicht des Gewebes in Gramm je m² Fläche angegeben ist.

Eignungskriterien

Um die richtige Kleidung für den jeweiligen Tätigkeitsbereich auszuwählen, bedarf es der Aufstellung eines betrieblichen Anforderungskataloges, der die Qualitäts- und Schutzeigenschaften der Kleidung als auch das Pflegeverhalten beinhaltet.

Bekleidungsphysiologie

Die Berücksichtigung bekleidungsphysiologischer Erkenntnisse spielt bei der Gestaltung der Kleidung eine wesentliche Rolle, da man von guter Schutzkleidung auch bekleidungsphysiologisch optimale Eigenschaften erwartet.

Es muß ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Schutzwirkung - die möglichst groß sein muß - und Belastung durch die Kleidung - die möglichst gering sein soll - gefunden werden (Abb. 2).

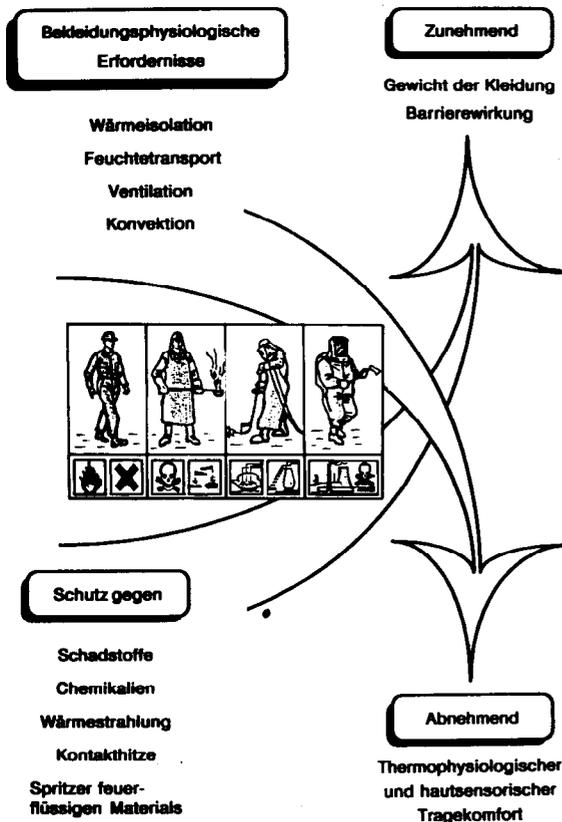


Abb. 2: Schutzwirkung und bekleidungsphysiologische Erfordernisse

Durch die beiden Kenngrößen Wärmeisolation und Feuchtetransportvermögen greift die Kleidung in die Wechselbeziehung Körper - Klima - Kleidung ein. Sie werden als „thermophysiologicalen Kenndaten“ der Kleidung bezeichnet und können auf die jeweiligen Tragesituationen so abgestimmt werden, daß für den Träger der Kleidung ein als angenehm empfundenenes, hautnahes Mikroklima entsteht.

Schutzkleidung gegen thermische Einwirkung

Hitze- und Flammenschutzkleidung muß vielfältigen Anforderungen gerecht werden. Eine zuverlässige Schutzwirkung kann nur durch sorgfältige Auswahl des Materials und der Ausführung der Kleidung sichergestellt werden, wobei eine Reihe von Gesichtspunkten beachtet werden muß, wie z.B. die Situation am Arbeitsplatz, Art der Risiken, spezifischer Schutz, notwendige Tragedauer sowie Tragekomfort, Aussehen und Kosten der Kleidung.

Thermische Risiken, gegen die der Mensch geschützt werden muß, haben verschiedene Formen, wie Flammen, Kontakthitze, Strahlungshitze, Funken, feuerflüssige oder glühende Metallspritzer und heiße Gase oder Dämpfe. Die Beanspruchungen treten in den verschiedensten Varianten, Kombinationen und Intensitäten auf.

Die Aufgabe der Schutzkleidung ist, die Hautpartien vor derartigen Temperaturen zu schützen oder deren Einwirkung, sei es durch Kontakthitze; Wärmestrahlung oder Spritzer feuerflüssigen Materials, wirksam zu verzögern, um dem Betroffenen die notwendige Zeit zur Reaktion oder Flucht zu geben (Abb. 3).

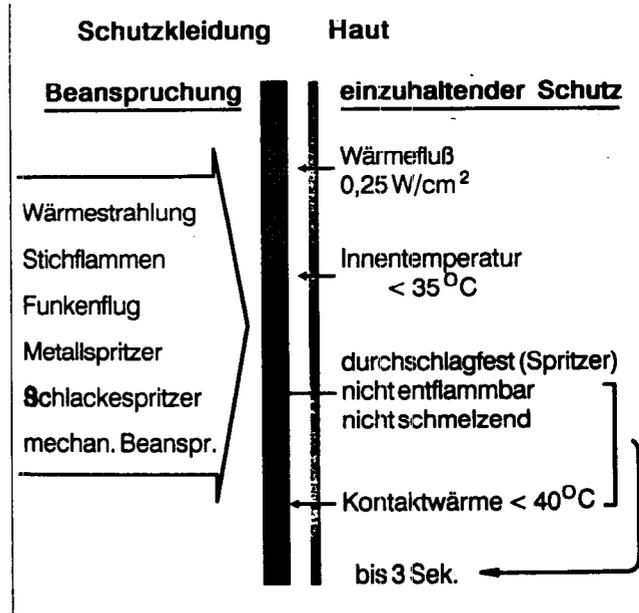


Abb. 3: Anforderungen an Schutzkleidung bei thermischer Beanspruchung

Die für die Unversehrtheit des Arbeitenden wichtigsten Schutzwerte der Kleidung beinhalten, daß die Wärmestromdichte auf die Haut höchstens $0,25 W/m^2$ beträgt, die Innentemperatur $35^{\circ} C$ nicht übersteigt, die Kleidung nicht entflammbar und nicht schmelzend sein darf und diese Eigenschaften mindestens 3 Sekunden aufrechterhalten werden müssen. Des weiteren muß die Kleidung in jeder Beziehung durchschlagfest sein. Bei Kontaktwärme dürfen $40^{\circ} C$ innerhalb 3 Sekunden nicht überschritten werden. Gleichzeitig muß die Möglichkeit des Wärmeaustausches im System Mensch-Umwelt gewährleistet bleiben.

Für Hitzeschutzkleidung in der metallergehenden Industrie und Gießereindustrie ist ein hohes Gewebegewicht Grundvoraussetzung für die Bewältigung der Aufgabe, wärmedämmend zu wirken. Die Wärmeisolierung wird durch die Dicke des Textils und durch die im Gewebe enthaltene Luft gesteuert. Dickes Gewebe bewirkt dabei gleichzeitig ein hohes Maß an Wärmespeichervermögen. Dieses Vermögen des Gewebes, gewissermaßen das erste Hindernis, bestimmt den durch die Kleidung gewährten Wärmeschutz. So ist durch Gebrauchstauglichkeitsprüfungen nachgewiesen, daß für Baumwollgewebe zum Beispiel $250 g/m^2$ Gewebegewicht nicht unterschritten werden sollte. Es hat sich gezeigt, daß Werte zwischen 420 und $600 g/m^2$ den optimalen Bereich darstellen.

Eine praktikable Lösung, die richtige Schutzkleidung gegen thermische Beanspruchung zu finden, ist die Ausarbeitung eines Leistungs- und Anforderungsprofils.

Ein derartiges Beurteilungssystem wird getragen von der Aufstellung des Anforderungsprofils, aus dem hervorgehen muß, welche verwendungsbedingten Eigenschaften unerläßlich, wichtig, wünschenswert oder ohne Gebrauchsbedeutung sind. Innerhalb von Anforderungsgruppen werden die Einzelanforderungen unterschiedlich bewertet. Sind die Anforderungen für den Verwendungszweck festgelegt, besteht die Möglichkeit, Stoffqualitäten daraufhin zu beurteilen, ob sie für die vorgesehene Funktion geeignet sind.

Gestaltung und Einsatzmöglichkeiten von Hitzeschutzkleidung sind durch Asbestersatzstoffe verbessert worden. Ausgerüstete Baumwolle, ausgerüstete Wolle und Chemiefasern behaupten dabei weiter ihre Einsatzmöglichkeiten. Man kann keine allgemein gültige Bewertung der Ersatzstoffe abgeben. Für Hitzeschutzkleidung haben sich Gewebe aus Polyamid bewährt, und zwar:

- Nomex III, eine Mischung aus 95 % Nomex und 5 % Kevlar,
- Kevlar, eine Aramid-Faser hoher Festigkeit und Temperaturbeständigkeit,
- Karvin, eine Mischung aus 5 % Kevlar, 30 % Nomex und 65 % Lenzing-FR-Viscose.

Gemeint ist dabei vorrangig strahlende Hitze und Kontakthitze, nicht aber der Umgang mit feuerflüssigen Materialien (Abb. 4).



Abb. 4: Schutzkleidung gegen Hitze und Metallspritzer

Schutzkleidung gegen Schadstoffe

Was den Schutz vor Schadstoffen betrifft, muß Schutzkleidung den Körper vor allem vor Hautabsorption von Schadstoffen sowie vor Verätzungen bewahren. Die an derartige Schutzkleidung gestellten sicherheitstechnischen Anforderungen sollen sicherstellen, daß gesundheitsschädliche Einflüsse von Gefahrstoffen auf den Menschen abgewehrt werden, wie es in Abbildung 5 dargestellt ist.

Die Erfüllung dieser Aufgabe setzt umfassende Anforderungen an die Kleidung voraus. Neben den zu bewertenden Eigenschaften, wie hohe Verschleißfestigkeit, zumutbares Gewicht, gute Paßform, gute Hautsympathie, gefälliges Aussehen, wie sie von der Schutzkleidung schlechthin erwartet werden, sind für diesen Kleidungsstyp vor allem hohe Diffusionsbeständigkeit gegenüber Gefahrstoffen und hohe Chemikalienbeständigkeit der Fasern (des Gewebes) gefragt.

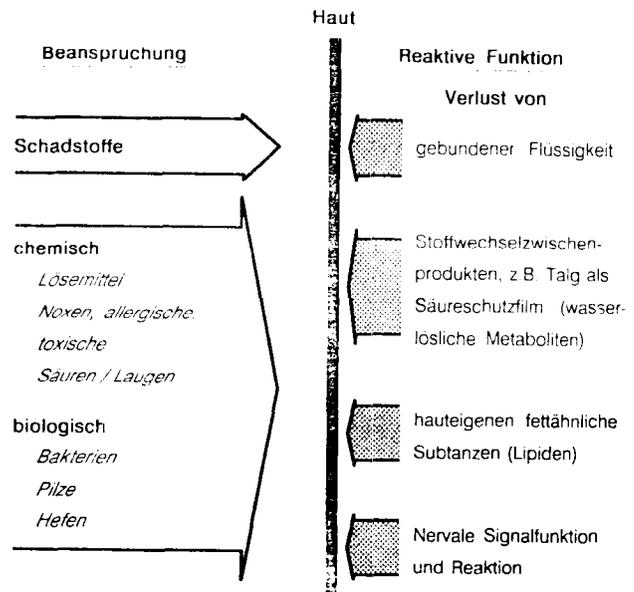


Abb. 5: Beanspruchung der Haut durch Chemikalien und Schadstoffe

Eine derartige Schutzkleidung muß die Gefährdung einer breiten Palette aggressiver Arbeitsstoffe abfangen können. Im Vordergrund steht der Säure- und Laugenschutz, dem man bei möglicher, aber geringer Beanspruchung durch unbeschichtete ausgerüstete Gewebe begegnet. Ist mit einer stärkeren Beaufschlagung zu rechnen, müssen beschichtete Gewebe benutzt werden. Einsatzbereich und Umgang mit chemischen Stoffen sind so vielfältig und mit unterschiedlichen Gefährdungen verbunden, daß man für diesen Anwendungsbereich keine allgemein gültigen Hinweise bzw. Empfehlungen geben kann. Hier muß von Fall zu Fall entschieden werden, mit welchem Material man den latenten Gefahren begegnen muß. Generell gilt, daß sich Wolle, Synthefasern und Mischgewebe aus Wolle mit Synthefasern in einem Mischungsverhältnis von 35 % und 65 % bewährt haben. Dabei muß mit Gewebegewichten zwischen 250 bis 500 g/m² gearbeitet werden. Bemerkenswert ist, daß sich Leder als Werkstoff für Schutzkleidung in der chemischen Industrie in den vergangenen Jahren verstärkt eingeführt hat. Einschlägige Versuche belegen, daß Leder eine gute Standfestigkeit gegenüber Benzin, Schwefelsäure, Essigsäure, wäßrigen, gesättigten Phenollösungen sowie auch gegenüber konzentrierter Natronlauge hat. Gewebe aus Polyester, Polyacryl und Aramid bieten guten Schutz gegen Säuren und Laugen.

Für den Chemikalienschutz allgemein bedient man sich der Ausrüstung von Geweben, die deren Einsetzbarkeit wesentlich erweitert. So hat sich die sogenannte Fluor-Carbon-Ausrüstung als gut wasser-, öl- sowie säure- und laugenabweisend erwiesen.

Der Chemikalienschutzanzug wird bei Gefährdung beim Umgang mit Säuren, Laugen und aggressiven Chemikalien eingesetzt. Er muß absolut dicht sein und wird in Verbindung mit Atemschutz getragen (Abb. 6).

Einwegkleidung

In den verschiedenen Betriebsbereichen hat sich das Spektrum der Gefährdung am Arbeitsplatz erheblich erweitert. Die Entwicklung sogenannter Einwegkleidung hat auf dem Gebiet des Umgangs mit Ölen, Fetten und Chemikalien eine Lücke schließen können, die besonders im Hinblick auf die Gefährdung der Haut bestand. Die beiden Hauptanwendungsgebiete dieses Kleidungsstyps sind der Schutz vor Verschmutzung der Arbeits- bzw. Schutzkleidung, z.B. beim Umgang mit Ölen und Fetten oder beim Lackieren, Schleifen sowie Beschichten, und der



Abb. 6: Chemikalienschutzanzug mit Atemschutz

Schutz vor Gefahrstoffen. Die Schmutz- und Gefahrstoffe können staubförmig, flüssig oder gasförmig auftreten. Es ist also vor dem Einsatz dieses Kleidungstyps zu ermitteln, welche Form der Einwirkung vorliegt, denn je nach Aggregatzustand des einwirkenden Mediums ist ein anderes Grundmaterial der Einwegkleidung zu wählen. So wird gegen staubförmige Stoffe ein Polypropylenspinnvlies oder ein Polyethylenfaservlies eingesetzt, bei flüssigen oder gasförmigen Stoffen müssen die Spinn- oder Faservliese mit einer Beschichtung gegen das Durchdringen der Flüssigkeit versehen werden. Ausschlaggebend für die Entwicklung von Materialien für Einwegkleidung, die gegen Gefahren am Arbeitsplatz eine durchgreifende Barrierewirkung zu gewährleisten haben, war die Entwicklung von Faservliesen und -folien. Es ist eine Reihe von Materialien für Einwegkleidung entwickelt worden, in denen sich die guten Eigenschaften von Folien, Webtextilien und Papier vereinigen, so z.B. ein Spinnvlies, das unter hohem Druck und Wärmeeinwirkung aus Polyethylenfasern gefertigt wird. Die wünschenswerten Eigenschaften einer derartigen Einwegkleidung sind in der Abbildung 7 zusammengefaßt.

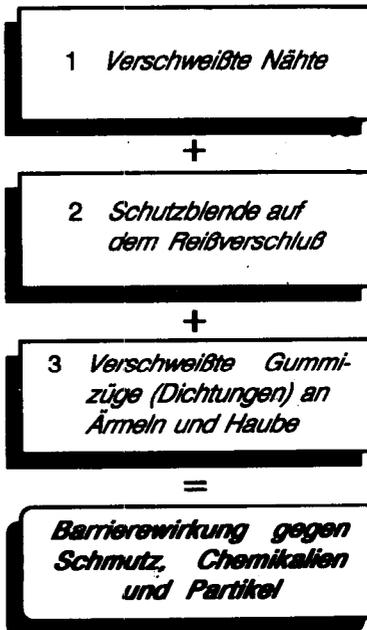


Abb. 7: Wünschenswerte Merkmale einer Einwegkleidung

Schutzkleidung für Arbeiten im Freien

Arbeitsplätze im Freien können meistens nicht wetterfest gestaltet werden, so daß Gesundheitsgefahren für dort Beschäftigte auftreten können, denen durch Wetterschutzkleidung begegnet werden kann.

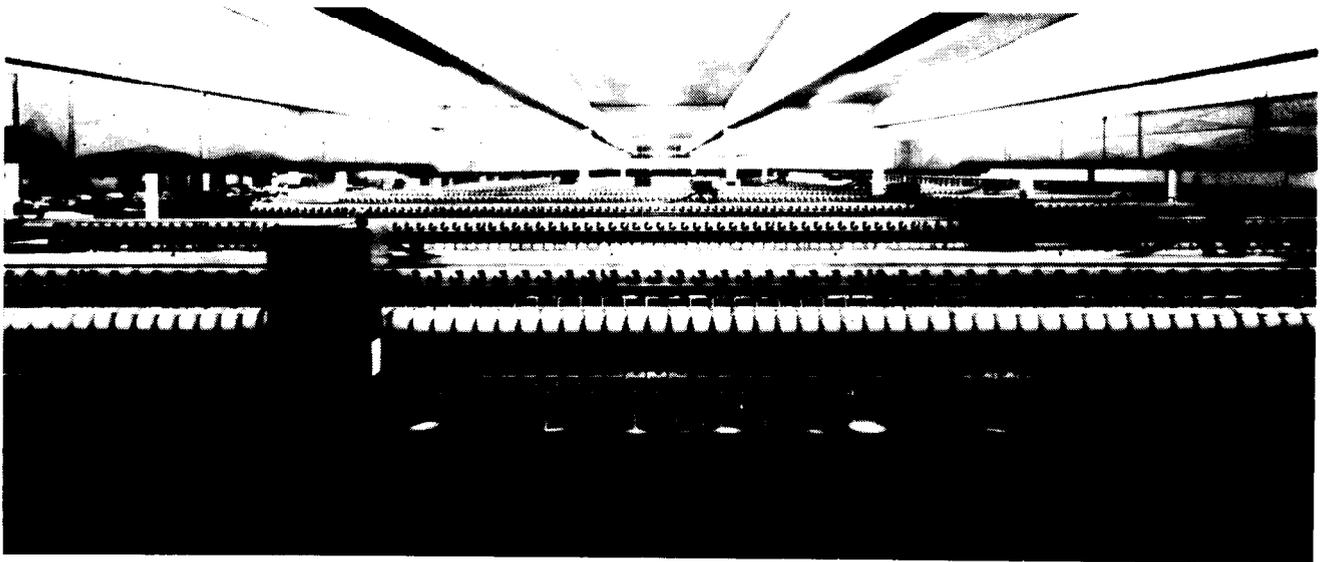
Für diesen Kleidungstyp haben sich folgende Gewebearten (Textilkonstruktionen) als Material durchgesetzt:

- Natur- bzw. Kunstfasergewebe mit Kunststoffbeschichtung (PVC- oder PUR-Beschichtungen der Gewebeaußenseite),
- Laminate unbeschichteter, mehrlagiger Gewebe aus Kunst- bzw. Naturfaser,
- Gewebe mit wasserabstoßender Imprägnierung.

Ausblick

Auf dem Gebiet der Textiltechnik und der Gebrauchstauglichkeitsprüfung in der Praxis hat man erfolgreich daran gearbeitet, der Schutzkleidung Eigenschaften zu verleihen, die im Hinblick auf die Schutzwirkung, den Tragekomfort, die Haltbarkeit und die Körperfreundlichkeit ein Optimum darstellen. Das setzte voraus, Eigenschaften und Veredelungsmöglichkeiten der Grundmaterialien zu kennen, die textiltechnischen Verfahrenstechniken zu beherrschen und die Untersuchungs- und Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Kleidungsphysiologie zu beachten und sinnvoll in die Aufgabe, „menschengerechte“ Schutzkleidung zu produzieren, einzugliedern.

RIETER
Spinning Systems



RU 04 - RU 14 SPINCOMAT*

ein Begriff für

Qualität

Ingolstadt-Rotorgarne zeichnen sich durch außergewöhnlich gute Festigkeit und Gleichmäßigkeit aus. Sie ersetzen heute konventionelle Ringgarne in einer Vielzahl hochwertiger Endprodukte.

Universalität

Der Anwendungsbereich umfaßt

- die Verarbeitung von Baumwolle, Chemiefasern und Mischungen sowie Sekundärrohstoffen
- die Herstellung von Qualitätsgarnen von Nm 2,5 bis Nm 60

Wirtschaftlichkeit

- durch hohe Rotordrehzahlen bis 100.000 U/min
- durch hohe Liefergeschwindigkeit bis 200 m/min
- durch Einsatz des vollautomatisierten RU 14 SPINCOMAT*
- durch maximalen Wirkungsgrad mit zwei Automaten für alle Funktionen

* eingetragenes Warenzeichen

This machine is not available for sale or use in, or delivery to, the United States of America by order of the US District Court for the District of South Carolina.

Schubert & Salzer - ein Unternehmen in der Rieter-Konzerngruppe Textilmaschinen
Postfach 260 · D-8070 Ingolstadt/Donau · Tel. (0841) 506-1 · Tx 55847 ssi d
Rieter AG · CH-8406 Winterthur/Schweiz · Tel. 052 82 71 71 · Tx 896 241 ri ch

Specific Garments for Soldiers' protection against Aggressive Products or Conditions

(Fire, Chemical Warfare, Fragment Penetration)

Pharm. Chim. en Chef J.F. Gournay, SCERCAT; St. Cloud, Frankreich — in collaboration with Mr. Tetart
(Vortrag, gehalten anlässlich der 28. ICT - Dornbirn 1989)

Soldiers are sometimes exposed to heavy risks, these risks could be fire, or chemical toxic products, fragments and bullets among some others. In principle chemical warfare is banned by all countries; nevertheless some risks remain that aggressive or toxic products are used.

To protect the soldiers efficiently, specific studies have been conducted to achieve special combinations of garments which remain sufficiently comfortable to be worn more or less permanently at least in contaminated or risky zones.

The lecture describes in detail 3 types of specific garments:

- for tank crews,
- S3P garment for NBC protection (NBC = Nuclear/Biological/Chemical),
- protection against fragments and bullets penetration.

Militärpersonal ist oft hochriskanten Situationen ausgesetzt, beispielsweise Feuer, chemischen Giftstoffen, Explosionssplintern oder Geschossen.

Im Prinzip ist chemische Kriegsführung international geächtet; gewisse Risiken bestehen jedoch weiterhin beim Einsatz von aggressiven oder toxischen Chemikalien.

Im Interesse eines wirksamen Schutzes von Militärpersonal sind spezifische Studien durchgeführt worden, um eine Spezialkleidung zu entwickeln, die auch bei längerem Einsatz (z.B. in verseuchten Räumen oder Gebieten) einen ausreichenden Tragekomfort gewährleistet.

Dieser Beitrag beschreibt drei Arten von Spezialkleidung:

- für Panzerbesatzungen,
- die „S3P-Ausrüstung“ zum Schutz gegen ABC-Waffen,
- Schutzkleidung gegen Splitter- und Geschosseinwirkung.

1. Introduction

Chemical warfare is unanimously condemned and is considered as incompatible with military ethics (deontology). Unfortunately, and the last conference on this subject held at the beginning of 1988 in Paris has proved it, it's a reality and those responsible for national defence in all countries must seriously consider the problem, as they could, by misfortune, be faced with it one day or the other.

Theoretically protection against biological and chemical weapons is much easier than protection against nuclear or even classical ones. Concepts of polyvalent and efficient defence systems are technically known, which could guarantee a protection at roughly 100 %.

Nevertheless such a degree of protection would create constraints, leading to a loss of military operational potential which is somewhat incompatible with battle tasks allotted to armies.

As an example, completely impervious and waterproof garments could be worn permanently, but will hamper exchanges between the environment and the skin, and will restrict the body's thermal regulation. Such garments can only be worn for very short periods of time and especially in case of particular missions.

French soldiers belonging to the Army are equipped with garments adapted to climatic conditions (even extreme ones in case of battle theatre abroad, which can be very warm and humid or very cold and dry) ensuring comfort but also ensuring protection in case of battle. Some of this equipment is very specific, corresponding to special usages, i.e. for tank crews. In safe situation, aggressive ambience, battle in mountains, ... By a kind of synergy, similar degrees of protection are offered to

firemen for whom specific garments, based on the same principle as tank crew's garments, have been defined and are commonly used. Garments equipping French troops must protect them from heat, flame, radioactive rain, dust and vegetation aggressions (brushwood, thornbrushes). Nevertheless they can maintain comfort at some degree, thanks to the various pieces of clothing in a soldier's pack and to the specific materials they are made of. They must allow troops to advance on clear or on wooded ground and to deal with natural or artificial obstacles.

This lecture will concentrate on three specific types of garments:

- tank crew garments,
- S3P garments for NBC protection (NBC means Nuclear-Biological-Chemical),
- garments for protection against bullets or fragments

2. Tank crew garment (Fig. 1)



Fig. 1: Tank crew garment

This garment is composed of various elements:

- A cowl worn under the helmet to ensure protection against burns. A 70 % aramide*/30 % wool knitted fabric is used (protection of head and neck).
- A shock-proof helmet made of a resistant but nevertheless supple resin/glass composite material; this helmet is not designed to protect against fragments or bullets, but to ensure protection against cold, rain and noise, incidentally also against shocks where the wearer's head emerges from the tank turret. Under the composite is bonded a shock-proof structure made of cellular rubber; a second layer made of

polyurethane foam is bonded on the rubber and expanded fireproof PVC fabric covers the three layers. The internal lining is made of fire-resistant viscose fabric:

- a 70 % aramid*/30 % wool knitted underwear (Fig. 2),
- a one piece suit made of a 100 % aramid*/sateen 250 g/sqm absolutely fireproof completes the protection given by the underwear.



Fig. 2: Kermel wool underwear

This outerwear garment is tightly waisted and cuffed. Zipper tapes must also be fireproof and are made of aramid* 100 %. Both garments are usually for use on the theater of operations. The nature of the fibres used ensures protection against injuries due to burns, but it has also a screen effect, absorbing heat and preventing the outerwear sateen from sticking to the skin. The various pieces of clothing are packed in an impervious bag made of polyamide coated with butyl synthetic rubber, allowing to carry them and the other pieces of the equipment into chemically contaminated areas, or in case of transportation under water (Fig. 3).

3. The S3P garment for NBC protection

- This type of garment is increasingly used in the equipment of French troops (Fig. 4 and 5).
- The principle of this garment is to operate roughly like a gas-mask cartridge. The studies conducted in our laboratories were aimed at replacing paper and carbon used in gas-mask cartridges by textile products.
- The garment is in three layers:



Fig. 3: Impervious bag



Fig. 4: S3P garment

* In our experiments aramid fibre used was a polyamide-imide type produced by Rhone Poulence Fibres under the trade name Kermel.



Fig. 5: S3P garment

The external layer is a woven fabric, which must allow easy air permeability and must be specially treated with a resin to achieve an anti-bead effect to avoid penetration of toxic liquid droplets. For the moment, in certain units the garment used is made from a polyamide taffeta, waterproof finished, using filament 82 dtex high tenacity. Other units use *Kermel* for the external layer. The second layer is a nonwoven structure, which must spread the chemical toxic droplets in case they would, despite its treatment, move through the fabric, in order to decrease the toxic chemical potential per square unit and to *block* aerosols. It is made from viscose processed in nonwoven structure by the dry system.

The internal layer must operate like a gas filter as in a gas-mask cartridge. It is made of a polyurethane foam of a very regular thickness, with calibrated holes; this foam is *charged* by impregnation with activated carbon, which, if necessary will block the dangerous toxic chemicals. This complex is bonded on its internal face on a polyamide net. Colored in NATO green the complete garment weighs 1.7 kg.

This concept of garment is by construction permeable and allows the elimination of water vapour due to sweating. The comfort is far better than it could be achieved with garments previously used for the same purpose.

I want to explain to you how this complex garment operates: The external layer having an antibead effect, the toxic liquid does not cling to the fabric, but streams down and falls in droplets to the ground.

If the toxic material partly consists of aerosols, these pass through the fabric, but are *trapped* by the nonwoven structure. So the toxic products either in liquid or aerosol form will never

be in direct contact with the carbonated polyurethane foam. Toxic vapour emitted by aerosols, or droplets having passed through the nonwoven are absorbed by the activated carbon with which the foam is impregnated.

This NBC protective garment is normally worn over the battle dress and will protect the soldiers against toxic effects in aggressive environment.

In addition to the garment, the following articles are worn:

- protective gloves, the structure of which is based on the same principles (Fig. 6) ; the external layer is a leather glove; undergloves made of polyurethane foam impregnated with activated carbon particles bonded with polyamide fabric (external fabric) and cotton jersey knitted fabric (internal fabric) are worn directly in contact with the skin.
- protective socks similar to gloves but without the external leather layer.



Fig. 6: N.B.C.-protection gloves and undergloves

This type of S3P (NBC protection garment has been widely tested; it maintains its protective properties for a long time: no change after 3 weeks' use, which is much more than one can expect to remain in a contaminated zone.

The making-up of a three-layer structure is relatively complex and consequently rather expensive. Such a protective garment cannot be re-used: when the carbon particles are „saturated“ by toxic chemicals it becomes inoperable.

Complementary studies to realize such a complex structure *impervious to toxics*, sealable by high frequency are carried on. The aim is to achieve a garment which could be permanently

worn (and remain comfortable) and which could be, if necessary decontaminated after use. We are looking for a compromise between total toxic liquid and vapour tightness, satisfactory ergonomics, and comfort by elimination of water vapour from sweat and dispersion of heat generated by the movements of the body.

4. Protection against Fragments and Bullets

In addition to protection against atmospheric conditions (wind, rain), cold and heat, flames and fire, brushwood and barbed wire, equipment to protect soldiers against bullets and fragments have been developed.

Facing various dangers due to the use of shell splinters, troops must wear bullet shield vests to be protected from fragments or from bullet of individual shots.

Specific equipment made of high-tenacity aramid (Kevlar and Twaron types), only, for protection against fragments, or in association with ceramic plates (bullet shield vests) have been developed (Fig. 7).



Fig. 7: Fragments shield rest

To impart fire-proof characteristics, high-tenacity aramids fibres are used in association with thermostable aramids (Kermel Nomex).

The protective garment is made of multilayered woven fabrics with various weight per m² depending on the level of protection required. Layers are loosely linked to impart both comfort and efficiency.

At the start such equipment was realized as vests with front opening; they are now cut and sewn as jumpers.

Antifragment equipment is used by gunmen, tank drivers, mine clearers. Posted soldiers (sentry) wear antibullet vests. Helicopter pilots wear antifragment equipment which can be easily transformed into antibullet vests by introducing ceramic plates between the fabric layers; their seat must also be antibullet.

To ensure efficiency and ease of use, the actual trend is to use ballistic packs in watertight envelopes placed in special pockets of the garment normally worn by the soldier.

Chest protection is essential; head protection is an absolute necessity; thus the helmet must be easy to use and as light as possible. To replace the metallic ones used today, composite materials based on aramid high-tenacity filament yarn, alone or associated with other materials have been developed. They give a light helmet, easier to wear for soldiers or special forces for maintaining public order, and more efficient.

We are looking for what we call „fase“ garments, fase being the four initials of:

- Facility of use
- Acceptance by the wearer
- Stable for a sufficiently long period both in storing and cleaning frequency
- Efficiency.

5. Conclusion

So, one can realize that using the new materials and products issued from man-made fibres and from other chemicals, using a broad range of technology it is possible to provide the soldiers a quasi perfect protection against toxic chemicals, but also against nuclear radiation, as well as against fragments. Especially, the large possibilities to adapt, modify, existing man-made fibres, or to create completely new fibres with specific characteristics, which are easy to process and to use are of a great interest for those searchers whose task is to better protect the soldiers. We do hope that even in civil end-uses where requirements are far less stringent, our studies can easily be used (and simplified to get a lower cost) to the benefit of human protection in all walks of life, either at work or in those specific cases where a high degree of protection appears to be necessary.

Ein neuartiges lösliches Polyimid - Anwendungsmöglichkeiten der Lösung

(Vortrag, gehalten anlässlich des Symposiums „Neue Polymere“, 27.-29. Sept. 1989, Stafflstein, BANZ, Ostbayerisches Technologietransfer Institut)

Ing. Norbert Rossak, Lenzing AG, Lenzing/Austria

Aufgrund des hervorragenden Eigenschaftsprofils, gepaart mit der großtechnischen Herstellung, stehen der P 84-Polyimidlösung Anwendungen auf breiter technischer Ebene offen.

Due to its excellent properties, coupled with production on a large scale, a wide technical field of application is ready for P 84 polyimide solution.

1. Einleitung

Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von hochtemperaturbeständigen Polymeren auf den Gebieten Elektrotechnik und Elektronik, Luft- und Raumfahrt oder auch Umweltschutz weisen diese steigende Wachstumsraten auf. In diese Polymerklasse gehören auch die Polyimide. Hier wiederum liegen die vollaromatischen Polyimide hinsichtlich Thermostabilität und Schwerentflammbarkeit im Spitzenfeld. Infolge ihrer Nichtschmelzbarkeit und Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln sind sie meist aufwendig zu verarbeiten.

Der klassische Weg der Polyimidsynthese geht von bifunktionellen Anhydriden und Aminen aus. Die als Vorstufe gebildeten Polyamidsäuren werden in einer weiteren Stufe bei Temperaturen bis zu 300°C oder unter Einwirkung wasserentziehender Chemikalien imidiert, das heißt, daß unter Wasserabspaltung der Ringschluß zum Imid vollzogen wird.

Wir suchten daher nach einer Möglichkeit, diesen aufwendigen Cyclisierungsschritt zu vermeiden. Das Ergebnis ist ein Verfahren, bei dem auf dem Weg der Umsetzung von Carbonsäuredianhydriden mit Diisocyanaten ein lösliches Polyimid hergestellt werden kann. Der Hauptunterschied zu den sogenannten „klassischen“ Polyimiden ist folgender: „Klassische“ Polyimide sind, solange sie als Lösung vorliegen, in die Gruppe der sogenannten *Reaktivharze* einzuordnen, da ja der Cyclisierungsschritt noch ausständig ist.

Bei der P 84-Polyimidlösung haben wir es dagegen mit einem im chemischen Sinn fertigen Polyimid in Lösung zu tun. Das endgültige Polyimid in seiner festen Form erhält man durch die Entfernung des Lösungsmittels. Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgt durch physikalisches Abdampfen oder durch Auswaschen.

Die Abbildung 1 zeigt die chemische Strukturformel von P 84. Man erhält dieses Polyimid durch Umsetzung von BTDA (siehe Abb. 1) mit aromatischen Diisocyanaten.

Die bevorzugt eingesetzten beiden Diisocyanate sind Toluylendiisocyanat und Methylendiphenyldiisocyanat. Dieses Polyimid ist nunmehr in stark polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder N-Methylpyrrolidon (NMP), löslich.

Eigenschaften der P 84-Polyimidlösungen

Es handelt sich, wie besprochen, um die Lösung eines voll imidierten aromatischen Polyimids. Der Feststoffanteil beträgt in der Standardlösung 25 % und ist zwischen 3 und 35 %, abhängig von der Anwendung, einstellbar. Die Viskosität ist abhängig vom Feststoffanteil, vom verwendeten Lösungsmittel und von der Verarbeitungstemperatur. Eine 25 %ige Lösung in DMF hat eine typische dynamische Viskosität von 50 bis 70 Pa.s. (gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter bei 25°C und einem

Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid (BTDA)

aromatisches Diisocyanat

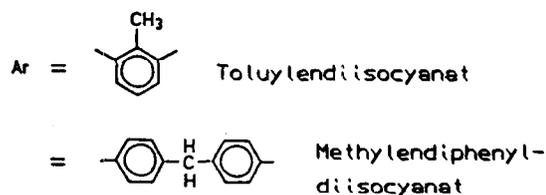
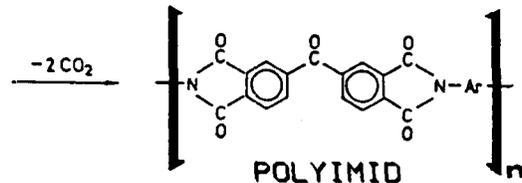
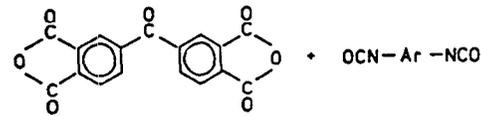


Abb. 1: Rohstoffe und Ausgangspolymer für P 84

Geschwindigkeitsgefälle $D = 10,32$ s). Die Farbe der Polyimidlösung ist braun. Der aminartige Geruch der Lösungen stammt vom jeweiligen Lösungsmittel.

Nachdem es sich um ein ausreagiertes Polymer handelt, sind die Lösungen lagerstabil. Sobald die Lösungen in Kontakt mit Antilösern, wie Wasser, Isopropanol etc., kommen, fällt das Polymer als kompakter, milchig gelber Klumpen aus.

Eigenschaften von P 84-Polyimidfilmen

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels entsteht eine porenfreie, durchgehende Polyimidschicht. Die Schicht ist von extremen Minustemperaturen bis + 290°C temperaturbeständig. Kurzzeitige Temperaturschocks bis + 400°C werden schadlos überstanden (Gewichtsverlust bei 400°C in Luft nach 60 min ca. 5 %). Das Material hat keinen Schmelzpunkt und eine hohe Zersetzungstemperatur von etwa 500°C. Die DSC (= Differential Scanning Calorimetry) Analyse zeigt einen Glasumwandlungspunkt von 315°C (Abb. 2).

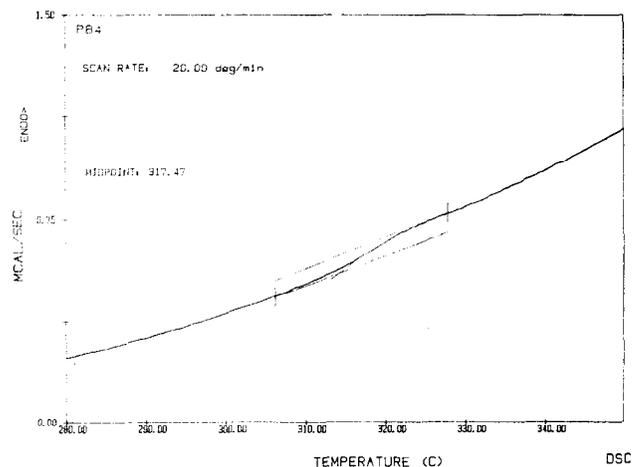


Abb. 2: Differential Scanning Calorimetry

Das Material ist halogenfrei und durch die aromatische Struktur schwer entflammbar. Im Brandfall ist es wegen seinem Sauerstoffindex von 36 bis 38 % selbstverlöschend. Als wichtig anzuführen erscheint, daß im Brandfall keine Qualmbildung erfolgt und keine gefährlichen Zersetzungsprodukte entstehen.

Polyimid P 84 ist besonders beständig gegenüber sauren Medien bis in den Neutralbereich sowie gegenüber allen üblichen organischen Lösungsmitteln, Ölen und Treibstoffen.

Beispiele hierfür seien Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Aceton, Benzin, Methylethylketon, Toluol oder Trichlorethylen. Wie bei allen Imiden ist die Beständigkeit gegenüber Basen schlecht. Als typische elektrische Kenndaten seien die Durchschlagsfestigkeit mit $500 \text{ V}/\mu\text{m}$ für Gleichstrom, der spezifische Widerstand mit $10^{17} \Omega \text{ cm}$, die Dielektrizitätskonstante mit 3,5 und der Verlustfaktor bei 50 Hz mit $1 \cdot 10^{-3}$ angegeben. Die Werte gelten bei Raumtemperatur.

Einsatzchancen für P 84-Polyimidlösungen

Ein Einsatz ist zunächst überall dort denkbar, wo die Lösung direkt als Coating aufgebracht werden kann. Der Auftrag erfolgt zum Beispiel durch Rakel oder bei der Gewebebeschichtung über Transferfolien. Lösungen mit niedrigem Feststoffgehalt können auch gespritzt werden. Nach dem Beschichten erfolgt die Ofentrocknung.

Die Trocknungszeit ist stark von der aufgetragenen Schichtdicke abhängig. Für praktische Anwendungen sehen wir $100 \mu\text{m}$ als maximale Schicht an, aus der innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne das Lösungsmittel entfernt werden kann. Für Spezialanwendungen sind zum Beispiel durch mehrmaligen Auftrag und entsprechende Verlängerung der Trockenzeit auch dickere Schichten realisierbar.

Als optimale Schichtdicke ist der Bereich zwischen einigen μm und $30 \mu\text{m}$ anzusehen. Die Trocknungszeit bei ca. $20 \mu\text{m}$ beträgt etwa 15 Minuten bei einer Temperatur von 280°C , wobei eine Ablüftphase bei niedrigerer Temperatur vorzusehen ist.

Weiters ist es möglich, wie bereits im Punkt „Eigenschaften der Lösung“ angeführt, das Lösungsmittel weitgehend auszuwaschen. Die durch die Polymerfällung resultierende Schicht ist mikroporös und dadurch milchig. Auf diese Art und Weise lassen sich zum Beispiel dünnste thermische Isolierschichten aufbringen.

Es ist auch möglich, einer Polyimidlösung geeignete, hochtemperaturbeständige Füllstoffe in Feinpulverform beizumengen. Dadurch ist es möglich, das Eigenschaftsprofil der Polyimid-schicht entscheidend zu beeinflussen.

Die derzeitigen Haupteinsatzgebiete für P 84-Polyimidlösung sind: Isolationsschichten in der Elektronik, Schutzanstrich gegen chemische Angriffe im sauren Bereich mit zusätzlicher Temperaturbeanspruchung, Gleitschichten und Antihafschichten im technischen Bereich (z.B. in Lötanlagen).

Zusammenfassung

Zusammenfassend ist zu sagen, daß hier ein Polymer vorliegt, welches auf Grund seines Eigenschaftsprofils sicherlich noch in manch anderen Bereichen Fuß fassen wird.

Aufgrund der für ein amorphes, organisches Material hervorragenden Eigenschaften sollte es außerdem durch die großtechnische Herstellung gelingen, die eher exotischen Polyimide auf breiterer Ebene technisch zu nutzen.



**IM
EIGENEN
WERK
UND
AUF
BAUSTELLEN**

KORROSIONSSCHUTZ
WILHELM
HÖNEL
LINZ

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

Teilkontinuierliche Veredelung von Geweben aus feintitrigen Viskosestapelfasern

W. Schaumann, Lenzing/Österreich

Mit dem Trend zu feineren Garnnummern ist der Anteil an feintitrigen Viskosestapelfasern in den letzten zwei Jahren deutlich angestiegen. Bezogen auf die Lieferungen der Lenzing AG hat sich der Schwerpunkt bei den Viskosefeintitern bereits mit 80% auf die Type 1,3 dtex verlagert. Aufgrund der starken Nachfrage nach Viskosefaserartikel sollte im Rahmen eines Großversuchs geprüft werden, welches Qualitätsbild resultiert, wenn Gewebe aus Viskosestapelfasergarnen in einem traditionellen Baumwollbetrieb teilkontinuierlich veredelt werden und welche Effekte mit labormäßig erstellten Ausrüstrezepturen auf verschiedenen vorbehandelten Geweben unter Praxisbedingungen zu erzielen sind.

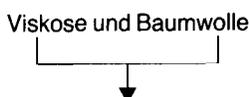
Nach einer protokollarischen Darstellung der durchgeführten Verfahrensabläufe werden Einflüsse der Faserfeinheit und der Vorbehandlung auf die Gebrauchswerte von Geweben aus Viskosestapelfasern diskutiert und am Beispiel einer entsprechend hochwertigen, kardierten Baumwollqualität verglichen. Das besondere Interesse gilt dabei dem Verhalten der Viskose-Feintitertfaser 1,3 dtex im Vergleich zu der Standardtype 1,7 dtex. Zur Abwicklung des Vergleichs wurden Gewebe mit folgender Konstruktion hergestellt.

Probenauswahl

- Faserprovenienz			
Lenzing Viskose 1,3 dtex/38 mm glanz			
Lenzing Viskose 1,7 dtex/38 mm glanz			
Baumwolle superkardiert			
- Garnfeinheit	Nm 50		
- Spinntechnologie	Ring		
- Garndrehungen	Viskose	710 T/m	
	Baumwolle	953 T/m	
- Gewebekonstruktion			
Gardichte Kette:	360 Fd/10 cm		
Schuß:	260 Fd/10 cm		
Bindung	Leinwand		
Webmaschine	Rüti Bandgreifer		
Blattbreite	160 cm		
- Gewebe-Rohbreite			
Viskose 1,3 dtex	153 cm		
Viskose 1,7 dtex	154 cm		
Baumwolle	154 cm		

Veredelungsablauf des Praxisversuchs

Die Laborversuche wurden diskontinuierlich an gebleichten Geweben durchgeführt.



- Sengen** beidseitig
- Entschlichten** enzymatisch auf Kaule
- Breitwäsche** (Benninger – 10 Abt.)
Geschwindigkeiten 30 m/min
Naßbreite: 143 cm
Aufdocken
- Zwischentrocknung**
Nadelspannrahmen (Monforts 27 m)
Rahmenbreite: 145 cm
Voreilung: 7%
Temperatur: 120 °C
Geschwindigkeit: 30 m/min
Aufdocken

	Viskose	Baumwolle
	Laugieren	Mercerisieren
5. Starklaugenabteil	(Benninger)	
Laugendichte	8°Bé	30°Bé
Temperatur	22 °C	35 °C
Kontaktzeit	2 min	1 min
Schwachlaugenabteil	– 6°Bé	
Temperatur	80 °C	80 °C
Dampfentlauger	80 °C	85 °C
4 Waschabteile	90/90/ 55/20 °C	90/90/ 70/20 °C
	Säuern	
	Aufdocken	

- Pad-Steam-Bleiche:** Baumwolle (Benninger – 10 Abt.)
Verfahren Naß/Naß
Geschwindigkeit: 45 m/min
Abt. 1/2 netzen
Abt. 3 imprägnieren mit Peroxid Bleichflotte
Dämpfer 2 min 100 °C
Abt. 4-10: Wascht. 90/90/90/80/70/50/20 °C
Aufdocken
- Zwischentrocknen:** Viskose und Baumwolle
Nadelspannrahmen (Monforts 27 m)
Rahmenbreite 145 cm
Voreilung 7%
Temperatur 120 °C
Geschwindigkeit 30 m/min
Aufdocken
- Färben** (Küsters): Viskose und Baumwolle
Kurzaltverweilverfahren
60 g/l CI Reactiveblue 19 (50%) bei den normal vorbehandelten Geweben
40 g/l CI Reactiveblue 21 (25%) bei den laugebehandelten Geweben
100 ml/l Wasserglas
14 ml/l NaOH 50%
Flottenaufnahme 70%
Geschwindigkeit 35 m/min
Verweilzeit 16 h
Breitwäsche (Benninger – 7 Abt.)
Spülen 20/40/80 °C
Seifen 98 °C
Spülen 98/60/40 °C (säuern)
Geschwindigkeit 40 m/min
Aufdocken
Naßbreite 144 cm
- Zwischentrocknen**
Säuern am Foulard
Nadelspannrahmen
Rahmenbreite 146 cm
Voreilung 5%
Temperatur 140 °C

Geschwindigkeit	20 m/min
Aufdocken	
Warenbreite	148 cm

10. Ausrüsten

- Viskose
 - 70 g/l Knitex FPR konz
 - 15 g/l Magnesiumchlorid
 - 0,5 g/l Natriumfluorborat
 - 60 g/l Ultratex 7359
 - 30 g/l Turpex VU
 - 3 g/l Katalysator VUK
- Baumwolle
 - 50 g/l Knitex FPR konz
 - 15 g/l Katalysator MO
 - 0,3 g/l Natriumfluorborat
 - 50 g/l Ultratex FSA
 - 5 g/l Phoboton WS konz
 - 5 g/l Dicyrlankat. W
- Viskose und Baumwolle
 - Flottenaufnahme ca. 65%
 - Trocknen Nadelspannrahmen
 - Rahmenbreite 146 cm
 - Voreilung 5%
 - Temperatur 130 °C
 - Warenbreite 148 cm
 - Kondensieren auf Hot Flue (Monforts)
 - Temperatur 155 °C
 - Zeit 4 min
 - Aufdocken

11. Sanforisieren (Monforts)

Voreilung	3%
Temperatur 1	135 °C
Temperatur 2	110 °C
Geschwindigkeit	45 m/min
Ablegen	
Rollen	
Waren-Fertigbreite in cm:	
Viskose 1,3 dtex	148,0 laugiert 146,0
Viskose 1,7 dtex	148,0 laugiert 146,5
Baumwolle	147,5 merc. 145,0

Laborprüfungen

- Einarbeitung (%)	Kette	Schuß	Kette	Schuß
Viskose 1,3 dtex	9,9	9,9	laugiert 9,1	9,1
Viskose 1,7 dtex	9,8	9,2	laugiert 8,3	9,9
Baumwolle	9,9	8,3	merc. 8,3	10,7
- Salzsäurelösliche Anteile der Ausrüstung (%)				
Viskose 1,3 dtex	5,8	laugiert	5,5	
Viskose 1,7 dtex	5,6	laugiert	5,3	
Baumwolle	3,3	merc.	2,9	

Gewebeprüfungen

An den Fertiggeweben wurden folgende Gebrauchswerte bestimmt:

- Höchstzugkraft konditioniert (DIN 53857),
- Durchreißkraft konditioniert und naß (DIN 53862),
- Scheuerprüfung in Anlehnung an SNV 198528 (Accelerator 3000 Upm, Körnung 280),
- Knittererholungswinkel (DIN 53890) kond. nach 30 min,
- Waschprüfung (DIN 53920, 4.3.) (Maschinenwäsche 60 °C mit Tumbertrocknung).

Der Eigenschaftsvergleich erfolgt an Fertiggeweben zwischen den Viskosefasertypen 1,3 dtex und 1,7 dtex und der Baumwolle sowie in Abhängigkeit von der Vorbehandlung, wobei am Schluß ein kurzer Quervergleich zu den Laborausrüstungen gezogen wird.

Ergebnisse

– **Höchstzugkraft kond.** (Abb. 1 + 2)

Die Warenqualität aus Viskose 1,3 dtex erreichte durchwegs höhere Zugfestigkeiten als jene aus Viskose 1,7 dtex. Durch die Laugierung wurde die Festigkeit in Kettrichtung etwas angehoben und in Schußrichtung geringfügig abgesenkt. Die Baumwolle erfuhr mit der Mercerisierung die bekannte Festigkeitserhöhung, blieb im Durchschnitt jedoch etwas unter dem Festigkeitsniveau der Viskosequalitäten.

Auch hier wirkte die Laugierung festigkeitserhöhend und dies speziell in Kett- richtung. Bei der Baumwollware ergab die Mercerisierung ebenfalls positive Effekte in Kette und Schuß.

– **Durchreißkraft naß** (Abb. 4)

Trotz der geringeren Festigkeiten von Viskosegeweben im nassen Zustand erreichte die laugierte Ware aus Feintiter 1,3 dtex das Niveau der gebleichten Baumwolle. Bei der Baumwolle selbst wird wiederum der starke Einfluß der Mercerisation auf die Faser bzw. Gewebeeigenschaften deutlich.

und den zwei Vorbehandlungsvarianten hat sich hier keine Differenzierung ergeben. Möglich, daß dabei die angewandte Standardausrüstung nivellierend wirkte. Ebenso zeigen die beiden Vorbehandlungsvarianten keinen Einfluß auf das Scheuerverhalten der Baumwollware, wobei diese im Niveau generell höher liegt als die Viskose. Bezugnehmend auf die Viskose wären deutliche Verbesserungen wohl nur mit Hilfe des Feuchtvernetzungsverfahrens zu erzielen gewesen.

– **Durchreißkraft kond.** (Abb. 3)

Generell höchste Querfestigkeit bei Viskose 1,3 dtex in Kett- und Schußrichtung.

– **Scheuerprüfung Accelerotor** (Abb. 5)

Zwischen den zwei Viskosefasertypen

– **Knitterwinkel kond. nach 30 min** (Abb. 6)

Die Knittererholungswinkel weisen in Kette und Schuß etwa gleiches Niveau

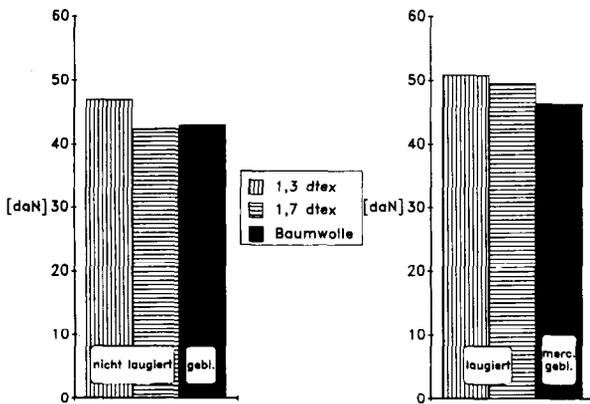


Abb. 1 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf die Höchstzugkraft, Kette (kond.)

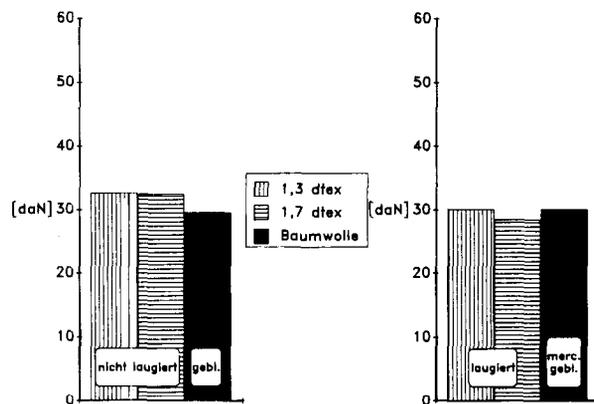


Abb. 2 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf die Höchstzugkraft, Schuß (kond.)

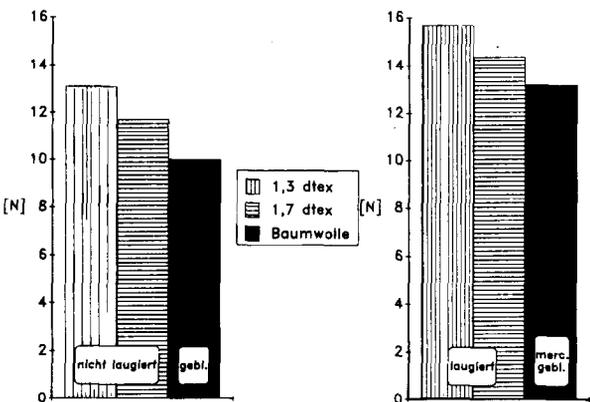


Abb. 3 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf die Durchreißkraft, Kette (kond.)

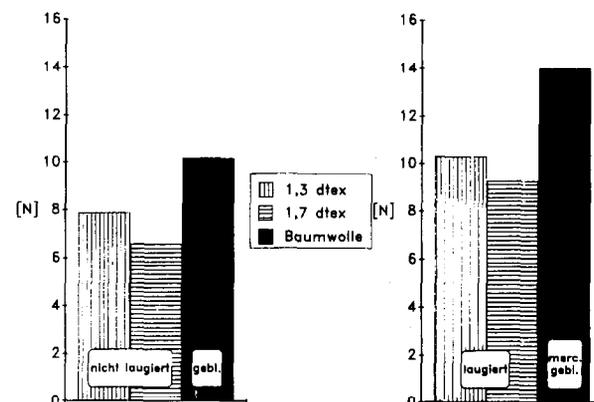


Abb. 4 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf die Durchreißkraft, Kette (naß)

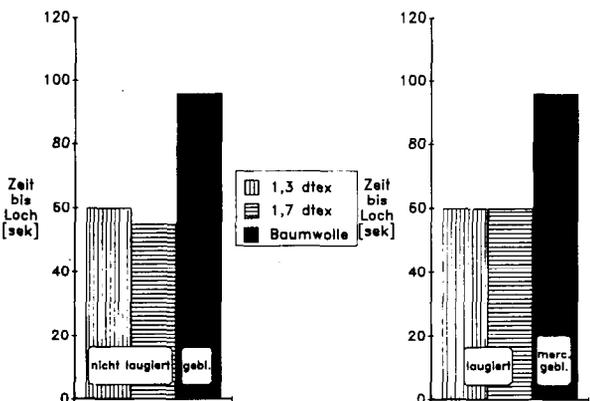


Abb. 5 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf das Scheuerverhalten (Accelerotor)

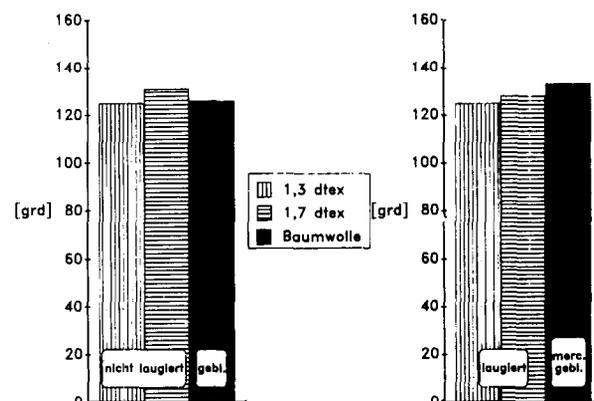


Abb. 6 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf den Knittererholungswinkel (Mittelwert K/S nach 30 min)

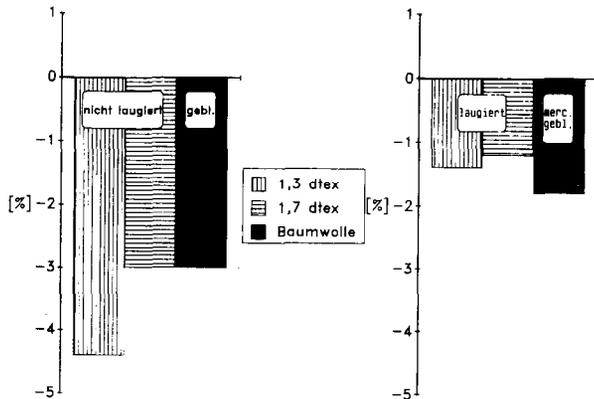


Abb. 7 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf den Waschschrumpf der Kette (10 Wäschen, 60°C, Tumbler Trocknung)

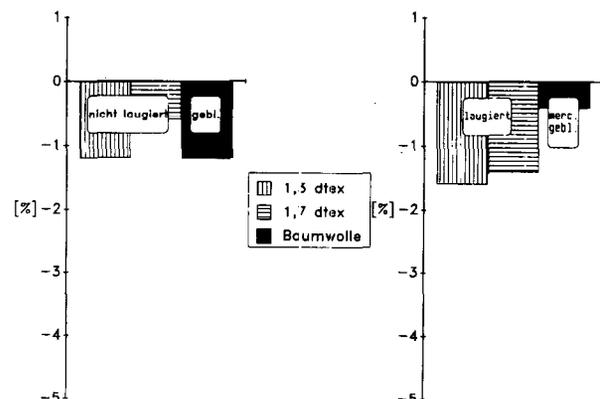


Abb. 8 Einfluß des Titers und der Vorbehandlung auf den Waschschrumpf, Schuß (10 Wäschen, 60°C, Tumbler Trocknung)

auf, wobei kein wesentlicher Titer einfluß und auch kein Einfluß der Vorbehandlung erkennbar ist. Vergleichsweise sollte die Baumwolle hier etwas besser abschneiden als die Viskosequalitäten. Andererseits zeigte sich auch bei Versuchen mit Köpergeweben dieser Trend, in dem Fall das Gesamtniveau bindingsabhängig höher lag.

– *Waschprüfung 10 x 60°C, Tumbler-trocknung (Abb. 7 + 8)*

Ausgehend von einem etwas höheren Waschschrumpf der Ware aus Viskose 1,3 dtex werden beide Viskosequalitäten und die Baumwollware durch die jeweilige Laugenbehandlung in Kettrichtung soweit stabilisiert, daß alle Gewebe auch nach 10 Wäschen nahezu den Sanforstandard halten.

Dies ist unter Berücksichtigung des angewandten Maschinenparks als sehr gutes Ergebnis zu werten und läßt den Schluß zu, daß der Sanforprozeß auch bei den Viskosegeweben gegriffen hat.

– *Subjektive Beurteilung*

Farbausfall

Alle Qualitäten zeigten einen ruhigen Farbausfall. Das Gewebe aus dem Viskosefeintiter 1,3 dtex erreichte etwa die gleiche Farbtiefe wie jenes aus dem Standardtiter 1,7 dtex. Die normal vorbehandelte Baumwollware wies in diesem Vergleich einen entsprechend helleren-trüberen Farbausfall auf (Reactive-blue 19). Mit den Laugenbehandlungen wurde die erwartete Erhöhung in der Farbausbeute erzielt, wobei die Viskoseartikel etwa jene Sättigung erreichten wie das mercerisierte Baumwollgewebe (Reactive-blue 21).

Warengriff

Obwohl bei den Viskosequalitäten maschinen- und verfahrensbedingt eine relativ glatte Warenoberfläche mit geringem Volumen resultierte, fiel der Griff doch deutlich weicher und fließender aus als bei der Baumwollware. Das Gewebe aus dem Viskosefeintiter 1,3 dtex war dabei graduell etwas weicher als jenes aus

Viskose 1,7 dtex. Die laugenbehandelten Viskosegewebe zeigten einen vergleichsweise kernigeren Warengriff, blieben jedoch weicher als die normal vorbehandelte bzw. mercerisierte Baumwollware.

– *Vergleich der Praxis- und Laborergebnisse*

(Gewebe ohne Laugenbehandlung)

Die Gegenüberstellung der labormäßig (nicht sanforisiert) und der unter Praxisbedingungen ausgerüsteten Gewebe ergab folgende Unterschiede:

Im Gegensatz zu den Laborversuchen, wo keine Änderungen festzustellen waren, sank die *Höchstzugkraft* der Viskosefasergewebe in Praxis mit der Zunahme an kontinuierlichen Bearbeitungsgängen und der Harzausrüstung ab. Die BW-Gewebe zeigten den bekannten Festigkeitsabfall bei beiden Varianten.

Die *Scheuerbeständigkeit* der Viskosefasergewebe fiel nach den Praxisversuchen etwas besser aus als nach den Laborversuchen. Die Baumwolle zeigte etwa das gleiche Scheuerverhalten nach beiden Varianten.

Das *Knitterwinkelniveau* der Viskosefasergewebe lag bei den Praxismustern etwas unter dem der Labormusterungen. Die Baumwollware erreichte nach der Praxisveredlung ein relativ niederes Niveau und blieb damit deutlich unter den im Labor erzielten Werten.

In der *Wäsche* wiesen die in der Praxis veredelten Gewebe aus Viskose und Baumwolle zwar gute, jedoch – verglichen zu den Labormustern – etwas höhere Kettshrumpfwerte auf. Der Grund dafür ist die spannungsarme Behandlung der Labormuster während des Ausrüstprozesses selbst.

Zusammenfassung

Gewebe aus dem Viskosefeintiter 1,3 dtex haben sich in allen Kriterien als gleich gut oder besser erwiesen als solche aus dem Viskosestandardtiter 1,7 dtex. Aus den Ergebnissen dieser Praxis-

Versuche kann geschlossen werden, daß bei Verwendung von Viskose 1,3 dtex auch ohne Optimierung einzelner Verfahrensparameter eine Anhebung des Gebrauchswertniveaus von Geweben aus Viskosefasern möglich ist.

Die Laugierung der Viskosefasergewebe bzw. Mercerisierung der Baumwollware erbrachte neben der stabilisierenden und farbvertiefenden Wirkung auch positive Effekte im Hinblick auf die textilmechanischen Eigenschaften.

Bezüglich des eingesetzten Maschinenparks hat sich gezeigt, daß die ständig gebundene Warenführung auch bei Geweben aus 100% Viskosestapelfasern ein gangbarer Weg ist, Qualitäten mit guten technologischen Gesamteigenschaften, guten Schrumpfwerten sowie ansprechendem Griff und gefälliger Optik zu erzeugen.

Es ist sicher, daß die gute Waschstabilität dabei als einer der positiven Einflüsse des abschließenden Sanforprozesses anzusehen ist.

Betriebserfahrungen mit einer biologischen Kläranlage zur Behandlung der Lenzinger Zellstoff- und Papierfabriksabwässer

Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, A-4860 Lenzing/Austria

Das Hauptprodukt der Lenzing AG sind Viskosefasern, die aus dem Gänze selbst hergestellten Buchenzellstoff erzeugt werden. Daneben wird in einem Ausmaß von etwa 10 % der gesamten Zellstoffproduktion Papierzellstoff aus Fichte für eine angeschlossene Papierfabrik hergestellt. Am Hauptstrang wird ausschließlich Faserzellstoff, am Nebenstrang, alternierend in Perioden von jeweils 3 bis 4 Wochen, Papier- oder Faserzellstoff produziert. Seit mehr als einem Jahr werden sämtliche Abwässer aus der Zellstoff- und Papierproduktion in einer aeroben biologischen Reinigungsanlage behandelt.

Der aerobe biologische Abbau erfolgt nach der Neutralisation in einer volldurchmischten, einstufigen Belebung, die zweistraßig ausgeführt ist. Bei einer mittleren CSB-Raumbelastung von 4,1 kg/m³.d mit Schwankungsbreiten bis zu 20 % und einem Schlammalter von 3 bis 4 Tagen beträgt der CSB-Abbau während der reinen Faserzellstoffproduktion mehr als 80 %, während der partiellen Papierzellstoffproduktion 75 bis 80 %, der BSB₅-Abbau hingegen, unabhängig von der Abwasserzusammensetzung, mehr als 97 %.

Der Grund für die hohe Raum-Zeitausbeute ist die günstige Reaktions-temperatur von 37°C, eine relativ hohe CSB-Konzentration und der hohe Anteil sehr leicht abbaubarer Substanzen.

Da die Abwässer nahezu keine stickstoff- und phosphorhaltigen Verbindungen enthalten, müssen diese Nährstoffe in Form von Harnstoff und Triplesuperphosphat in einem $\Delta\text{CSB} : \text{N} : \text{P}$ -Verhältnis von 100 : 2,2 : 0,8 dosiert werden.

Gemäß der CSB-Bilanz bei einem mittleren Schlammalter von 3,2 Tagen fallen 33 % des abgebauten CSBs als Überschussschlamm an.

Die Sauerstoffversorgung der Belebungsbecken erfolgt über die von der VOEST Alpine AG entwickelten Mischstrahldüsen. Im Abwasserbetrieb sind K_L-Werte von 10 bis 18 l/h, eine Sauerstoffausnützung zwischen 20 und 50 % und ein Sauerstofftrag bis zu 2,1 kg O₂/kWh erreichbar.

Die Neigung zur Blähschlamm-Bildung ist sehr hoch, was insbesondere in der Anfangsphase zu ernsthaften Betriebsproblemen führte.

Die konventionellen Methoden zur Blähschlamm-Bekämpfung, wie die Dosierung von Eisensalzen und/oder Polyelektrolyten bzw. erhöhte P-Zugabe, brachten nur wenig Erfolg.

Nur kurzfristige Verbesserungen konnten nach massivem Einsatz von H₂O₂ oder Hypochlorit erzielt werden. Als bisher einzig wirksames Mittel zur Blähschlamm-Bekämpfung erwies sich die Zugabe von feinkörnigem Braunkohlenkoksstaub. Nach einer etwa 10wöchigen Einarbeitungszeit, in der die Dosierung langsam bis auf 80 ppm gesteigert wurde, sank der Schlammindex von ursprünglich mehr als 300 auf unter 100 ml/g. Neben der Verbesserung des Sedimentationsverhaltens wurde auch eine Erhöhung (um 3 Prozentpunkte) und Stabilisierung des CSB-Abbaus registriert. Im Vergleich zu herkömmlichen Biologien ist die Hemmwirkung bei Stoßbelastungen durch toxische Stoffe stark reduziert.

Lenzing AG's main product is viscose fibres made from entirely self-produced beech pulp. In addition, paper pulp from spruce is produced for an attached paper mill, accounting for about 10 % of total pulp production. The main line output consists exclusively of fibre pulp, whereas the second line alternately produces paper pulp or fibre pulp, each for periods of 3 to 4 weeks. For more than one year now, the whole of the waste waters from pulp and paper production have been treated in an aerobic biological purification plant.

Aerobic biodegradation is effected after neutralization in a thoroughly mixed, single-step activation process, in two lines. Given an average COD-space time yield of 4.1 kg/m³.d with variations of up to 20 % and a sludge age of 3 to 4 days, the degradation of COD during the production of fibre pulp alone amounts to more than 80 %, during the partial production of paper pulp it is 75 to 80 %, whereas the degradation of BOD amounts to more than 97 % irrespective of the sewage composition.

The reason for this high space-time yield are the favourable reaction temperature of 37°C, a relatively high COD-concentration, and the high share of easily degradable substances.

Since the sewage contains hardly any compounds containing nitrogen and phosphorus, these nutritive substances must be added in the form

of urea and triplesuperphosphate in a ratio of $\Delta\text{COD} : \text{N} : \text{P}$ of 100 : 2.2 : 0.8. Given an average sludge age of 3.2 days, 33 % of the degraded COD accumulates in the form of excess sludge.

The oxygen supply to the activation basins is effected by means of mixing jet nozzles developed by VOEST Alpine AG. Via the treatment of the waste waters, K_L-a-values of 10 to 18 l/h may be obtained, as well as an utilization of oxygen of 20 to 50 %, and an oxygen yield of up to 2.1 kg of O₂/kWh. The possibility of bulking sludge forming is very high, which leads to serious operational problems particularly during the starting period.

Conventional methods of controlling the accumulation of bulking sludge, such as the addition of iron salts and/or polyelectrolytes, as well as an increased addition of phosphorus have not been successful. The use of large amount of H₂O₂ or hypochlorite only, leads to short-term improvements. The only effective means of avoiding bulking sludge turned out to be the addition of fine grained brown coal dust. After about 10 weeks of incorporation in which the dosage was gradually increased to up to 80 ppm, the sludge index fell from initially more than 300 to below 100 ml/g.

Apart from improved sedimentation characteristics, an increase as well as a stabilization of COD-degradation was recorded. Compared with conventional biologies the inhibitive effect with respect to transient loads is strongly reduced due to the toxic substances.

1. Einleitung

Die Lenzing AG produziert Zellstoff zur Weiterverarbeitung zu Viskosefasern und Papier. Für die Herstellung von Faserzellstoff (Modal-, N-, Z-Fasern) wird Buchenholz (BKZ), für die Papierzellstoffherzeugung Fichtenholz (FPZ) eingesetzt.

Im Jahresschnitt entfallen 90 % der gesamten Zellstoffproduktion auf die BKZ-Produktion, 10 % auf die FPZ-Produktion.

Die Zellstoffherstellung erfolgt in zwei voneinander unabhängigen Produktionsstrahlen, einem Hauptstrang mit 75 bis 78 % der Gesamtkapazität für die ausschließliche BKZ-Produktion und einem Nebenstrang, an dem, alternierend in Abständen von etwa drei Wochen, Papier- und Faserzellstoff erzeugt werden.

Der Holzaufschluß erfolgt nach dem sauren Magnesium-Bisulfitverfahren, für beide Zellstoffqualitäten mit derselben Kochsäurezusammensetzung.

Der gewaschene und sortierte Buchenrohcellstoff, Kappawert 7, wird gaschlörfrei nach der Sequenz EOP/H/P gebleicht.

Die Fichtenrohcellstoffe mit Kappawerten um 20, werden in einer vierstufigen Bleiche C/PE/H/P delignifiziert. Bisher wurden etwa 70 % der ursprünglich eingesetzten Chlormenge durch Peroxid ersetzt. Ein vollständiger Chlorersatz erscheint kurzfristig aus Qualitätsgründen (Festigkeit, Weißbeständigkeit, Verunreinigungen, ...) nicht möglich.

Bei der Zellstoffherzeugung fallen mehr als 60 % des Holzes als Nebenprodukte an, die ursprünglich zur Gänze ohne weitere Behandlung in den Vorfluter emittiert wurden.

Aufgrund einer umfassenden Verfahrensumstellung Anfang der sechziger Jahre (Lenzinger Magnesium-Bisulfitverfahren) und der dadurch ermöglichten Abaugenerfassung und Verbrennung, einer konsequenten Kreislaufschließung in der Zellstoffwäsche und -bleiche, der Umstellung von Chlor- auf Sauerstoff-Peroxidbleiche bei der BKZ-Produktion und der Extraktion und Aufarbeitung von Essigsäure und Furfural aus dem Brüdenkondensat gelang es, 93,5 % der Nebenprodukt-CSB-Fracht zu verwerten und damit dem Vorfluter fernzuhalten.

Die restlichen 6,5 % fallen als organisch hochbelastete Abwässer an (50 % davon aus der Bleiche, 12 % Waschverlust, 32 % Restbrüdenkondensate und 6 % aus der Chemikalienrückgewinnung)!

Diese werden gemeinsam mit Abwässern aus der Papierherzeugung (CSB-Frachtanteil nur 5 %) in einer einstufigen aeroben Kläranlage behandelt. Die Anlage repräsentiert mit einem Anschlußwert von 620 000 Einwohnergleichwerten die erste Ausbaustufe der biologischen Reinigungsanlage der Lenzing AG.

Im Februar 1987 erfolgte die Inbetriebnahme, drei Monate später nahm die Anlage ihren Vollbetrieb auf.

In einer zweiten Ausbaustufe, die in den nächsten zwei bis drei Jahren fertiggestellt sein wird, werden die Abwässer aus der Faserproduktion, nach einer mechanischen Vorreinigung, vollbiologisch gereinigt. Damit erhöht sich die Gesamtkapazität der biologischen Kläranlage auf 830 000 Einwohnergleichwerte.

In vorliegendem Bericht werden die bisherigen Ergebnisse und Erfahrungen aus dem Betrieb der ersten Ausbaustufe der Lenzinger Kläranlage dargestellt und diskutiert.

2. Verfahrenstechnisches Konzept der Abwasserreinigung

Die erste Ausbaustufe der biologischen Kläranlage für Abwässer der Zellstoff- und Papiererzeugung umfaßt eine einstufige Belebung ohne mechanische Vorklärung. Belebung, Nachklärung und sämtliche Schlammkreisläufe (Rücklaufschlamm, Überschußschlamm,...) sind zweistraßig ausgeführt.

Die Produktionsabwässer passieren Grob- und Feinrechen und gelangen in eine zweistufige Neutralisation. Als Neutralisationsmittel wird eine 3 bis 6 %ige Kalziumhydroxidsuspension eingesetzt, die in einer eigenen Kalklöschanlage hergestellt wird. Das neutralisierte Abwasser wird nun in das zentrale Verteilungsbauwerk, den sogenannten Mischschacht gepumpt. Dort münden auch die häuslich kommunalen Abwässer, das Filtrat der Schlammpresse, das Dekantat und die Sickerwässer einer nahegelegenen Aschedeponie ein.

Die häuslichen Abwässer und das Filtrat der Schlammpresse werden durch Feinrechen und Sandfang mechanisch grob gereinigt. Harnstoff als N-Quelle, Triple-Superphosphat als P-Quelle werden in Wasser gelöst und über den häuslich kommunalen Abwasserstrang der Belebung zugeführt.

Über verstellbare Wehre gelangt das dem Mischschacht zufließende Abwasser in die den Belebtschlammreaktoren zugeordneten Überfallkammern. Ein interner Kreislauf zwischen Belebungsbecken und Überfallkammern garantiert die für das Belüftungssystem notwendige Treibwassermenge von 3600 m³/h pro Becken.

Die Sauerstoffversorgung der Bakterien erfolgt mit Hilfe eines Zweistoffdüsen systems nach dem Prinzip der Mischstrahldüse. In einer radialen Anordnung befinden sich 45 cm oberhalb der Beckensohle je 167 Düsen mit einem engsten Querschnitt von 25 mm.

In einem Winkel von 90° zur Treibstrahlebene wird Luft mit Hilfe eines Turbogebälges der Mischstrahldüse zugeführt. Die Luftmenge ist im Bereich von 1 bis 2,3 Nm³/m³ pro Beckeninhalt und Stunde regelbar. Die Treibwassermenge ist konstant.

Die beiden Belebungsbecken sind in Rundbauweise ausgeführt. Sie sind 10 m tief, haben einen Durchmesser von 31 m und damit ein Gesamtvolumen von je 7500 m³.

Nach Aufenthaltszeiten von 10 bis 17 h gelangt die Suspension *gereinigter Abwasser-Belebtschlamm* über ein zentrales Bauwerk mit seitlich angebrachten Tauchwänden in die ebenfalls zweistraßig ausgeführte Nachklärung (Tab. 1).

Die Nachklärbecken sind im Mittel 4,6 m tief und haben eine Oberfläche von je 2140 m². Die Oberflächenbeschickung beträgt zwischen 0,2 und kurzzeitig maximal 0,45 m³/m²h. Der sedimentierte Schlamm wird mittels Schild- (äußeres Kreissegment) und Saugräumer (inneres Kreissegment) erfaßt und in die beiden Belebungsbecken zurückgepumpt.

Verfahrenstechnisch ist jede Kombination zwischen den Belebungs- und Nachklärbecken möglich (Abb. 1).

Der Überschußschlamm wird mit Kalk konditioniert und für jede Straße separat in die Eindicker abgepumpt. Der auf 1,5 bis 3,5 % Trockengehalt konzentrierte Schlamm wird zur Schlammmentwässerung gefördert. Dort wird er mit cellulosehaltigem Primär-

schlamm aus der Zellstoff-, Papier- und Faserproduktion gemischt, mit organischen und anorganischen Flockungshilfsmitteln versetzt und schließlich mit Hilfe zweier Doppelsiebbandpressen auf einen Mindesttrockengehalt von 23 % (im Mittel 27 %) entwässert. Der Schlammkuchen wird zusammen mit Rinde und Kohle in einem Wirbelschichtkessel verfeuert. Die Asche wird in einer abgedichteten (Folie) Deponie gelagert, deren Sickerwässer wieder in die ARA zurückgeführt werden.

Tabelle 1: Dimensionen der wichtigsten Bauwerke

	Tiefe [m]	Durchmesser [m]	Gesamtvolumen [m ³]
Belebungsbecken	10,0	31	15.000
Nachklärbecken	4,6	51,5	19.820
Eindicker	1,0	20	2.480

3. Abwassercharakterisierung

Wie bereits erwähnt, werden neben den Prozeßabwässern aus der Zellstoff- und Papiererzeugung auch die häuslichen Abwässer des Werkes, das Filtrat der Schlammmentwässerung, das Dekantat der beiden Schlammendicker und das Deponiesickerwasser der Belebungsanlage zugeführt. Der CSB-Frachtanteil der Prozeßabwässer beträgt 92,2 % des gesamten CSBs und 95 % des gelösten CSBs (Tab. 2).

Tabelle 2: CSB-Frachtbilanz des Abwasserzulaufes, normiert auf die gesamte Fracht = 100 %

Abwasserart	CSB gesamt	CSB gelöst, $\theta = 3\mu$
Zellstoff/Papier	92,2	87,8
Schlammfiltrat, kommun.		
Abwasser, Sickerwasser	5,5	2,5
Dekantat der Schlammendicker	2,3	2,0
Summe vor Neutralisation	100,0	92,3
Summe nach Neutralisation	100,0	82,4

Die in Tabelle 2 angeführte CSB-Bilanz zeigt außerdem, daß durch die Neutralisation der Zellstoff- und Papierfabriksabwässer auf pH 7,5 mit Kalziumhydroxid immerhin 10 % der gelösten Abwasserfracht als filtrierbare und sedimentierbare Feststoffe anfallen. Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um makromolekulare Lignin- oder ligninähnliche Verbindungen mit sauren Gruppen (Carboxyl-, Enol- und Phenolgruppen), die unlösliche Kalziumverbindungen bilden. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die Intensität der Abwasserfärbung, gemessen als spektraler Absorptionskoeffizient bei 420 nm, nach der Zugabe von Kalkmilch um mehr als 20 % im Vergleich zum Rohabwasser abnimmt.

3.1. Qualitative und quantitative Zusammensetzung des neutralisierten Mischabwassers

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Kläranlagenzulaufes ist während der Perioden einheitlicher Produktionsverhältnisse relativ konstant. Bei Produktionsumstellungen am Strang 2, beispielsweise von Buchenfaserzellstoff zu Fichtenpapierzellstoff, sind jedoch signifikante, qualitative und quantitative Änderungen der Abwasserzusammensetzung, die sich in erster Linie auf die Abbaubarkeit auswirken, festzustellen. Die wichtigsten Unterschiede zwischen BKZ- und FPZ-Abwasserzusammensetzung bestehen (Tab. 3):

Tabelle 3: Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen BKZ und FPZ-Abwässern

		BKZ	FPZ
CSB/AOX	-	617	143
$\frac{u(\lambda)}{CSB}$	$\frac{1}{m} \frac{g}{kg} \cdot 10^{-2}$	0,170	0,208
CSB-Konz.,			
gelöst [g/l]		2,47	1,87
$\frac{\alpha(\lambda)}{CSB} \dots$	refraktärer CSB-Anteil		

- im CSB/AOX-Verhältnis,
- im Anteil refraktärer Abwasserinhaltsstoffe (Ligninverbindungen),
- bei der CSB-Konzentration.

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Abwasserdaten, getrennt nach Produktionsperioden, zusammengefaßt.

Bei den Summenparametern wurden die Tagesmittelwerte eines halben Jahres ausgewertet.

Tabelle 4: Qualitative und quantitative Zusammensetzung des neutralisierten Mischabwassers „Kläranlagenzulauf“

Parameter	Einheit	Produktionsperiode BKZ		Produktionsperiode FPZ	
		Mittelwert	Std.abw.	Mittelwert	Std.abw.
Q	m ³ /h	989	75	1220	61
CSB _{gesamt}	mg/l	2966	195	--	--
CSB _{S₁O=3µ}	mg/l	2466	240	1871	124
TOC _{S₁O=3µ}	mg/l	811	83	611	47
BSB ₅	mg/l	1260	170	920	130
AOX	mg/l	4,0	0,8	13,1	3,4
TSS	mg/l	532	200	337	140
VSS	mg/l	230	110	150	80
Methanol	mg/l	150			
Äthanol	mg/l	3			
Hydroxiaceton	mg/l	15			
Essigsäure	mg/l	365			
Furfural	mg/l	32			
Furfurylalkohol	mg/l	13			
Propionsäure	mg/l	6			
Buttersäure	mg/l	8			
"Hemicellulose"	mg/l	1280			
"Lignin"	mg/l	240-270			
a ₍₄₂₀₎	1/m	41,8	8,7	39,2	5,3
T	° C	33,4	1,1	34,1	1,4
Lf	µS/cm	3060	290	2500	260
pH	--	7,5	0,4	7,3	0,2

Beim BKZ-Abwasser beträgt der Anteil der wasserdampfflüchtigen Fraktion (sehr gut abbaubare Inhaltsstoffe) am Gesamt-CSB 31 %, am abbaubaren CSB 37 %.

Im internationalen Vergleich der Zellstoffabwässer (L a i c h t e r⁸, C h r i s t m a n n⁴) nehmen die Lenzinger Abwässer eher eine Sonderstellung ein. Sie weisen wesentlich günstigere CSB/AOX-Verhältnisse (international übliche CSB/AOX-Faktoren: 20 - 50 !) einen geringen Anteil refraktärer Stoffe und höhere Konzentrationen gut abbaubarer Inhaltsstoffe auf.

Die Ursachen dafür sind der hohe Produktionsanteil Buchenkunstfaserzellstoff und die chlorfreie BKZ- bzw. chlorarme FPZ-Bleiche.

4. Betriebsergebnisse

4.1. Anlagenbelastung

Aufgrund der kontinuierlichen Produktionsweise ergibt sich eine relative gleichmäßige Abwasserfracht im Kläranlagenzulauf. Die gelöste TOC-Fracht im Zu- und Ablauf der Kläranlage wird online gemessen und vom Prozeßrechner als Halbstundenmittelwert berechnet und auf PC gespeichert. Mit diesen Informationen ist es möglich, einen repräsentativen, „statistischen“ Tagesverlauf zu berechnen. In Abbildung 2 ist der mittlere Tagesgang und der 99 %-Vertrauensbereich der CSB-Raumbelastung (TOC * 3,03 = CSB; r = 0,98) während der BKZ-Produktion dargestellt.

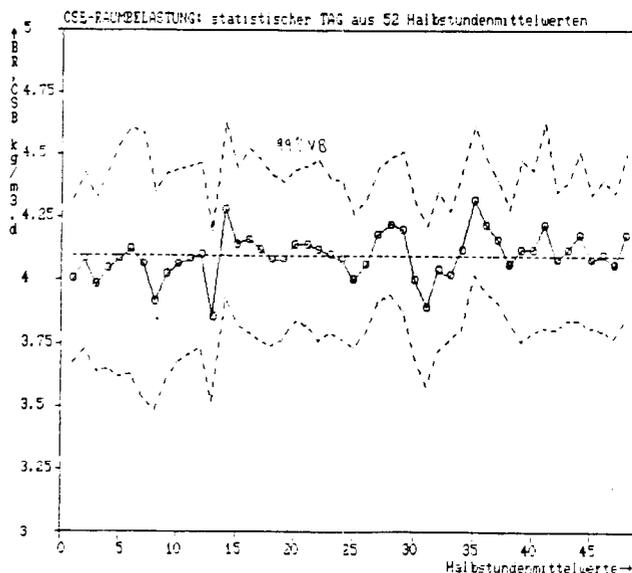


Abb. 2: CSB-Raumbelastung

Bei der mittleren CSB-Raumbelastung von 4,1 kg/m³.d beträgt die Unschärfe eines 99 % VBs maximal 9 % nach unten bzw. nach oben. Wertet man die einzelnen Halbstundenmittelwerte aus, so werden im Bereich von halben Stunden in 10 % der Fälle CSB-Raumbelastungen von 5,0, in 1 % der Fälle CSB-Raumbelastungen von 6,5 kg/m³.d überschritten. Bei den Tagesmittelwerten wird nur in 10 % der Fälle eine Raumbelastung von 4,4 überschritten, die maximale Tagesraumbelastung betrug innerhalb des Auswertezwischenraumes 4,8 kg/m³.d.

Die Auswirkungen der üblichen Frachtschwankungen im Zulauf auf die Ablaufqualität zeigt die Abbildung 3.

Man erkennt, daß der Tagesverlauf der Ablauffracht im Prinzip den Schwankungen im Zulauf folgt, jedoch in wesentlich geglätteter Form. Die statistische Auswertung (HV - der HMWs in Zu- und Ablauf) zeigt, daß eine CSB-Zulauf-Frachterhöhung um 0,56 t/h (in 10 % der Fälle) eine Frachterhöhung um 0,06 t/h im Ablauf, eine CSB-Frachterhöhung um 1,2 t/h (in 1 % der Fälle) eine um 0,2 t/h im Ablauf zur Folge hat.

4.2. Gelöste Abwasserinhaltsstoffe

Die Reinigungsleistung wird seit der Inbetriebnahme der Kläranlage sowohl in den einzelnen Belebtschlammstraßen als auch in der Gesamtanlage täglich auf der Basis CSB, TOC und BSB₅ überprüft. Nachdem die einzelnen Belebungsbecken teilweise unterschiedlich belastet und betrieben werden, ist eine getrennte Auswertung sinnvoll. Seit Anfang dieses Jahres werden im Rahmen von Betriebsversuchen in den einzelnen Belebtschlammreaktoren unterschiedliche Strategien zur Blähschlammbekämpfung verfolgt. In Straße 1 wird Braunkohlen-

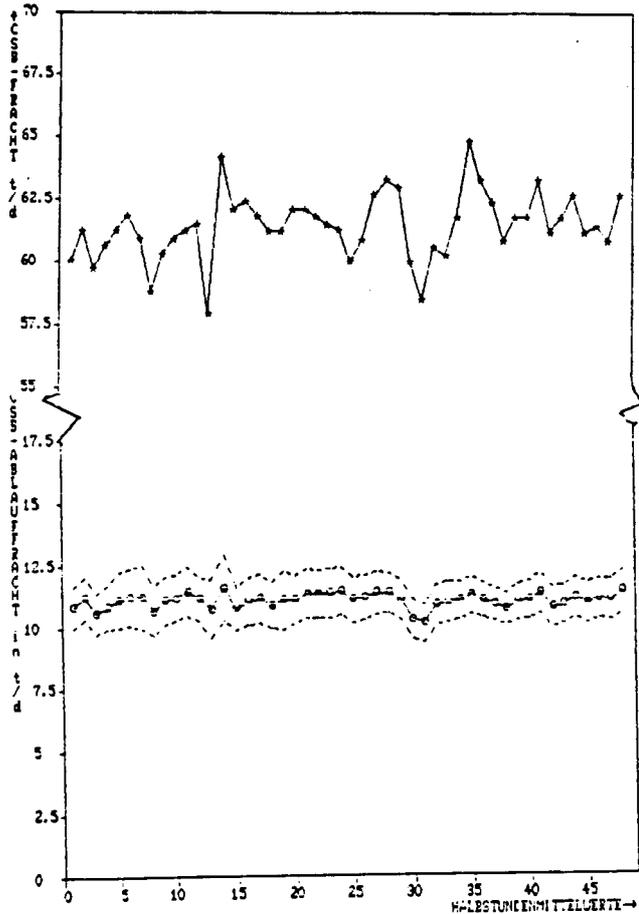


Abb. 3: Auswirkungen der üblichen Frachtschwankungen im Zulauf auf die Ablaufqualität

koksstaub, in Straße 2 bis Ende April Eisensulfat, im Mai zusätzlich Braunkohlensstaub dosiert. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen den Verlauf der CSB-, TOC- und BSB₅-Abbauraten. Während die BSB₅-Abbauraten, unabhängig von den Produktionsverhältnissen, in Belebung 1 im Schnitt 98,9 %, in Belebung 2 im Schnitt 97,5 % betragen, zeigen CSB- und TOC-Abbauraten deutliche Abhängigkeiten von der Abwasserzusammensetzung (BKZ/ FPZ-Fahrweise) und von den Reaktionsbedingungen (Straße 1/Straße 2).

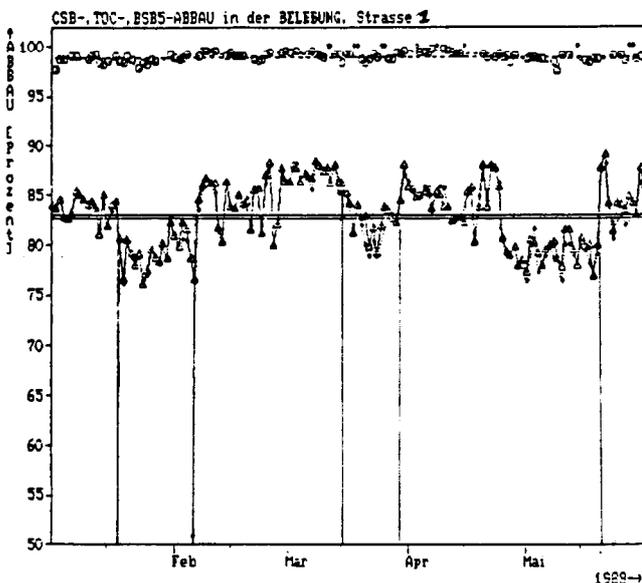


Abb. 4: CSB-, TOC-, BSB₅-Abbauraten in der Belebung, Straße 1

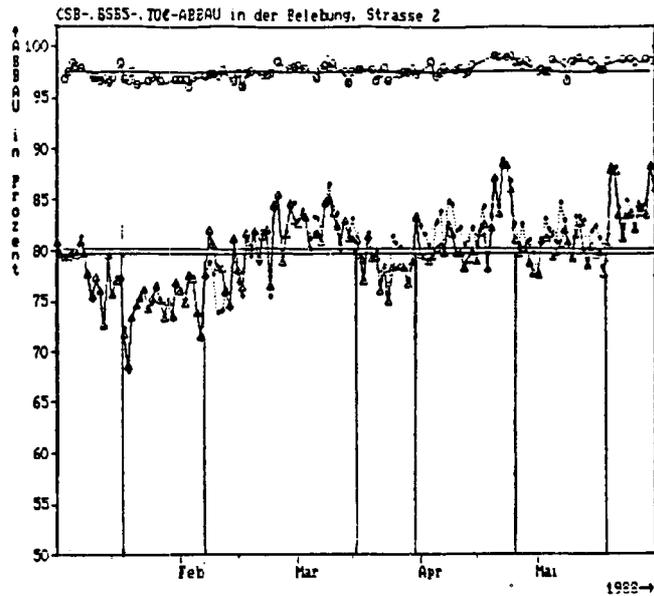


Abb. 5: CSB-, TOC-, BSB₅-Abbauraten in der Belebung, Straße 2

In Tabelle 5 sind die CSB-Abbauraten und die wichtigsten Prozeßparameter der einzelnen Produktionsphasen zusammengefaßt.

Tabelle 5: Betriebsergebnisse

Produkt	CSB-Abbau	t _s	B _{TS,CSB}	C _{Kohle}	ISV	CSB	a(λ)	
Phase	Straße	%	[d]	kg	ml	AOX	CSB	
				%	g			
BKZ	1	83,8	2,8	0,92	3	522	656	0,179
	2	78,0	3,5	0,88	0	262	656	0,179
FPZ	1	79,4	2,7	0,88	5	340	158	0,19
	2	74,5	2,8	0,94	0	310	158	0,190
BKZ	1	85,4	3,2	0,74	9	114	697	0,158
	2	81,1	2,6	0,78	0	299	697	0,158
FPZ	1	82,0	3,2	0,76	7	139	178	0,187
	2	78,3	2,8	1,03	0	365	178	0,187
BKZ	1	84,3	3,5	0,71	7	127	655	0,146
	2	81,7	3,8	0,85	0	269	655	0,146
FPZ	1	79,5	4,0	0,66	7	72	129	0,207
	2	80,8	3,6	0,75	5	234	129	0,207
BKZ	1	84,6	4,2	0,64	8	63	599	0,154
	2	84,3	3,9	0,70	8	143	599	0,154

Mit Hilfe einer multiplen Regressionsanalyse (der einzelnen Tagesmittelwerte) wurde der Einfluß der beobachteten Parameter Schlammalter (t_s), Schlammbelastung (B_{TS}), Kohlekonzentration (C_K) im Belebtschlamm, CSB/AOX-Verhältnis und der Anteil refraktärer CSB-Inhaltsstoffe (a(λ)/CSB) auf den CSB-Abbau ausgewertet.

Dabei zeigt sich, daß der Einfluß der Reaktionsparameter t_s und B_{TS} von den Faktoren Kohlegehalt des Belebtschlammes, CSB/AOX-Verhältnis und refraktärer CSB-Anteil deutlich übertrifft wird.

$$(1) \eta \text{ CSB} = 0,588 \cdot C_K + 0,0081 \cdot \text{CSB/AOX} + 75,1$$

r = 0,92 : Signifikanz > 0,9999

$$(2) \eta \text{ CSB} = 0,573 \cdot C_K + 0,0057 \cdot \text{CSB/AOX} - 33,8 \cdot a(\lambda)/\text{CSB} + 82,1$$

r = 0,93 : Signifikanz > 0,9999

Der Einfluß der Kohle auf die Reinigungsleistung ist hoch (+ 3 Prozentpunkte), wird aber bei dieser Berechnung etwas überschätzt, da die zwischen den einzelnen Belebungsstraßen differierende Abbauleistung zumindest auch teilweise durch Nährstofflimitierung verursacht wurde. Man erkennt jedoch, daß das CSB/ AOX-Verhältnis im Bereich 100 bis 700 um mehr als 4 % den CSB-Abbauwirkungsgrad beeinflusst.

4.3. Feststoffbilanz

Da im Zulauf zur Kläranlage zum Teil erhebliche Feststoffmengen enthalten sind, ist eine exakte Bilanzierung des Belebtschlammzuwachses nur durch die tägliche Erfassung sämtlicher ein- und austretender Feststofffrachten möglich. Dabei stellen wir fest, daß der spezifische Biomasseertrag ($Y = \Delta TS / \Delta CSB$) bei konstanter Reaktionstemperatur ($T = 36,7^\circ C$) nur vom Schlammalter abhängt.

$$(3) Y = \frac{0,74}{(1 + 0,39 \cdot t_s)} ; Y_{max} = 0,74$$

Zusammenhänge zwischen Abwasserart (BKZ/FPZ) und Schlammzuwachs konnten wir nicht feststellen. In der Abbildung 6 ist die über einen Zeitraum von einem halben Jahr gemittelte Feststoffbilanz in Form der Gesamtfeststoffe und Glühverluste (σTS bei $550^\circ C$) (TS) und als CSB-Äquivalent (CSB_{TS}) dargestellt.

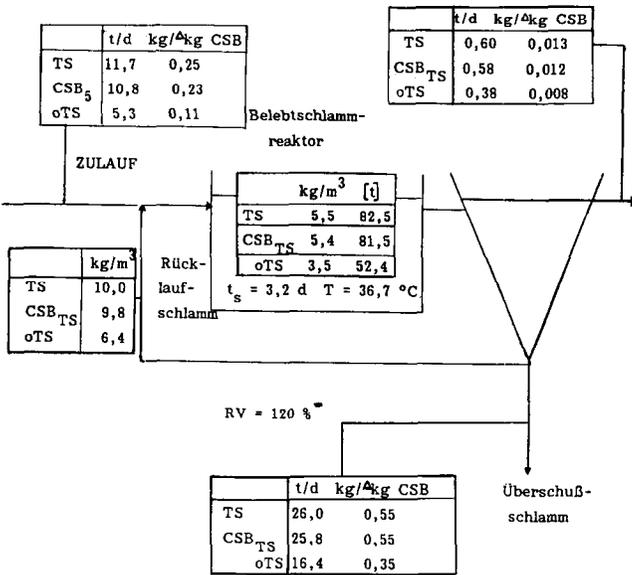


Abb. 6: Feststoffbilanz

Der spezifische Biomasseertrag beträgt bei einem Schlammalter von 3,2 d und einer Reaktionstemperatur von $36,7^\circ C$ $0,31 \text{ kg/kg}$ abgebauten CSB.

4.4. Sauerstoffversorgung

4.4.1. Belüftungssystem

Die Belüftung erfolgt mit Hilfe flächig angeordneter Zweistoffdüsen. Die Düsen sind 0,5 m oberhalb der Beckensohle angeordnet. Die Druckluft wird mit Hilfe von Turboverdichtern erzeugt. Sie ist im Bereich zwischen 1 und $2,3 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ Beckeninhalte regelbar. Die konstante Treibwassermenge setzt sich aus dem Rohabwasser und einem internen Kreislaufwasser (Belebungsbecken) zusammen. Trotz eines sehr niedrigen α -Wertes (um 0,6 bis 0,7) konnten über mehrere Monate Sauerstoffertragswerte von deutlich über $2,0 \text{ kg O}_2/\text{kWh}$ erzielt werden. Mittlerweile ist aufgrund fortschreitender Verstopfung von Düsen der Sauerstoffertrag leicht sinkend. Ursache dieser Düsenverstopfung

sind Holzreste (Chips) aus der Zellstofferzeugung und Abfallstoffe aus der Papiererzeugung. Inzwischen wurden Siebe in den Abwasserzulauf eingebaut, die diese Stoffe abscheiden und somit eine weitere Beeinträchtigung der Sauerstoffversorgung verhindern. Die Tabelle 6 zeigt die wichtigsten Belüftungskennwerte aus der ersten Betriebsphase (Juni - Oktober 1987).

Tabelle 6: Belüftungskennwerte

	Mittelwert	Maximalwert
spezifische Luftmenge	1,13	2,2
$K_{1,a}$	12,3	19,0
	1,2	2,5
σC_S [g O ₂ /Nm ³ · m _{ET}]	12	20

Die folgenden Abbildungen 7, 8 und 9 geben einen Überblick über die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Belüftungseffizienz und einstellbaren Betriebsparametern.

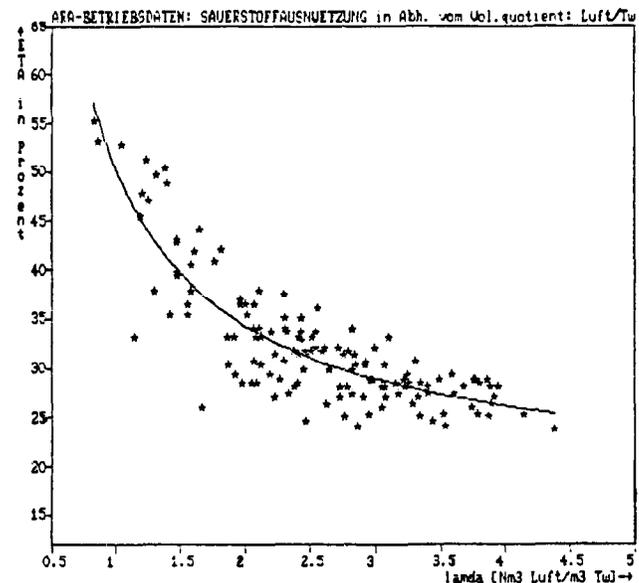


Abb. 7: O₂-Ausnutzung in Abhängigkeit von Luftmenge zu Treibwassermenge

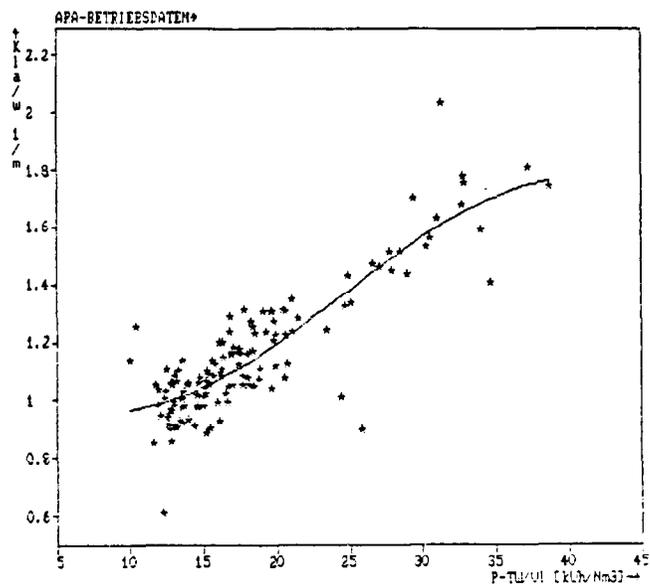


Abb. 8: K_{1,a}-Wert in Abhängigkeit von der spezifischen Dispergierleistung

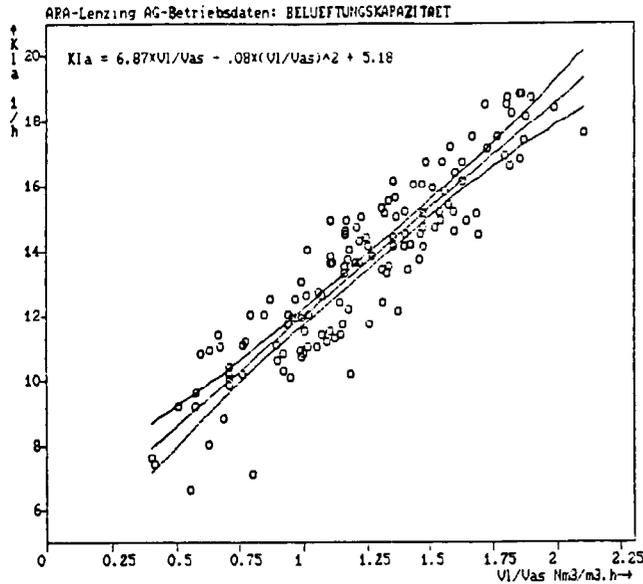


Abb. 9: $K_L a$ -Wert in Abhängigkeit von der Luftmenge

4.4.2. Sauerstoffverbrauch

Gemäß der CSB-Bilanz

$$(4) \Delta CSB = CSB_{ÜS} + OV$$

beträgt der spezifische Sauerstoffverbrauch bei $t_s = 3,2$ d $0,67 \text{ kg O}_2/\text{kg CSB}$: Die einzige erkennbare Einflußgröße ist das Schlammalter, da die Reaktionstemperatur konstant 37°C beträgt. Als typische O_2 -Verbrauchsdaten (bei 37°C) wurden die in Tabelle 7 dargestellten Werte ermittelt.

Tabelle 7: Sauerstoffverbrauchsraten

Atmung	$\text{g O}_2/\text{kg TS}_R \cdot \text{h}$
endogene Atmung	7,2
Substratatemung ($B_{TS} = 0,8$)	14,5
max. Atmung	54

4.5. AOX-Bilanz

Die Organochlorverbindungen im Zellstoffabwasser entstehen in der Chlor- und Hypochloritbleiche. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist die AOX-Bildung zu Zeiten ausschließlicher BKZ-Produktion wegen der fehlenden Chlorbleiche wesentlich geringer als zu Zeiten partieller FPZ-Produktion. In der Tabelle 8 sind die AOX-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage angeführt.

Tabelle 8: AOX-Bilanz

	Produktionsperiode	
	BKZ	FPZ
AOX-Konzentration		
[mg/l]		
ARA Zulauf	4,0	13,4
ARA Ablauf	1,5	5,5
Elimination [%]	62,5	59,0

Die AOX-Eliminationsrate (FPZ) betrug in der ersten Betriebsphase (Juni bis Oktober 1987) nur 30 %. Durch Verringerung des Cl-Einsatzes einerseits - bei konstantem Hypochloriteinsatz erhöht sich das Verhältnis Hypo- zu Chloreinsatz - und durch den Einsatz von Braunkohlekoks andererseits hat sich mittlerweile die AOX-Eliminationsrate der 60-Prozentmarke genähert.

Die Auswertung einer BKZ-Periode ergab, daß etwa 53 % der eliminierten Organochlorverbindungen mit dem Überschußschlamm als AOX ausgetragen werden. Der Rest dürfte in der Belegung gestrippt werden. Diese Annahme wird durch die beobachtete, signifikante Abhängigkeit der Gesamt-AOX-Eliminationsrate von der hydraulischen Verweilzeit unterstützt.

$$(5) \eta \text{ AOX (\%)} = 1,43 \cdot \text{HRT [h]} + 43$$

HRT-Bereich 10 - 20 h !

Ein Zusammenhang zwischen AOX-Elimination und Schlammalter wurde nicht beobachtet.

5. Betriebsprobleme

5.1. Probleme und Ursachen

Nach zweimonatigem, problemlosem Vollbetrieb der Kläranlage kam es aufgrund zu hoher Schlammviskositäten zu einem Ausfall der Saugräumer und Heber in den Nachklärbecken. Die Retourschlammförderung war unterbrochen, der Schlamm setzte sich am Boden des Nachklärbeckens ab und begann zu faulen. In der Folge vermehrten sich die fadenförmigen Bakterien, und der Schlammindex begann zu steigen (Abb. 10).

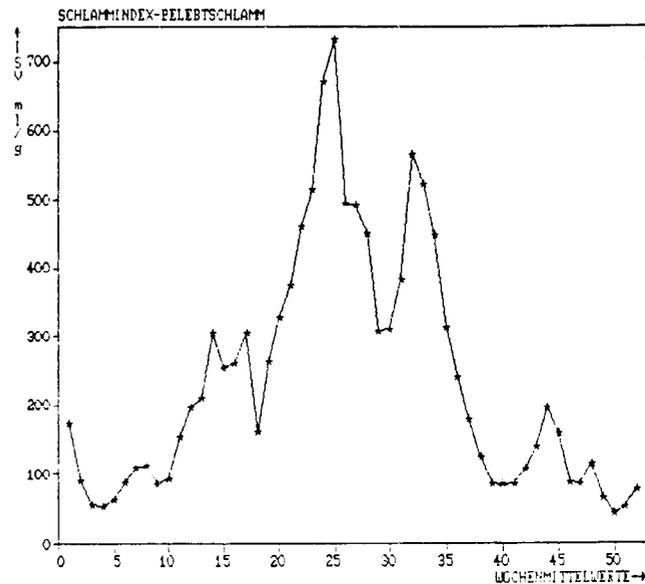


Abb. 10: Zeitlicher Verlauf des Schlammindex seit Vollbetrieb der Anlage

Dies führte in der Folge zu unbeherrschbaren Schlammverlusten, da wegen der hohen TS-Gehalte ($> 10 \text{ g/l}$) in der Belegung die maximale Überschußschlammmentnahme geringer war als der Anstieg des Schlammspiegels in den Nachklärbecken.

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Ursachen für dieses massive Wachstum fadenförmiger Mikroorganismen wirklich aufzuklären. Es ist jedoch auffallend, daß die Fädigkeit des Belebtschlammes immer dann stark zunimmt, wenn entweder im Rohwasserzulauf oder in gewissen Zonen der Belebungsbecken (Bodennähe, Ablagerungen von organischem Material) und Nachklärbecken hohe Konzentrationen an Versäuerungs-

produkten, wie Essigsäure (50 - 1000 ppm), Propionsäure (20 - 35 ppm), Buttersäure (8 - 20 ppm) und Valeriansäure (2 - 10 ppm) auftreten. Derzeit wird gerade von *Braun*³ der am häufigsten vorkommende fadenförmige Bakterienstamm (Thio-trix) reingezüchtet. Nach dem Abschluß der physiologischen Untersuchungen wird sich zeigen, ob diese Mikroorganismen unter den oben geschilderten Milieubedingungen Wachstumsvorteile gegenüber den nicht fadenförmigen Bakterienstämmen haben.

5.2. Blähschlammbekämpfung

Folgende Maßnahmen zur Blähschlammbekämpfung wurden durchgeführt:

Eisensalze:

Die Anfangsdosierung von 30 ppm Eisen zeigte keinerlei Verbesserungen in der Absetzbarkeit. In der Folge wurde die Dosierung bis auf 100 - 120 ppm Fe gesteigert (CSB : Fe = 20 - 25; Fe/P-Molverhältnis : 2,2 - 3).

In Betriebsphasen von Schlammindizes von mehr als 500 ml/g konnte eine gewisse Stabilisierung des Absetzverhaltens erreicht werden. Eine nachhaltige Verbesserung der Schlammabsetzeigenschaften konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Nährstoffverhältnisse:

Von Beginn an wurden Stickstoff- und Phosphorchemikalien im Verhältnis CSB : N : P wie 100 : 2,5 : 1 der Anlage zugeführt. Trotz des nach *Wagner*¹² für die Vermeidung von Blähschlamm günstigen Belebtschlamm-C : N : P-Verhältnisses von 21,5 : 3,3 : 1 wurde als Phosphorquelle auf eine schwerlösliche Ca-Phosphatmodifikation gewechselt. Gleichzeitig wurde die Dosiermenge abermals stark erhöht. Selbst P/N-Werte um 40 % änderten das ungünstige Absetzverhalten des Schlammes nicht.

Nach mehrwöchigem erfolglosen Einsatz schwerlöslicher P-Verbindungen wurde die Dosierung wieder auf gut wasserlösliches Triple-Superphosphat umgestellt.

Kalziumkarbonat:

Nach dem Scheitern sämtlicher Bemühungen setzten wir schließlich Kalziumkarbonat in einer Dosierung zwischen 1,1 bis 1,5 g/m³ als Schlammadsorber ein. Innerhalb von zwei Tagen sank der Schlammindex von 330 auf 120 ml/g ab (siehe Abb. 10: 17. Woche).

Während der dreitägigen Behandlung erhöhte sich der anorganische Anteil im Belebtschlamm von 27 auf nahe 50 %. Aufgrund der fortschreitenden Mineralisierung sank der Gehalt an organischem Stickstoff von 55 auf 23 g/kg TS und damit auch die biologische Aktivität des Belebtschlammes.

Die BSB-Konzentrationen im Ablauf stiegen von 25 mg/l auf über 100 mg/l an, die CSB-Abbaurrate sank auf unter 70 %. Trotz der positiven Ergebnisse bezüglich des Schlammabsetzverhaltens mußten wir wegen der drastisch verringerten Abbaueffizienz die Kalziumkarbonatzugabe beenden.

H₂O₂, Hypochlorit:

Gemäß den Erfahrungen von *Bode*², *Frenzel*⁷ und *Spatzler*¹¹ wurde der Rücklaufschlamm mit Hypochloritlösung behandelt: zunächst einen Tag lang mit einer Dosierung von 3 g Cl₂/kg TS. Der Schlammindex sank von 300 auf 220 ml/g ab, blieb etwa vier Tage konstant, ehe er schließlich bis auf 450 ml/g anstieg. Nun wurde mehrere Tage lang Hypochlorit mit bis zu 8 g Cl₂/kg TS in den Rücklaufschlamm dosiert. Dabei zeigten sich wiederum geringfügige Verbesserungen im Absetzverhalten, die jedoch nur von kurzer Dauer waren.

Trotz der ständig weiter praktizierten Eisensulfatdosierung stieg der Schlammindex nun dramatisch an (siehe Abb. 10: 20. - 25. Woche). Als letzter Ausweg wurde nun H₂O₂ (50%ig) in Dosen zwischen 40 und 55 g/kg TS (!) in den Rücklaufschlamm gepumpt.

Es zeigte sich auch spontan eine deutliche Verringerung des Schlammindex, der mittlerweile große Flächen der Nachklärbecken bedeckende Schwimmschlamm verschwand innerhalb von Stunden. Im Gegensatz zur Hypochlorit-Dosierung bewirkt die H₂O₂-Zugabe keine nennenswerte Verschlechterung der Ablaufqualität. Für eine Dauerdosierung sind beide Chemikalien jedoch nicht geeignet, Hypochlorit wegen des negativen Einflusses auf die Abbauprodukte der Mikroorganismen, H₂O₂ aufgrund der hohen Kosten und der allmählichen „Gewöhnung“ der Bakterien (vermehrte Katalaseaktivität).

Flockungsmittel:

Die Zugabe schwach kationaktiver Flockungsmittel ist eine effiziente und schnell wirksame Methode zur Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit des Schlammes. Bereits 3 bis 5 ppm (Mittelwert 3,5 ppm) Polyelektrolyte reichen aus, um den Index, z.B. von 450 ml/g, auf unter 250 ml/g zu halten. Eine völlige und irreversible Blähschlammeseitigung ist nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht möglich. Zu beachten ist, daß nach längerer Dosierung bei entsprechend hohem Schlammalter die organischen Makromoleküle (durch biochemische Reaktionen) in ihrer Molekülstruktur so verändert werden, daß sie ihre flockenbildende Wirkung verlieren.

Braunkohlenkoksstaub:

Durch die Veröffentlichungen von *Berg*¹, *Euler*⁶ und *Demel*⁵ wurden wir auf die sehr guten Ergebnisse bei der Bekämpfung von Blähschlamm mit Hilfe von Braunkohlenkoksstaub aufmerksam gemacht.

Nach entsprechenden Vorbereitungen wurde Braunkohlenkoksstaub in die Belebungsstraße 1, zugegeben. Die Dosierung erfolgte dreimal pro Tag, beginnend mit einer Menge von 5 ppm oder 0,5 % der Überschussschlammmenge (t_s ca. 2,5 d). Nach jeder Woche wurde die Dosierung um etwa 5 ppm gesteigert, vier Wochen später zeigte sich bereits eine abnehmende Tendenz des Schlammindex. Nach einer kurzen Periode der Indexverschlechterung (möglicherweise durch eine zu rasche Dosissteigerung, verursacht in der 28. Woche) kam es endlich zur erhofften deutlichen Verbesserung des Schlammabsetzverhaltens. Innerhalb von sechs Wochen sank der Index auf Werte unter 100 ml/g (Abb. 11).

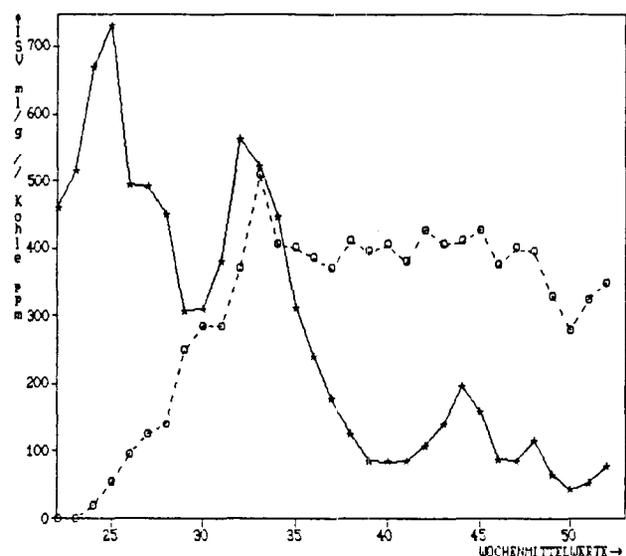


Abb. 11: Verlauf von Schlammindex und Braunkohlenkoksstaubdosierung

Die Indexstabilisierung blieb bisher, mit Ausnahme einer kurzen und reversiblen Indexerhöhung, auf 200 ml/g erhalten. Die wirksame Kohledosiermenge beträgt um 80 ppm oder 80 g pro kg

Überschußschlamm (t_s ca. 3 - 3,5 d). Es zeigt sich ein sehr guter Zusammenhang zwischen Schlammindex und Kohlekonzentration im Schlamm (Abb. 12).

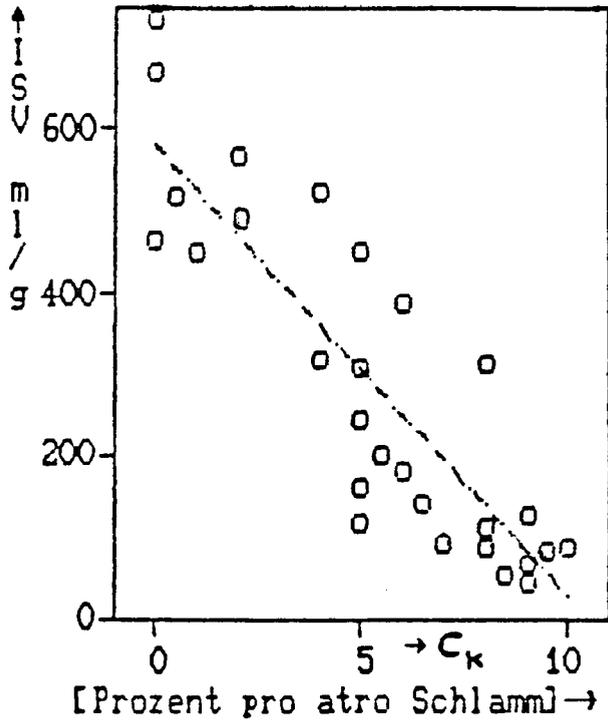


Abb. 12: Zusammenhang zwischen Schlammindex und Kohlekonzentration im Belebtschlamm

Die Abhängigkeit des Schlammindex von der Kohle-Belebtschlammkonzentration zeigt ein *Hysteresis*-Verhalten. Vom kohlefreien Schlamm ausgehend, verbessert sich das Absetzverhalten langsamer, als es sich, ausgehend vom kohlereichen Schlamm, verschlechtert.

Die exakte Bestimmung der Kohlekonzentration im Schlamm ist wegen der Anwesenheit hoher Mengen C-haltiger organischer Verbindungen mit vertretbarem Aufwand kaum möglich.

Da der Braunkohlenkoksstaub erst bei deutlich höheren Temperaturen oxidiert als der Hauptteil der organischen Matrix im Belebtschlamm, läßt sich die Kohlekonzentration bei einer Verbrennungstemperatur zwischen 530 und 550°C als Glührückstands-differenz sehr gut abschätzen.

Die in Abbildung 13 dargestellte Differentialthermoanalyse von Braunkohlenkoksstaub zeigt, daß bei 550°C noch etwa 75 % der Ausgangsmenge vorhanden ist (Abb. 14, Tab. 9).

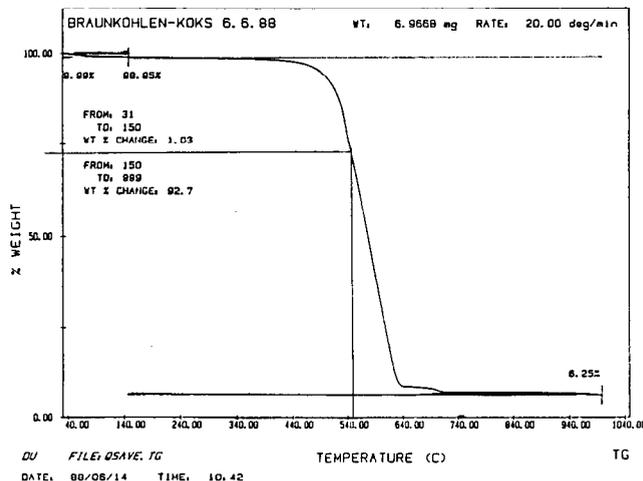


Abb. 13: DTA von Braunkohlenkoksstaub

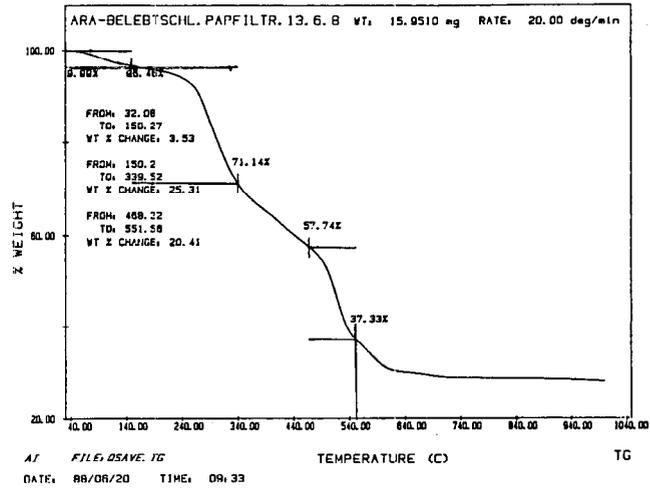


Abb. 14: DTA von Belebtschlamm ohne Braunkohlenkoks

Tabelle 9: Wichtige Analysenwerte von Braunkohlenkoksstaub

mittlere Korngröße	0,11 mm
maximale Korngröße	0,4 mm
BET-Oberfläche	280 m ² /g
Aschegehalt	6,32 %

Zur Erzielung der gewünschten Schlammabsetzeigenschaften ist es notwendig, daß die Bakterien die Kohlenoberfläche besiedeln. Nach unseren Erfahrungen ist es äußerst wichtig, die Kohlendosierung in strenger Abhängigkeit zum Schlammalter durchzuführen. Eine abrupte Verringerung des Schlammalters um 1,5 bis 2 d bei unverändertem Kohleangebot ist von großem Einfluß auf die Kohlekonzentration im Schlamm und damit auch auf die Absetzbarkeit des Schlammes.

Die abbauverbessernden Eigenschaften des Kohle-Belebtschlammes wurden bereits erwähnt. In Tabelle 10 sind die CSB-Abbauleistungen den BKZ-Perioden *mit* und *ohne* Kohle gegenübergestellt.

Tabelle 10: ARA-Betriebsergebnisse (BKZ-Perioden) „mit“ und „ohne“ Kohledosierung

Anzahl der TMW	[n]	mit Kohle	ohne Kohle
B _R ,CSB	kg m ⁻³ d ⁻¹	4,58	4,78
B _{TS} ,CSB	kg kg ⁻¹ d ⁻¹	0,75	0,73
t _s	d	3,3	4,4
η CSB, gelöst	%	84,9±2,3	81,9±4,4
SSB ₅ -Ablauf Konz.	mg/l	12	27

Der Kohle-Belebtschlamm erhöht also den CSB-Abbau im Mittel um drei Prozentpunkte, gleichzeitig wird die Reinigungsleistung stabiler. Die Schwankungsbreite des CSB-Abbaus ist halbiert.

Das in Tabelle 10 verarbeitete Datenmaterial wurde auch statistisch ausgewertet. Stellt man die BSB₅-Ablaufkonzentration und die CSB-Abbauwerte in einer Summenhäufigkeitsverteilung dar, so ist der Einfluß des Braunkohlenkoksstaubes noch besser sichtbar. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen, daß die BSB-Konzentrationsverteilung (Abb. 15) der *Kohle-Schlamm*-Periode deutlich nach oben und die CSB-Abbau-Verteilung nach unten verschoben ist (Abb. 16.).

Üblicherweise ist die BSB₅-Ablaufkonzentration vom Schlammalter abhängig. Die entsprechenden Auswertungen der Periode *ohne Kohle* bestätigen auch diesen Zusammenhang (Abb. 17 u. 18).

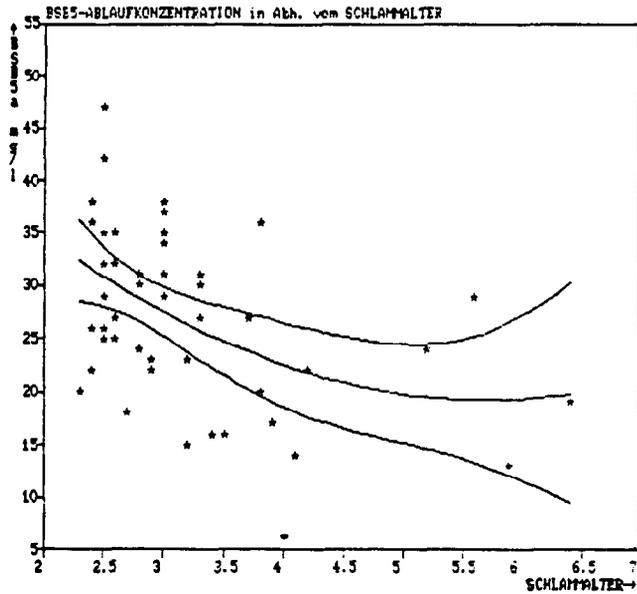


Abb. 17: BKZ-Periode, Straße 2 (1.188 - 31.588); BSB₅-Ablaufkonzentration in Abhängigkeit vom Schlammalter

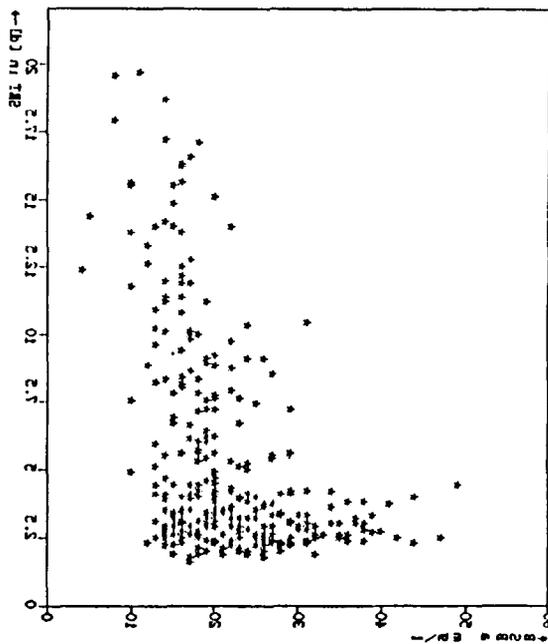


Abb. 18: Gesamtanlage, BKZ-Periode (1.487 - 31.588)

Dagegen ist keinerlei Zusammenhang zwischen BSB₅-Ablaufkonzentration und Schlammalter (t_s von 2,2 bis 5,2) während der *Kohle-Schlamm*-Periode erkennbar (Abb. 19).

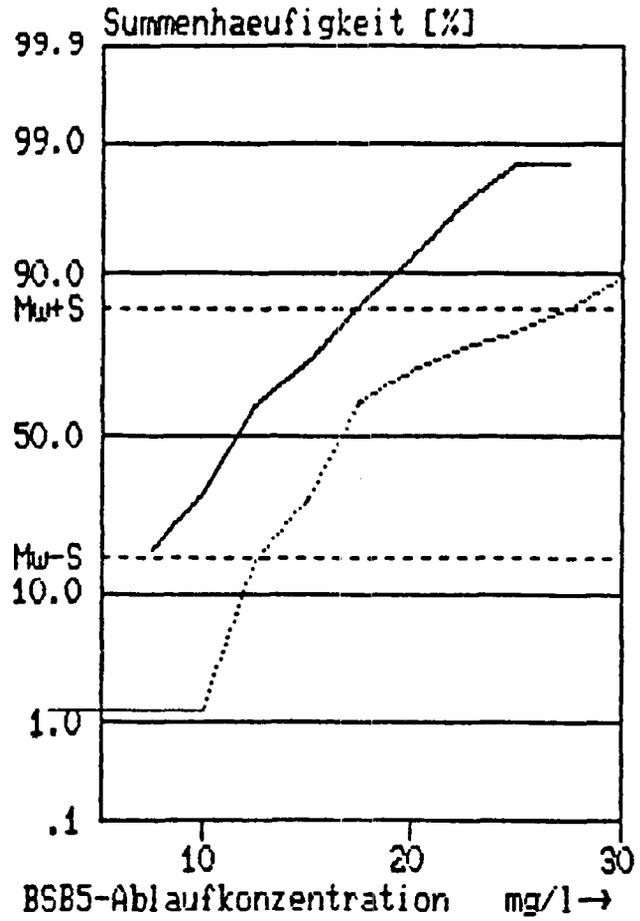


Abb. 15: SH-Verteilung; BSB-Ablaufkonzentration

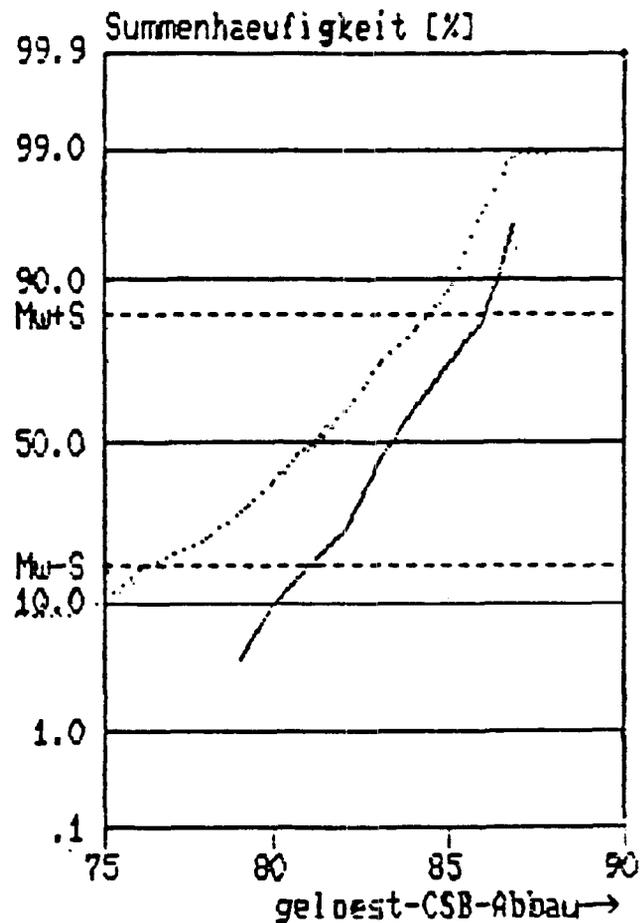


Abb. 16: SH-Verteilung; CSB-Abbau

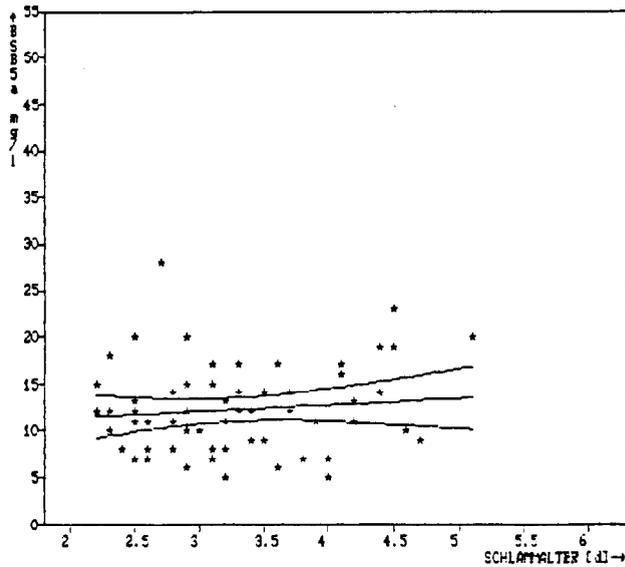


Abb. 19: BKZ-Periode, Straße 1 (1.188 - 31.588) „Kohle-Schlamm“; BSB₅-Ablaufkonzentration in Abhängigkeit vom Schlammalter

Die BSB₅-Ablaufkonzentrationen liegen selbst bei einem Schlammalter von nur 2,5 Tagen um 10 mg/l und verringerten sich nicht, wenn das Schlammalter verdoppelt wird.

6. Betriebsmittelaufwand

An Betriebsmittel werden Strom und Chemikalien eingesetzt. 85 % des gesamten Stromverbrauchs der ARA und 72 % der gesamten Chemikalienkosten entfallen auf die Belebung. In Tabelle 11 sind die aktuellen Verbrauchswerte angeführt.

Tabelle 11: ARA-Betriebsmitteleinsatz

Ort	Art	Einheit	Verbrauchswerte
Belebung	Strom (Belüftung)	KWh/ ¹⁰ kg CSB	0,40 (0,54 max)
	(Gesamtanlage)	KWh/ ¹⁰ kg CSB	0,47 (0,64 max)
	Stickstoff	g/ ¹⁰ kg CSB	22
	Phosphor	g/ ¹⁰ kg CSB	8
	Kalk-Neutralisation	g CaO/m ³	103
	Entschäumer	ppm	2 - 5
	Kohle	ppm C	80
Schlammwässerung	Eisensulfat	ppm Fe	50 - 100
	Kalk-Konditionierung	g CaO/kg TS	140
	Alaun	g/kg TS	40 - 60
	Polyelektrolyte	g/kg TS	1,4

Ohne Berücksichtigung der Personal- und Kapitalkosten kostet die Abwasserreinigung zwischen 1,10 und 1,30 öS pro abgebauten CSB. 60 % davon entfallen auf Chemikalienkosten, 40 % auf Stromkosten.

7. Zusammenfassung

Die Zellstoffabwässer der Lenzing AG werden in einer voll durchmischten, einstufigen Belebung ohne mechanische Vorklärung behandelt. Bei einer mittleren CSB-Raumbelastung von 4,1 kg/m³ · d mit Schwankungsbreiten bis zu 20 % und einem Schlammalter von drei bis vier Tagen beträgt der CSB-Abbau

mehr als 80 %, der BSB₅-Abbau mehr als 97 %. Die Gründe für diese hohe Raum/Zeit-Ausbeute sind einerseits die günstige Reaktionstemperatur von 37°C und andererseits die hohe Konzentration gut abbaubarer Verbindungen (geringe Konzentration von Hemm- und Inertstoffen, z.B. CSB/AOX-Verhältnis) bei relativ konstanter Zufuhr rate. Die in Lenzing erzielte Reinigungsleistung für Zellstoffabwässer ist um 20 bis 30 Prozentpunkte CSB höher als es für Zellstoffabwässer international üblich ist.

Da die Abwässer nahezu keine stickstoff- und phosphorhaltigen Verbindungen enthalten, müssen diese Nährstoffe in Form von Harnstoff und Triplesuperphosphat in einem CSB : N : P-Verhältnis von 100 : 2,2 : 0,8 dosiert werden.

Die CSB-Bilanz zeigt, daß bei einem mittleren Schlammalter von 3,2 d 33 % des abgebauten CSBs als Überschussschlamm anfallen und die restlichen 67 % dem Sauerstoffverbrauch entsprechen. Die Sauerstoffversorgung der Belebungsbecken erfolgt über Mischstrahldüsen, einem von der VOEST Alpine AG entwickelten Zweistoffdüsen system. Trotz der hohen *Blasen-Koaleszenz neigung* des Abwassers ermöglicht dieses Belüftungssystem hervorragende Betriebsergebnisse.

In Abwasserbetrieben sind K_La-Werte von 10 bis 18 1/h eine Sauerstoffausnutzung zwischen 20 und 50 % und ein Sauerstofffertrag bis zu 2,1 kg O₂/kWh erreichbar.

Das Abwasser enthält je nach Zellstoffproduktionsperiode unterschiedliche Konzentrationen an Organochlorverbindungen (AOX), die weitgehend konzentrationsunabhängig, zu 60 % in der Biologie eliminiert werden.

Das System zeigt eine hohe Neigung zur Blähschlamm bildung, was insbesondere in der Anfangsphase zu ernsthaften Betriebsproblemen führte. Die konventionellen Methoden zur Blähschlamm bekämpfung, wie die Dosierung von Eisensalzen und/oder Polyelektrolyte und erhöhte P-Zugabe, brachten keinerlei Erfolge. Nur kurzfristige Verbesserungen konnten nach massivem Einsatz von H₂O₂ oder Hypochlorit erzielt werden. Als bisher einzig wirksames Mittel zur Blähschlamm bekämpfung erwies sich die Zugabe von feinkörnigem Braunkohlens koksstaub. Nach einer etwa 10wöchigen Einarbeitungszeit, in der die Dosierung langsam bis auf 80 ppm gesteigert wurde, sank der Schlammindex von ursprünglich mehr als 300 auf unter 100 ml/g. Die besten Ergebnisse konnten bei einem Kohlegehalt des Schlammes von mehr als 7 % erzielt werden. Neben der Verbesserung des Sedimentationsverhaltens wurde auch eine Erhöhung (um 3 Prozentpunkte) und Stabilisierung des CSB-Abbaus registriert. Im Vergleich zu herkömmlichen Biologien ist die Hemmwirkung bei Stoßbelastungen durch toxische Stoffe stark reduziert.

Literatur

- 1) Berg, H.: Betriebsversuche zur Vermeidung von Blähschlamm und zur Verbesserung der Schlamm entwässerung durch Zugabe von Koksstaub in Belebtschlamm anlagen; Korrespondenz Abwasser, Band 8, S. 864 (1987)
- 2) Bode, H.: Der Einsatz von Chlor zur Bekämpfung von Blähschlamm; Korrespondenz Abwasser, Band 12, S. 931 (1982)
- 3) Braun, R.: Private Mitteilungen; Universität für Bodenkultur Wien (1988)
- 4) Christmann, W.: Abwassersituation der Zellstoffindustrie; WaBolu, Band 2 (1985)
- 5) Demel, I., Möbius, Ch.: Physikal.-Chem. Vorbehandlungsverfahren zur Leistungssteigerung biologischer Abwasserreinigungsanlagen in Sulfitzellstofffabriken; 5. PTS-WAF-Symposium, München (1987)
- 6) Eurler, P., Erken, M.: Leistungssteigerung und Sanierung von Belebtschlamm anlagen mit Braunkohlens koks; 5. PTS-WAF-Symposium, München (1987)

- 7) Frenzel, H.J., Sarfert, F.: Erfahrungen über die Verhinderung von Blähschlamm durch Chlorung des belebten Schlammes; GWF Band 12, S. 604-606 (1971)
- 8) Laichter, S.: Abwasserinhaltsstoffe und ihre biologische Behandlung in der Zellstoffindustrie; Das Papier 36 Jg., H.5, S. 205 (1982)
- 9) Matschè, N.: Untersuchungen über den Abbau von frischem und angefaultem Abwasser; ÖAR 18, S. 64-66 (1973)
- 10) Mörch, K.A.: Betriebserfahrungen mit einer zweistufigen biologischen Kläranlage mit anschließender Filtration des Restabwassers; APR Band 48 (1986)
- 11) Spatzierer, G.: Blähschlammprobleme bei der gemeinsamen Reinigung von Abwasser der Lebensmittelindustrie und Kommunalabwasser im Burgenland; Wiener Mitteilungen, Band 56, S. 55 (1985)
- 12) Wagner, F.: Ursachen, Verminderung und Bekämpfung der Blähschlammbildung in Belebungsbecken; Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 76 (1982)

Sicherheit



Die überlegene Schmierfähigkeit von Mobil 1
beweist sich vor allem im Winter.
Bei Tiefsttemperaturen.

Volle Schmierung vom ersten Augenblick an.
Der Motor wird geschont –
und Ihre Brieftasche.

Das kann das vollsynthetische Mobil 1.
Denn Mobil 1 besteht durch und durch
aus idealen Molekülen.

Mobil
Der Leichtlaufschmierstoff.

AOX- und CSB bei der Bleiche von Sulfitzellstoffen

Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, A-4860 Lenzing/Austria

Die unter verschiedensten Bleichbedingungen entstehende CSB- und AOX-Abwasserfracht wurde anhand zahlreicher Labor- und Betriebsbleichen untersucht.

Die AOX-Bildung ist nur unter derzeit üblichen Betriebsbedingungen linear vom Einsatz chlorhaltiger Bleichchemikalien abhängig. Im Falle von Fichtenpapierzellstoff reagieren 18 bis 20 % des eingesetzten Elementarchlors, 3,5 bis 4,5 % des eingesetzten Hypochlorits und 1,7 bis 2,8 % des eingesetzten Chlordioxids zu AOX. Etwa 15 bis 20 % der gesamten AOX-Fracht entfallen auf die alkalische Extraktion.

Abweichend von den Ergebnissen unter Standardbedingungen, führen sehr niedrige Elementarchloreinsätze sowie die Chlorierung nach einer EOP-Stufe zu geringeren AOX-Umsätzen (14 bis 16 % vom Einsatz). Die Erhöhung von Stoffdichte und Temperatur beeinflussen die AOX-Bildung in der Chlorierungsstufe nur sehr gering. Mit sinkendem pH-Wert dagegen steigen die spezifischen AOX-Raten, da die Bedingungen für Substitutionsreaktionen verbessert werden.

Bei Hypochloriteinsätzen von 20 kg/tZ und mehr erhöht sich die AOX-Bildung sprunghaft von 4 auf 10 %. Die Chlorierung von Buchenkunstoffzellstoff führt wegen der geringeren Möglichkeiten einer Chlorsubstitution zu einer AOX-Ausbeute von 8,1 %.

Die CSB-Fracht wird nur im Falle von Chlordioxid geringfügig von der Einsatzmenge beeinflusst, hauptverantwortlich ist vielmehr die Kappareduktion und die spezifische Natronlaugenmenge. So ist es überraschend, daß, bezogen auf die Kappaelimination, die EOP-Bleiche keine signifikant höhere CSB-Fracht als eine C-Stufe produziert.

Bei der Bleiche von Kunstfasern bestimmt das Ausmaß der Veredelung die spezifische Abwasserbelastung. Chlor- bzw. Chlordioxid-delignifizierte Zellstoffe sind höher veredelt als Sauerstoff/Peroxidgebleichte nach alkalischer Extraktion unter identischen Bedingungen. Dennoch ist die Gesamtausbeute an Alphacellulose bei der Sauerstoff/Peroxidbleiche höher als bei chlorhaltigen Bleichsequenzen.

Am Beispiel der EOP-H-P-Bleichfolge wurde gezeigt, daß die CSB-Fracht exponentiell mit dem erzielten Alphacellulosegehalt zunimmt.

The COD and AOX waste water loads produced in various bleaching conditions were examined with numerous laboratory and operational bleachings.

Only AOX-formation is, under conventional operational conditions, linearly dependent on the use of chlorine bleaching chemicals. With spruce paper pulp, 18 to 20 % of the initial elementary chlorine, 3,5 to 4,5 % of the initial hypochlorite, and 1,7 to 2,8 % of the initial chlorine dioxide react to AOX. About 15 to 20 % of the total amount of AOX-load is due to alkaline extraction.

Unlike the results under standard conditions, very low amount of elementary chlorine as well as chlorination following an EOP-step lead to smaller AOX-loads (14 to 16 % of initial quantity). Increased consistency and temperature are of only little influence on the formation of AOX in the chlorination stage. With decreasing pH-values, however, specific AOX-rates rise since the conditions for substitution reactions are improved.

The use of hypochlorite in quantities of 20 kg/tP and more, rapidly increases the formation of AOX from 4 to 10 %. The chlorination of beech sulphite dissolving pulp leads to an AOX-yield of only 8,1 % owing to the restricted possibility of chlorine substitution of beech lignin and the low Kappa values of the raw material.

The COD-load is only slightly influenced by the initial quantity in the case of chlorine dioxide, the Kappa reduction and the specific quantity of soda lye are the main influencing factors. Therefore it comes as a surprise that, with regard to Kappaelimination, EOP-bleaching does not produce a significantly higher COD-load than a C-step.

When bleaching man-made fibre pulp the specific waste water load is determined by the degree of upgrading. Chlorine and chlorine dioxide delignified pulps are upgraded to a higher degree than oxygen/peroxide bleached pulps after alkaline extraction in identical conditions. Nevertheless the total yield of alpha cellulose with oxygen/peroxide bleaching is higher than with chlorine bleaching sequences. The example of the EOP-H-P sequence has shown that the COD-load increases exponentially with the obtained content of alpha cellulose.

1. Einleitung

Die Abwässer der Bleiche von Sulfit- und Sulfatzellstoffen stellen eine große Belastung für die Gewässer dar.

Sie enthalten Stoffe, die bei einer biologischen Behandlung schwer abbaubar sind, wie Lignine und Extraktstoffe und solche, die den biologischen Abbau gut abbaubarer Verbindungen hemmen (Organochlorverbindungen = AOX).

Die wichtigsten Kriterien für die Umweltbelastung der Bleiche-Abwässer sind die spezifische AOX-Bildung (AOX/δ KAPPA), der refraktäre CSB-Anteil der spezifischen CSB-Emission und daraus resultierend die Abwasserfarbe.

In Mitteleuropa, Skandinavien und in Nordamerika wird von den Behörden ein starker Druck auf die Zellstoffhersteller zur drastischen Verringerung der Abwasseremissionen aus der Bleiche ausgeübt. Hauptaugenmerk wird auf die Reduktion der abbauehemmenden und gewässertoxischen Organochlorverbindungen gelegt^{1,2,3}.

Im Vergleich zu den spezifischen AOX-Frachten zwischen 8 und 12 kg/tZ einer klassischen Chlorbleiche mit Fichtensulfitzellstoff (C/E/H/H) bedeuten die geforderten 0,5 bis 2,0 kg/tZ eine gewaltige Reduktion, die nur durch Verfahrensumstellung und Substitution chlorhaltiger Chemikalien realisiert werden kann.

Die Lenzing AG hat ihre Buchenchemiezellstoffbleiche bereits 1979 auf eine völlig elementarchlorfreie Bleichfolge, EPO/H/P, umgestellt. Seit zwei Jahren wird auch in der Papierzellstoffbleiche der Chloreinsatz deutlich reduziert. Im Rahmen einer C/PE/H/H-Bleiche wurden bei heute sukzessive 70 % des ursprünglichen Chloreinsatzes durch peroxidverstärkte Extraktion ersetzt.

Die Sulfatzellstoffindustrie, etwa in Skandinavien, ist bemüht, Chlor durch Chlordioxid zu ersetzen, nachdem die AOX-Bildungsrate unter optimalen Bedingungen nur knapp ein Zehntel von Elementarchlor beträgt.

In Deutschland und in Teilen Österreichs wird von den Behörden mittel- bis langfristig eine vollständige Substitution chlorhaltiger Bleichchemikalien gefordert. Daher wird in diesen Ländern das Hauptaugenmerk auf die Sauerstoff/Peroxid-Technologie gelegt. Längerfristig rechnet man damit, die dann noch erforderlichen Mengen an Hypochlorit und/oder Chlor durch Ozon ersetzen zu können.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Labortechnikums- und Betriebsbleichen von Fichten- und Buchensulfitzellstoffen dargestellt. Im Rahmen von drei- und vierstufigen Bleichsequenzen mit sämtlichen chlorhaltigen Bleichchemikalien, Sauerstoff und Peroxid werden die wichtigsten Einflußgrößen der COD-, TOC- und AOX-Bildungsrate diskutiert.

Dabei wird zwischen Papierzellstoff aus Fichte und Chemiezellstoff aus Buche unterschieden. Neben der Abhängigkeit der AOX-Bildungsrate vom Einsatz chlorhaltiger Bleichchemikalien, wird auch der Einfluß der Rohstoffqualität, der Stoffvorbehandlung, der Reaktionsbedingungen und der Rückwasserführung auf die spezifischen AOX-, TOC- und CSB-Emissionen untersucht.

2. Material, Methoden

Rohstoffe

Die Rohstoffe für die im Labor gebleichten Zellstoffe stammen aus der Produktion der Lenzing AG nach Aufbereitung, Sortierung und Wäsche vor Eingang in die Bleiche.

Die Papierzellstoffe werden aus Fichtenholz (FPZ), die Kunstfasern aus Buchenholz (BKZ) nach dem sauren Magnesiumsulfidverfahren hergestellt.

Die Abwässer der betrieblichen Bleiche werden getrennt nach den beiden Zellstoffqualitäten erfaßt. Die CSB-, TOC- und AOX-Analysen werden von repräsentativen Tagesmischproben durchgeführt. Zur Auswertung steht ein Datenkollektiv über einen Zeitraum von mehr als eineinhalb Jahren zur Verfügung.

Laborbleiche

Die PE-, OPE-Bleiche wird in einem Edelstahlreaktor mit 1.5 l Inhalt durchgeführt. Er ist ein bis 130° C beheizbarer Rührautoklav mit speziellen Rührwerkzeugen.

Druckbereich bis 5 bar, Stoffdichtebereich zwischen 10 und 14 %. Maximal 120 g atro Stoff werden in der Mikrowelle erwärmt und anschließend in den Reaktor eingebracht. Nach dem Aufwärmen wird Bleichchemikalienlösung (NaOH + H₂O₂) via Schleuse mit Hilfe von Sauerstoff in den evakuierten Reaktionsraum befördert.

Sauerstoff wird bis zu einem Reaktionsdruck von 2.0 bar aufgegeben.

Nach Ende der Reaktion wird der Rohstoff mit 45° C warmen Wasser ausgewaschen. Die Waschwässer werden gesammelt und analysiert: TOC, CSB, AOX, Restchemikaliengehalt und pH-Wert.

Bleichchemikalien

- Chlor: Cl₂-Wasser mit einer Konzentration von 5-8 g/l
- Hypochlorit: Natriumhypochlorit
- Chlordioxid: aus NaClO₂ in schwefelsaurer Lösung
- NaOH: 100 g/l NaOH
- H₂O₂: 340 g/l H₂O₂

Mengenangabe

Die chlorhaltigen Bleichchemikalien werden in kg/t atro Rohstoff angegeben, die restlichen Chemikalien in Prozent atro Rohstoff.

Analysenmethoden

Zellstoffcharakterisierung:

Analyse nach standardisierten Methoden: Kappa (Tappi T 236 os-76), Viskosität (Tappi T 230 os-76), Cellulosegehalt (Zellchemie IV/39/67), Weißgrad (SCAN-C 11:75).

Abwasseranalysen:

AOX, nach Ö-NORM M6275, mit einem Gerät der Fa. Imhausén, Modell CX 100. CSB, gemäß dem deutschen Einheitsverfahren. TOC mit Hilfe eines ASTRO-UV-Gerätes.

Sämtliche Ergebnisse von Abwasseranalysen, wie CSB, TOC und AOX, werden in kg/t atro gebleichtem Zellstoff angegeben.

Abkürzungen:

- Cl-E: Einsatz von Elementarchlor in kg/t atro Zellstoff
- AOX/Cl-E: AOX-Bildungsrate; kg AOX pro kg Aktivchlorsatz
- AOX/δKAPPA: Spezifische AOX-Bildungsrate: kg AOX pro eliminiertem KAPPA-Punkt (ca. Bildung von 1 kg AOX pro 1,5 kg Klasonlignin)
- CSB/δKAPPA: Selektivität: kg CSB pro eliminiertem KAPPA-Punkt
- T: Temperatur
- Std: Stoffdichte
- pH1: pH-Wert vor der Reaktion
- pH2: pH-Wert nach der Reaktion
- c-alk1,2,3: NaOH-Konzentration in der ersten, zweiten und dritten Bleichstufe; Angabe in Prozent vom atro Rohstoff
- ALPHA: Alpha-Cellulosegehalt
- BKZ: Buchenkunstoffzellerstoff, Buchenchemiezellerstoff
- FPZ: Fichtenpapierzellerstoff
- r: refraktärer CSB-Anteil der spezifischen CSB-Emission

$$r = f \cdot \delta Kappa / CSB$$

$$f = 1,5 \text{ g Klasonlignin/kg Z} \cdot 1,77 \text{ g CSB/g Klasonlignin} \cdot 0,75 \text{ (experimentelle CSB-Erfassung)}$$

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Fichtensulfizellstoffe

Rohstoffe mit Kappa-Werten zwischen 14 und 35 wurden nach folgenden Sequenzen gebleicht:

C	E	H	H
C	(O)PE	H	H
C-D	E	D	
D	E	D	
(O)PE	C	P	
(O)PE	H	P	
(O)PE	D	P	

3.1.1. Chlorierung

(Tabellen 1 und 2)

AOX-Bildungsrate (AOX/Cl-Einsatz)

Die hier ausgewerteten Laborversuche wurden bei konstanter Stoffdichte und Temperatur durchgeführt (siehe Tab.1).

Die Chloreinsatzmenge und davon abhängig der pH-Wert treten somit als einzige Variable auf. Unter diesen Bedingungen zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der AOX-Bildung vom Chloreinsatz. Am höchsten ist die AOX-Bildungsrate bei unbehandelten Rohstoffen (Bleichsequenz: C/E oder C/PE) und hohen Elementarchloreinsätzen zwischen 25 und 75 kg/t Zg. 18 bis 20 % des eingesetzten Chlors reagieren zu Organochlorverbindungen (Abb. 1).

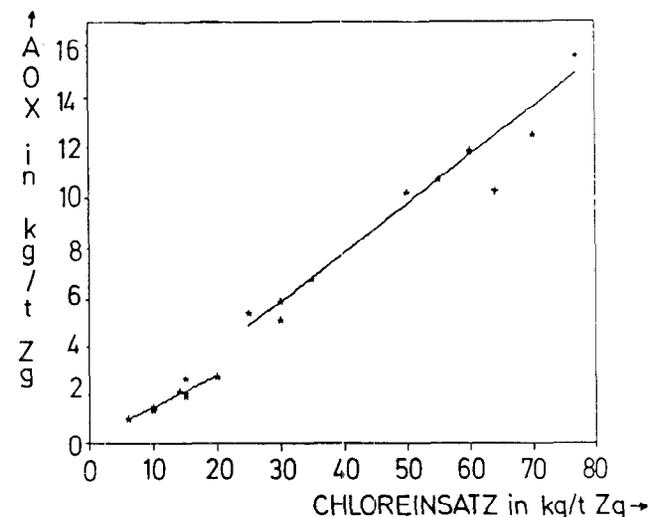


Abb. 1: AOX-Bildung in Abhängigkeit des Elementarchloreinsatzes

Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen von Kordsachia und Patt⁴. Stark⁵ stellt eine AOX-Bildungsrate von 16 bis 17 % in der C/E-Stufe einer CEDED-Bleiche von Magnefite-Zellstoff, Kappa 33 fest. Sues⁶ berichtet von einer AOX-Bildung zwischen 11 und 13 % C/E-delignifizierter Fichtenzellstoffe (Kappa 14-20) und 10 bis 11 % nach einer EOP-Stufe.

$$(1) \text{ AOX (kg/t)} = 0.194 \cdot \text{Cl}_2\text{-E (kg/t)} + 0.058r = 0.994$$

Bei sehr niedrigen Chloreinsatzmengen, etwa zwischen 5 und 20 kg/tZ, sinkt die AOX-Bildungsrate auf 14 bis 15 % ab. (Abb. 2)

$$(2) \text{ AOX (kg/t)} = 0.128 \cdot \text{Cl}_2\text{-E (kg/t)} + 0.22r = 0.985$$

Die Chlorierung von (O)PE-delignifizierten Zellstoffen führt auch bei Chlormengen bis zu 30 kg/tZ nur zu AOX-Ausbeuten um 14 bis 15 %. Die Ursache der geringer werdenden Substitutionsreaktion des Chlors bei reduziertem Chloreinsatz ist die pH-Erhöhung (bei 62 kg Cl/tZ, pH = 1.6; bei 10 kg/t, pH = 2.5 bis 3).

Tabelle 1: Fichtenpapierzellstoffbleiche: Chlorierung in der ersten Bleichstufe: C/E/H/H - C/PE/H/H

1. Bleichstufe										2. Bleichstufe						3. (+ 4.) Bleichstufe						Gesamtbleiche						
Cl ₂ -E kg/tZ	T °C	Std %	pH	α _o	δ _æ	CSB kg/t Zg	AOX δ _æ	CSB δ _æ	NaOH %	P %	T °C	Std %	pH	δ _æ	CSB kg/t Zg	AOX δ _æ	H-E kg/tZ	α _o	δ _æ	CSB kg/t Zg	AOX δ _æ	CSB kg/t Zg	AOX δ _æ	CSB δ _æ	AOX δ _æ	n	Sequenz	
60	30	3,5	1,7	25,8	21,1	67	9,8	0,47	3,13	2,0	0	50	10,0	11,3	2,6	25	1,8	9,8	2,1	1,7	6,0	0,37	98	12,0	3,86	0,47	8	CEHH
30	30	3,5	2,0	25,8	15,7	49	4,7	0,28	2,93	2,0	1,6	72	10,0	10,0	7,6	40	1,1	9,6	2,4	1,7	6,0	0,38	95	6,2	3,80	0,25	6	CPEHH
17,5	30	3,5	2,3	25,2	9,6	31	1,9	0,20	3,22	2,0	2,0	80	10,0	9,4	11,8	51	0,67	10,3	3,8	2,1	7,5	0,38	90	3,0	3,83	0,13	6	CPEHH
10,0	30	3,5	2,5	20,1	5,7	19	1,0	0,18	3,33	2,0	2,0	80	12	9,6	10,3	54	0,50	12	4,1	2,7	8,5	0,42	81,5	1,9	4,36	0,10	8	CPEHH

Tabelle 2: Fichtenpapierzellstoffbleiche: Chlorierung nach der Sauerstoff-Peroxid-Delignifizierung: (O)PE/C/P
(P = Peroxid, O = Sauerstoff)

1. Bleichstufe										2. Bleichstufe						3. Bleichstufe						Gesamtbleiche						
P %	O bar	T °C	NaOH %	α _o	δ _æ	CSB kg/tZg	δ _æ	Cl ₂ -E kg/tZg	T °C	Std %	pH	δ _æ	CSB kg/t Zg	AOX δ _æ	NaOH %	P %	T °C	Std %	α _o	δ _æ	CSB kg/t Zg	AOX δ _æ	CSB kg/t Zg	AOX δ _æ	CSB δ _æ	AOX δ _æ	n	Sequenz
2,0	2	80	2,3	30,5	18,4	82	4,46	24,4	39	5	2,0	9,2	26	3,2	1,0	1,0	60	10	2,9	1,9	12	0,5	120	3,7	4,07	0,125	10	OPE C P
2,0	2	80	1,8	20,1	14,1	58	4,11	10	40	5	3,1	4,4	11	1,2	0,7	0,6	60	6	1,6	0,8	7	0,28	76	1,48	3,93	0,077	10	OPE C P
1,5	2	80	1,6	15,7	11,0	46	4,18	6,7	40	5	3,4	3,0	8	0,8	0,7	0,5	60	6	1,7	0,7	7	0,19	61	1,00	4,15	0,068	10	OPE C P

Der Anteil unterchloriger Säure steigt beim pH-Anstieg von 1.5 auf 2.5 von 30 auf 70 % der eingesetzten Aktivchlormenge an. Im Falle der PE-vordelignifizierten Stoffe ist wegen der niedrigen Kappawerte vor der C-Stufe die stoffbezogene AOX-Bildung gering, die auf die Kappaelimination bezogene AOX-Bildung ist dagegen deutlich höher als bei der Chlorierung/Extraktion in der ersten Bleichstufe (Abb. 3).

Einen weiteren Nachweis für die verringerte AOX-Bildung bei niedrigen Chloreinsatzmengen zeigt Abbildung 4. Der pH-Wert im Filtrat der Extraktionsstufe (2 % auf Stoff=konstant) ist bei geringen Chloreinsatzmengen, respektive AOX-Bildungsraten, um bis zu 2 Einheiten niedriger (pH 9.5 anstelle 11.5) als bei Vollchlorierung.

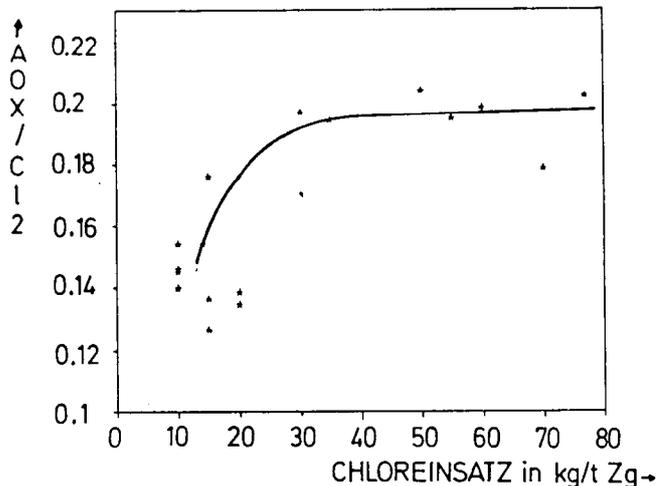


Abb. 2: AOX-Ausbeute in Abhängigkeit vom Elementarchloreinsatz

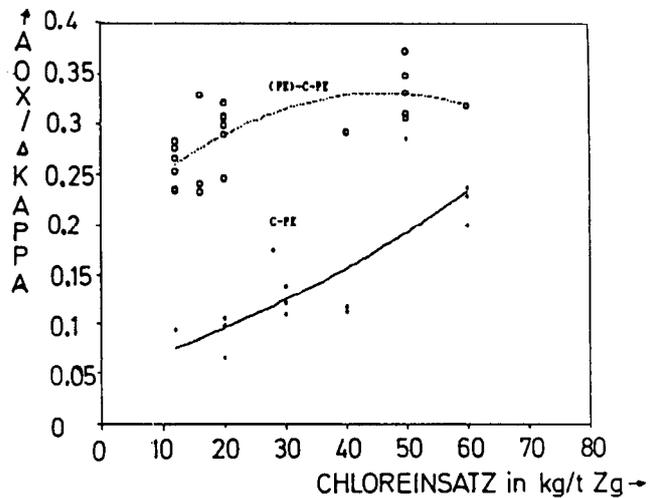


Abb. 3: Spezifische AOX-Bildungsrate in Abhängigkeit von Elementarchloreinsatz mit und ohne PE-Vorbleiche

Die Ursache dafür ist, daß mit steigendem pH-Wert das Ausmaß der Oxidationsreaktionen und damit verbunden die Konzentration der sauren Reaktionsprodukte zunimmt.

Die der Chlorierung folgende Extraktionsstufe weist im Filtrat je nach Chloreinsatz in der C-Stufe eine unterschiedliche AOX-Belastung auf. Bei Chloreinsatzmengen über 30 kg/tZ beträgt der AOX-Anteil, der im Abwasser der Extraktionsstufe nachgewiesen werden kann, zwischen 15 und 20 % der gesamten AOX-Fracht. Bei niedrigeren Chloreinsatzmengen (von 5 bis 25 kg/tZ) steigt der Anteil linear von 20 bis 35 % an.

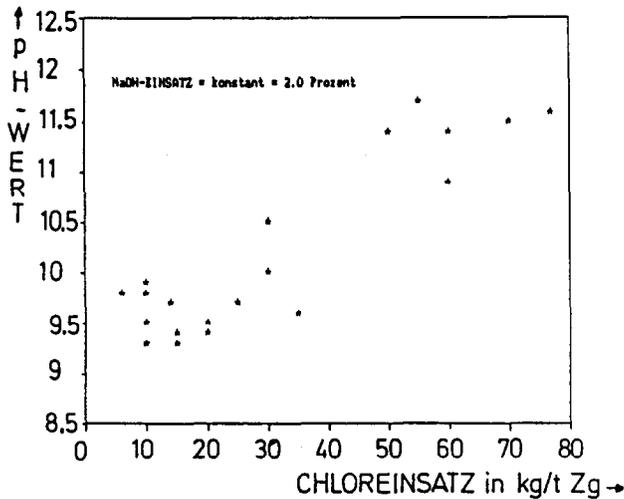


Abb. 4: pH-Wert nach E(PE)-Stufe in Abhängigkeit vom Chloreinsatz

Spezifische AOX-Bildungsrate (AOX/δ KAPPA)

Als spezifische AOX-Bildungsrate wird die Menge an Organochlorverbindungen definiert, die bei der Entfernung des Kappa-Punktes entsteht.

Die AOX-Spezifität ist sehr deutlich von Chloreinsatz abhängig. Betrachtet man die Chlorierung in der ersten Bleichstufe, so zeigt sich zwischen 5 und 35 kg/tZ Chloreinsatz ein linearer Anstieg von 0.15 bis 0.3, bei weiterer Zunahme des Chloreinsatzes steigt die spezifische AOX-Bildungsrate weiter an und bleibt ab 50 kg Cl₂/tZ konstant bei ca. 0.45 (Abb. 5).

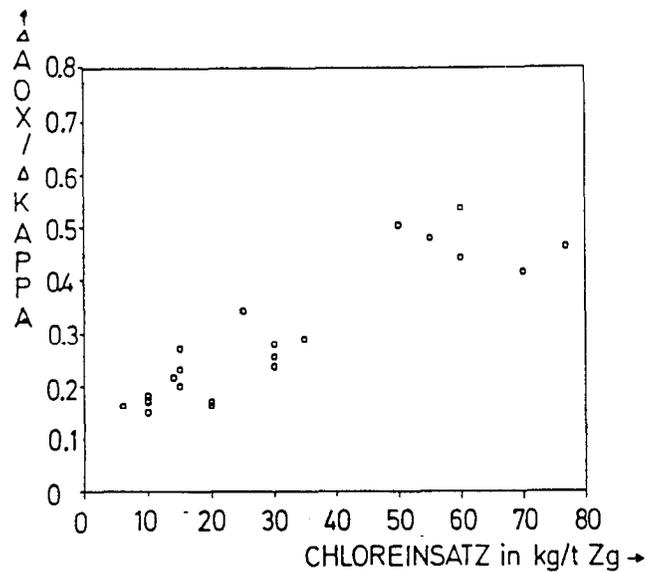


Abb. 5: Spezifische AOX-Bildungsrate in der C-Stufe in Abhängigkeit vom Chloreinsatz

Aufgrund der relativ niedrigen Kappawerte PE-vorgebleichter Zellstoffe bewirkt ein Chloreinsatz zwischen 5 und 30 kg/tZ bereits deutlich höhere AOX-Bildungsrate als bei nicht vorgebleichten Zellstoffen (C/E,C/PE) und vergleichbarem Chloreinsatz. Sie liegt bei etwa 0.3 und ist keine Funktion der eingesetzten Chlormenge.

In der nachfolgenden Extraktionsstufe ist die KAPPA-bezogene AOX-Bildung sowohl vom Chloreinsatz der C-Stufe als auch vom Peroxideinsatz der E-Stufe abhängig.

Da peroxidunterstützte Extraktionen nur bei geringem Chloreinsatz durchgeführt werden, ist der Unterschied in der spezifi-

schen AOX-Bildungsrate im Vergleich zur peroxidfreien Extraktion (0.15 gegen 0.6 bis 0.7) noch deutlicher als in der C-Stufe.

Selektivität (CSB/δ KAPPA)

Unter Selektivität versteht man den Stoffverlust, der während der Delignifizierung entsteht und auf die Elimination einer bestimmten Ligninmenge (Klasonlignin) bezogen wird. Der CSB-Frachtwert (oder der TOC-Frachtwert) charakterisiert den Stoffverlust und umfaßt die vom Rohstoff gelösten Hemicellulosen, Extraktstoffe, Lignin- und Celluloseabbauprodukte. Im Falle der C/E-gebleichten Zellstoffe beobachtet man für Rohstoffe mit Kappawerten um 20 bis 27 ein Selektivitätsoptimum bei einem Chloreinsatz zwischen 30 und 40 kg/tZ. Etwa 3.6 kg CSB/δ Kappa fallen dabei als Abwasserfracht an.

Erhöht man den Chloreinsatz in den Bereich der Vollchlorierung, so verringert sich der Selektivitätswert auf 4.0, bei weiter reduzierten Chloreinsätzen, ausgehend von 30 bis 5 kg Cl₂/tZ, fällt die Selektivität bis auf Werte von 5.0 und höher ab. Dieser Selektivitätsabfall ist auf den erhöhten Sauerstoff-/Peroxideinsatz in der Extraktionsstufe zurückzuführen (Abb. 6).

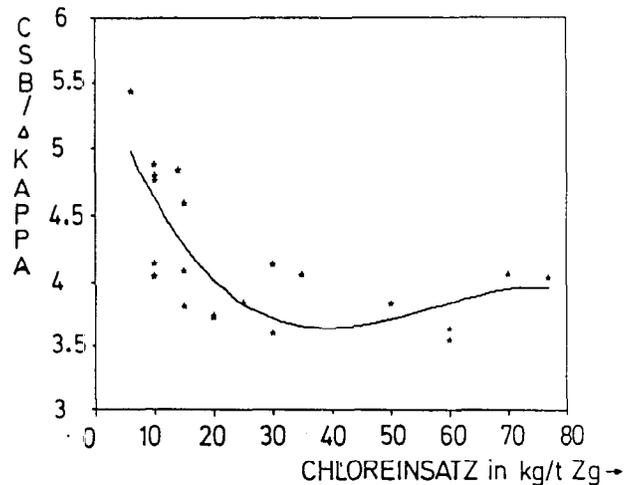


Abb. 6: Selektivität in Abhängigkeit vom Chloreinsatz in der ersten Bleichstufe

Ganz anders dagegen die Situation bei (O)PE-vorgebleichten Zellstoffen.

Die Chlorierung und Extraktion führen auch bei sehr niedrigem Chloreinsatz (5 bis 30 kg/tZ) zu hochselektiver Delignifizierung. Werte unter 3.5 werden bis zu Chloreinsätzen zwischen nur 10 und 15 kg/tZ erzielt (Abb. 7).

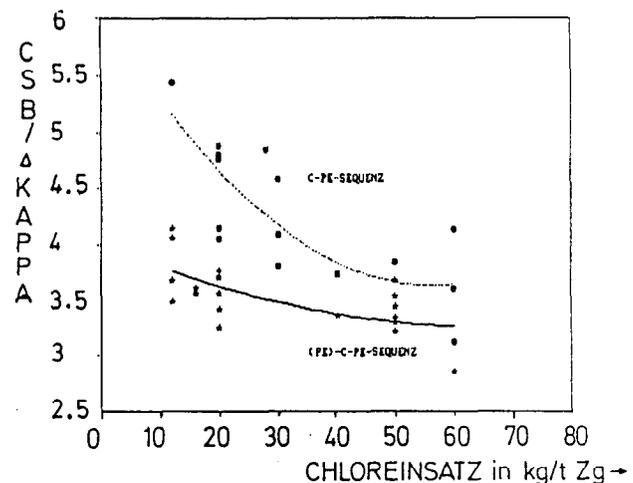


Abb. 7: Selektivität der C-PE-Sequenz mit und ohne PE-Delignifizierung

Die (O)PE-Delignifizierung von Rohstoffen mit Kappawerten zwischen 15 und 35 ist kaum weniger selektiv als die Vollchlorierung.

Im Mittel aus ca. 50 Einzelversuchen konnte eine Selektivität von 4.1 ± 0.3 registriert werden.

Vergleicht man die Delignifizierungsraten der Sequenzen C/PE/H/H und (O)PE/C/P in Abhängigkeit des Chloreinsatzes (5 bis 30 kg/tZ), so erkennt man, daß sie bei (O)PE/C/P gebleichten Zellstoffen über den gesamten Bereich um 3 bis 5 % höher liegen, als bei C/PE/H/H-Bleichen. Dies ist unter anderem auch die Folge der höheren Spezifität der Chlorierung/Extraktion (O)PE vorgebleichter Zellstoffe bei entsprechend niedrigen Chloreinsätzen (Abb. 8).

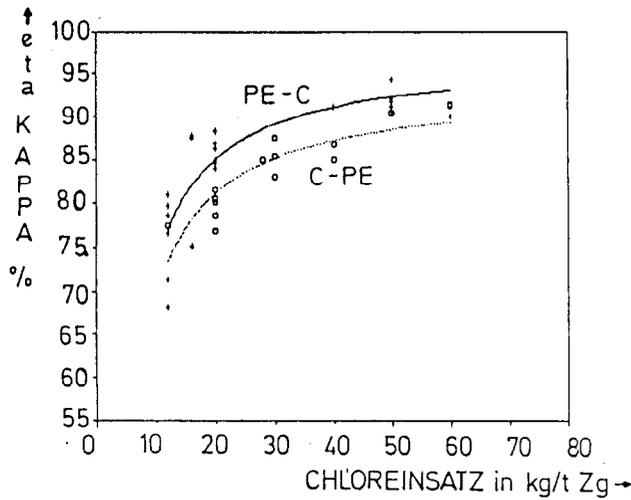


Abb. 8: Delignifizierungsrate einer C-PE-Sequenz mit und ohne PE-Vordelignifizierung

Reaktionsbedingungen

Bei einem Rohstoff mit KAPPA 22.6 wurde in 24 Versuchen der Einfluß der Temperatur, der Stoffdichte und des pH-Werts vor und nach Chlorierung auf die AOX-Bildung untersucht. Der Chloreinsatz mit 50 kg/tZ, die Reaktionszeit (0.5 h) und die Extraktionsbedingungen (T = 60 °C; Stoffdichte = 10 %; NaOH-Einsatz = 2.0 %) wurden konstant gehalten.

Stoffdichte und Temperatur wurden lediglich in zwei Einstellungen variiert (Stoffdichte 3.5/10 %; Temperatur 20/50 °C), der pH-Wert aber kontinuierlich verändert, vor der Reaktion zwischen 1.0 und 3.8 und nach der Reaktion zwischen 0.5 und 2.3.

Die Ergebnisse wurden mit Hilfe einer multiplen linearen Regressionsanalyse ausgewertet. Dabei zeigte sich eine sehr hohe Signifikanz mit einem Regressionskoeffizienten von 0.999. Sämtliche unabhängige Variablen (T, Std., pH1, pH2) waren signifikant von der AOX-Bildung abhängig (T-Werte zwischen 22 und 57, bei einem To von 2.1).

$$(3) \text{ AOX (kg/t)} = 0.025 \cdot T - 0.058 \cdot \text{Std} - 2.22 \cdot \text{pH1} + 3.24 \cdot \text{pH2} + 7.74$$

- T = Temperatur (°C)
- Std = Stoffdichte
- pH1 = pH vor der Reaktion
- pH2 = pH nach der Reaktion

Bei niedriger Stoffdichte nimmt die AOX-Bildung unabhängig von der Temperatur mit zunehmendem pH-Wert ab. Eigenartigerweise durchlaufen beide Temperaturen einen Extremwert, und zwar bei dem sich ohne Chemikalienzusatz (HCl oder NaOH) einstellenden pH-Wert von 2.0 vor bzw. 1.4 nach der Reaktion. Bei der tiefen Temperatur zeigt sich ein Minimum, bei der höheren ein Maximum. Diese Anomalie tritt bei der höheren

Stoffdichte nicht auf, dagegen nimmt die AOX-Bildung mit steigendem pH-Wert zu. Bei 50 °C ist sie höher als bei 20 °C. Das Niveau bleibt aber insgesamt niedriger als bei der geringen Stoffdichte.

Berücksichtigt man sämtliche Einflußgrößen, so sind die Stoffdichte und der pH-Wert vor der Reaktion negativ, die Temperatur und der pH-Wert nach der Reaktion positiv mit der AOX-Bildung korreliert.

Die Ergebnisse bezüglich Stoffdichte und Temperaturabhängigkeit sind z.T. im Widerspruch mit den Ergebnissen von D e n c e und A n n e g r e n⁷, die angeben, daß der Anteil der Substitutionsreaktionen mit zunehmender Stoffdichte geringfügig zunimmt, bei steigender Temperatur aber eher konstant bleibt.

S h i m a d a⁸ dagegen fand in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, daß bei gegebener Chlormenge die TOCl-Bildung mit steigender Temperatur und abnehmendem pH-Wert abnimmt.

Generell ist zu bemerken, daß eine Temperaturzunahme von 30 °C und eine Stoffdichteänderung von 3.5 auf 10 % die AOX-Bildung um 8 bis 10 % bzw. um weniger als 5 % beeinflusst.

Die mit der Temperaturzunahme (und Stoffdichte) beobachtete AOX-Erhöhung ist mit einer Erhöhung der Chloroformbildung verbunden. Daraus läßt sich schließen, daß vermehrt Haloformreaktionen auftreten, die u.a. für den AOX-Anstieg verantwortlich sind.

Bei hoher Temperatur und Stoffdichte ist die spezifische AOX-Bildung (AOX/δ KAPPA) mit 0.33 bei den gegebenen Chloreinsatzmengen sehr günstig, die Delignifizierungsrate nach der C/E-Stufe aber mit nur 87.8 % die niedrigste von allen.

Bei niedriger Stoffdichte, hoher Reaktionstemperatur und erhöhtem pH-Wert sind Kappaelimination (94 %) und AOX-Bildungsrate (0.34 kg AOX/δ KAPPA) günstig, der Angriff auf die Cellulose aber sehr stark, was durch einen hohen Viskositätsabfall (von 1240 mP auf unter 800 mP) angezeigt wird.

Die höchste spezifische AOX-Rate von 0.41 tritt dagegen bei niedriger Stoffdichte, niedriger Temperatur und unbeeinflusstem pH-Wert, also bei den klassischen Chlorierungsbedingungen auf (Abb. 9).

Chlorierung von Fichtenpapierzellstoff
 Cl₂-Einsatz = 50 kg/t
 Rohstoffkappa = 22.6

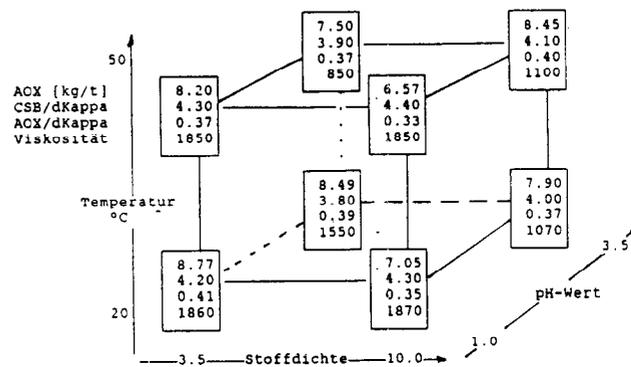


Abb. 9: AOX-Bildung, spezifische AOX-Bildungsrate und Selektivität in Abhängigkeit von Stoffdichte, pH und Temperatur in der Chlorierungsstufe

3.1.2. Hypochlorit

Untersucht wurde der Hypochloriteinsatz in der 2. Bleichstufe der Bleichsequenz OPE/H/P und in einer 3. und 4. Bleichstufe der Sequenz C/E/H/H (Fertigbleiche der C/E-delignifizierten Rohstoffe).

AOX-Bildung

Die AOX-Bildungsrate wird unter den gegebenen Versuchsbedingungen (T = 40 bis 60 °C, Std. = 7 % und pH-Wert 7.1 bis 8.3) weder vom pH-Wert noch von der Reaktionstemperatur beeinflusst. Sie ist ausschließlich eine Funktion der eingesetzten Menge an Aktivchlor (Abb. 10).

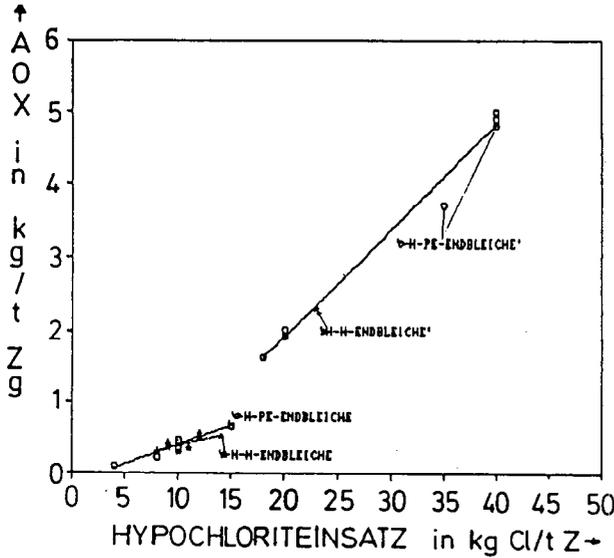


Abb. 10: AOX-Bildung in der Hypostufe: (O)PE/H/PE - C/E/H/H - C/PE/H/H - Sequenz

Im Bereich der üblicherweise eingesetzten Hypochloritmengen (5 bis 15 kg Aktivchlor/tZ) beträgt die AOX-Bildungsrate zwischen 2.3 und 4.5 %, bezogen auf die eingesetzte Chlormenge, und dies unabhängig von der Art der Vorbleiche (P/E- oder C/E-delignifiziert).

Bei höheren Aktivchlореinsätzen, wie sie etwa bei H/E/H- aber auch OPE/H/P-Sequenzen notwendig wären, steigt die AOX-Ausbeute sehr stark an. Sie erreicht AOX-Umsätze zwischen 10 und 12 % vom Chloreinsatz, wie sie normalerweise nur bei Elementarchloranwendung auftreten. Gleichung 4 berücksichtigt die AOX-Bildungsrate für einen Hypochloriteinsatz zwischen 7 und 23 kg/tZ:

$$(4) \text{ AOX (kg/tZ)} = 0.308 \cdot \text{OCI-E} - 0.026 \cdot \text{OCI-E}^2 + 0.000825 \cdot \text{OCI-E}^3 - 0.89$$

In Abbildung 10 sind die spezifischen AOX-Bildungsraten für sämtliche Hypochloriteinsatzmengen dargestellt. Man sieht deutlich, daß die AOX-Bildung im Bereich 15 bis 20 kg Aktivchlor/tZ sprunghaft von weniger als 5 auf fast 10 % vom Einsatz zunimmt (Abb. 11).

$$(5) \text{ AOX (kg/t)} = 0.054 \cdot \text{OCI-E} - 0.148 \quad \text{für OCI} < 18 \text{ kg/tZ}$$

$$(6) \text{ AOX (kg/t)} = 0.146 \cdot \text{OCI-E} - 1.03 \quad \text{für OCI} \geq 18 \text{ kg/tZ bis max. 40 kg/tZ}$$

Weiters zeigt sich, daß etwa 15 % (12-17 %) der gesamten AOX-Fracht, die in der Hypostufe erzeugt wird, in einer nachfolgenden peroxidunterstützten Extraktionsstufe anfällt. (Bei zunehmender Hypomenge sinkt dieser Anteil leicht ab, siehe auch C/E...)

Dies ist ein Hinweis dafür, daß hypoendgebleichte Zellstoffe einen erheblich höheren AOX-Anteil enthalten als Zellstoffe, die eine oxidative, alkalische Nachbehandlung erfahren.

Spezifische AOX-Bildungsrate

In Vergleich zu den C/E/H/H-gebleichten Zellstoffen, ist die spezifische AOX-Bildungsrate bei den PE/H/P-gebleichten niedriger. Dies gilt jedoch nur im Bereich der üblicherweise eingesetzten Aktivchlormengen (Abb. 12).

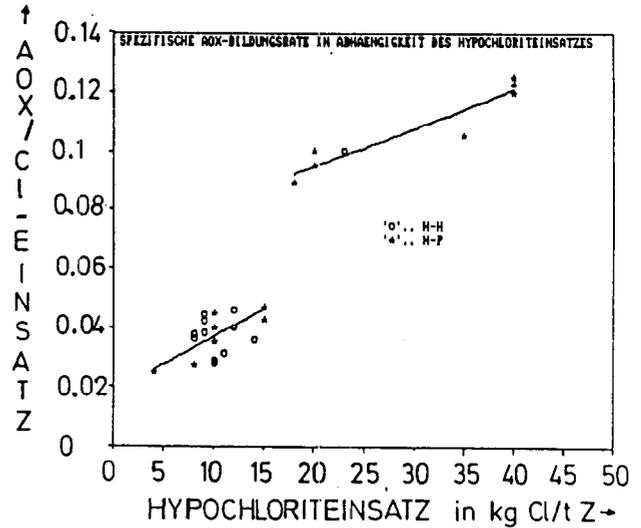


Abb. 11: AOX-Ausbeute in Abhängigkeit des Aktivchlöreinsatzes in der Hypostufe

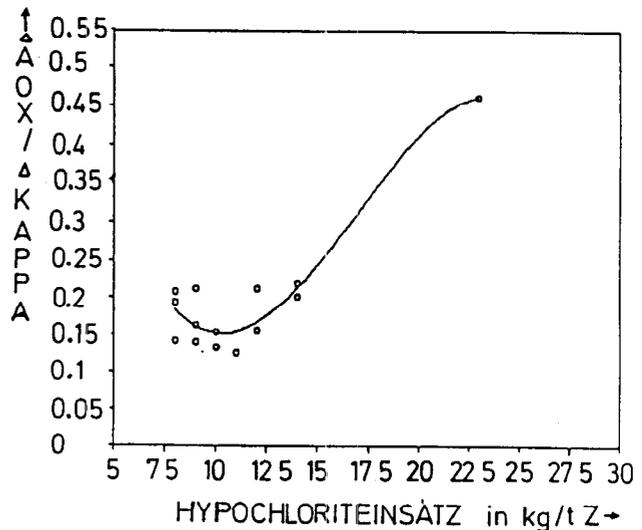


Abb. 12: Spezifische AOX-Bildungsrate in Abhängigkeit vom Hypochloriteinsatz

Der Grund dafür ist der deutlich höhere Ausgangskappawert der chlorfrei vorgebleichten Zellstoffe. Nach der C/E-Delignifizierung sind in der Regel 90 % des Ausgangskappawertes eliminiert, bei PE-vorgebleichten Zellstoffen dagegen lediglich 70 %.

Ähnlich wie bei der Chlorierung steigt die KAPPA-bezogene AOX-Bildung bei hohen Hypochloriteinsätzen (über 18 kg/tZ) stark an. AOX/δ KAPPA-Werte um 0.45 entsprechen denen der Elementarchlorbehandlung und deuten letztlich auf geänderte Reaktionsmechanismen hin.

Im Gegensatz zu den nucleophilen Eigenschaften unter stärker alkalischen Bedingungen dürfte bei höheren Konzentrationen und annähernd neutralen pH-Werten eine teilweise Zersetzung des Hypochlorits zu elektrophilen Radikalen (ClO, Cl) eintreten.

Selektivität

Bei PE-vorgebleichten Zellstoffen ist die Selektivität der Hypostufe unabhängig von der eingesetzten Menge an Aktivchlor. Pro eliminiertem KAPPA (ca. 1.5 kg Klasonlignin/tZ) entstehen etwa 3.5 kg CSB: etwa 2.7 kg CSB/δ KAPPA in der Hypostufe, der Rest in der nachfolgenden peroxidunterstützten Extraktion.

Ähnlich liegen die Werte für die Hypostufe der C/E/H/H bzw. C/PE/H/H-Sequenzen. Zu beachten ist allerdings, daß bei sehr

Tabelle 3: Fichtenpapierzellstoffbleiche: Hypochlorit nach Sauerstoff-Peroxid-Delignifizierung: OPE/H/P
(P = Peroxid, H-E = Hypochloriteinsatz)

1. Bleichstufe (OPE)							2. Bleichstufe (H)					3. Bleichstufe (PE)					Gesamtbleiche										
P %	T bar	NaOH %	α °	δe	CSB kg/tZ	CSB δe	H-E %	T °C	Std %	pH	δe	CSB kg/t Zg	AOX	NaOH %	P %	T °C	Std %	α °	δe	CSB kg/t Zg	AOX	CSB kg/t Zg	AOX	CSB δe	AOX δe	n	Sequenz
3,1	80	2,3	34,5	19,3	84	4,35	39	55	7	7,5	10,6	30	4,1	0,8	1	60	6	4,6	1,2	12	0,58	126	4,68	4,05	0,150	7	OPE H P
2,0	80	2,0	23,0	14,8	64,4	4,32	19	50	7	7,4	5,3	14	1,58	0,5	0,8	65	6	2,9	0,8	7,0	0,28	85	1,86	4,06	0,089	5	OPE H P
2,1	80	2,2	19,4	13,7	63	4,60	15	60	7	7,2	4,1	11	0,57	0,5	0,5	60	6	1,6	0,3	6	0,09	80	0,66	4,42	0,036	3	OPE H P
2,0	80	1,8	23,0	14,0	55	3,90	10	50	7	7,5	4,0	11	0,34	0,6	1,0	65	6	5,0	1,48	8	0,06	74	0,40	3,81	0,021	5	OPE H P

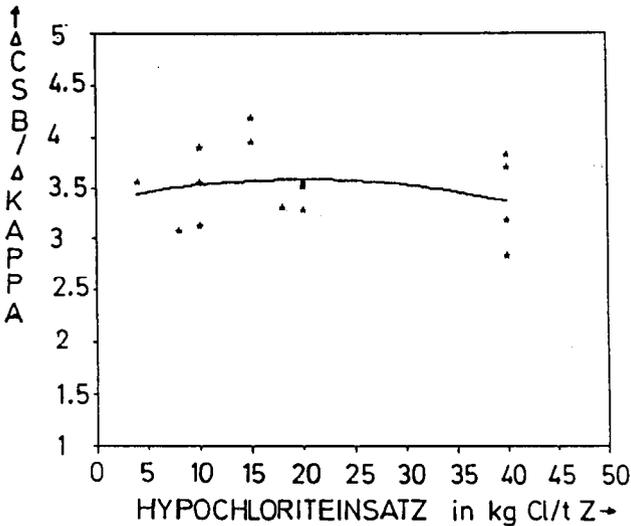


Abb. 13: Selektivität der Hypostufe

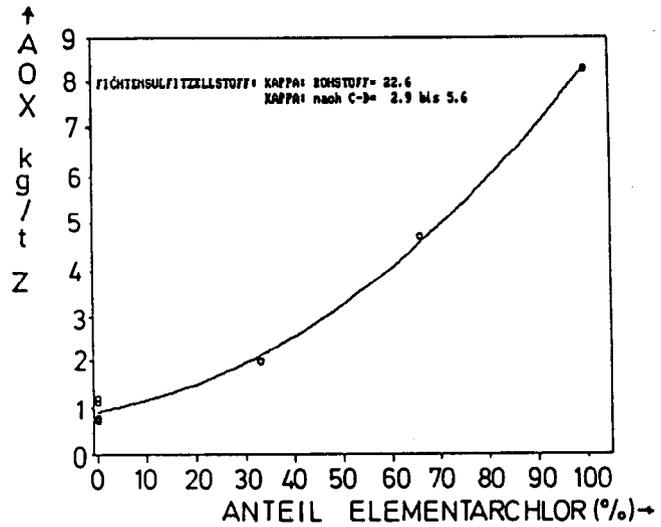


Abb. 14: AOX-Rate in Abhängigkeit vom Chlordioxidanteil in einer C-D-Stufe

niedrigem Restkappawert vor der Hypostufe (<1.5), kombiniert mit Einsatzmengen um 15 kg/tZ, hoher Temperatur und niedrigem pH-Wert die Selektivität deutlich absinken kann (Tab. 3; Abb. 13).

3.1.3. Chlordioxid

Folgende Bleichsequenzen mit Chlordioxid wurden untersucht:

- C-D/E/D
- D/E/D
- OPE/D/P

3.1.3.1. Chlordioxideinsatz in der 1. Bleichstufe

AOX-Bildung

Wird bei konstantem Gesamtchloreinsatz (50 kg/tZ) der Chlordioxid-(D)Anteil erhöht, so sinkt die AOX-Bildung stärker als es den Summen der einzelnen AOX-Bildungsraten (100 % D, 100 % C) entspricht. Dies entspricht auch den von A x e - g a r d⁹ veröffentlichten Ergebnissen.

Als Beispiel sei angeführt, daß bei einer 33 %igen Substitution des Elementarchlors durch Chlordioxid der AOX-Umsatz, der dem restlichen Chloreinsatz entspricht, von 18 auf 14 % und bei 67 %iger Substitution auf 10 % absinkt (Abb. 14).

K o v a s i n et al¹⁰ berichten bei ihren OMgO/D-C/OE/D-Bleichen von Magnesite-Fichtenzellstoffen von sehr ähnlichen AOX-Bildungsraten in der D-C-Stufe.

Interessanterweise ist die AOX-Bildung deutlich pH-abhängig, und zwar auch bei ausschließlichem D-Einsatz. Mit der pH-

Zunahme von 1.8 auf 3.5 sinkt die AOX-Bildung von 2.8 auf 1.7 % des eingesetzten Aktivchlors ab.

Spezifische AOX-Bildung

Die auf die Kappaelimination bezogene AOX-Bildung beträgt bei konstantem Gesamtchloreinsatz (z.B.: 50 kg/tZ) im Falle der ausschließlichen Chlordioxidanwendung nur ein Zehntel (AOX/δ KAPPA = 0.043) einer reinen C-Delignifizierung (AOX/δ KAPPA = 0.4 bis 0.45; Abb. 15).

Selektivität

Wie erwartet verläuft die Delignifizierung mit Chlordioxid deutlich selektiver als mit Elementarchlor. Dies zeigen die Vergleiche der CSB/δ KAPPA-Werte.

In der C-D-Stufe nimmt die Selektivität mit zunehmendem Anteil Chlordioxid von 3.1 bei 100 % Chlor auf 2.5 bei 100 % Chlordioxid zu. Dieser Selektivitätsvorteil bleibt auch nach der Extraktionsstufe und schließlich auch für die Gesamtbleiche erhalten (Abb. 16).

Die CSB-Abwasserbelastung durch D-gebleichten Zellstoff (D/E/D) ist um 10% niedriger als die reiner C-delignifizierter Zellstoffe.

Delignifizierungsrate

Unter den Bedingungen der Laborbleiche (Tab. 4) sinkt die Delignifizierungsrate mit abnehmendem Elementarchloranteil von 98 bis 99 % geringfügig auf 95 bis 97 % ab. Dies hat in den wenigsten Fällen eine wirklich essentielle Auswirkung auf die gebleichte Stoffqualität.

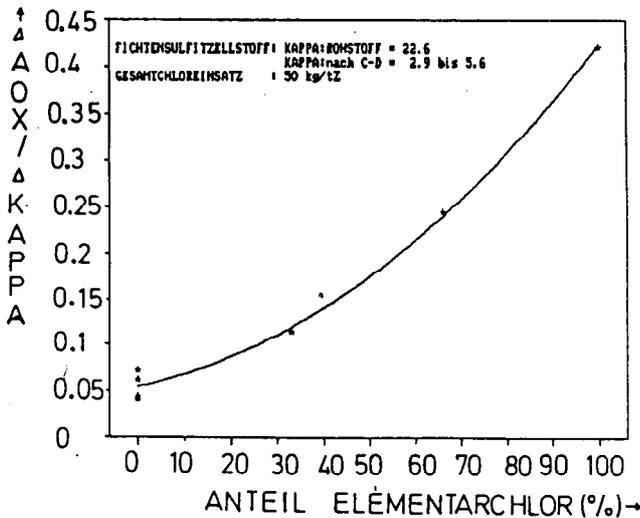


Abb. 15: Spezifische AOX-Bildungsrate in Abhängigkeit vom Chlordioxidanteil in einer C-D-Stufe

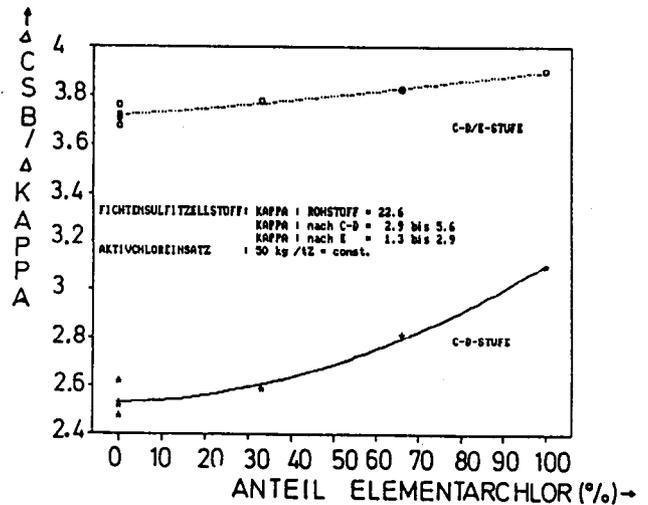


Abb. 16: Selektivität der C-D- und C-D/E-Stufe in Abhängigkeit vom Chlordioxidanteil

Tabelle 4: Chlordioxideinsatz bei der Bleiche von Fichtenpapierzellstoff: C-D/E/D

n	1. Bleichstufe										2. Bleichstufe										3. Bleichstufe										Gesamtbleiche					
	Cl ₂ -E	D-E	T	Std	pH	α ₀	δ _{ae}	CSB	AOX	δ _{ae}	δ _{ae}	NaOH	T	Std	pH	δ _{ae}	CSB	AOX	δ _{ae}	δ _{ae}	D-E	T	Std	pH	α ₀	δ _{ae}	CSB	AOX	CSB	AOX	δ _{ae}	δ _{ae}	(AOX ^(*))	(AOX ^(c))		
	kg/t	Zg	°C	%			kg/t	Z			%	°C	%			kg/t	Z				kg/t	Z	°C	%			kg/t	Zg					in Prozent			
2	50		20	3,5	1,3	22,6	19,7	61	8,3	3,1	0,42	2,0	60	10	11,6	1,6	22	0,56			10	70	10	3,8	1,3	1,1	2	0,10	85	8,96	3,80	0,40	117,7	1,0		
2	33	17	40	3,5	1,4	22,6	19,2	54	4,7	2,8	0,24	2,0	60	10	12,0	2,0	27	0,60			10	70	10	3,4	1,4	1,0	2	0,10	83	5,40	3,74	0,24	10,6	1,0		
2	17	33	40	3,5	2,0	22,6	17,4	45	2,0	2,6	0,11	2,0	60	10	11,9	3,0	32	0,42			10	70	10	3,3	2,2	1,5	3	0,09	80	2,51	3,65	0,11	4,8	0,9		
8		50	60	3,5	2,6	22,6	17,2	43	0,9	2,5	0,05	2,0	60	10	12,0	2,9	31	0,18			10	70	10	3,6	2,6	1,6	4	0,08	78	1,16	3,59	0,05	2,2	0,8		

x) AOX-Bildungsrate in der C-D/E-Stufe
o) AOX-Bildungsrate in der D-Nachbleiche

3.1.3.2. Chlordioxideinsatz in der Nachbleiche (D/E/D)

AOX-Bildung

Der Einsatz von Chlordioxid im Rahmen der letzten Bleichstufe einer dreistufigen Bleichsequenz zeigt die niedrigste AOX-Bildung (bezogen auf den Aktivchloreinsatz) sämtlicher chlorhaltiger Bleichchemikalien. In Abhängigkeit von Elementarchloranteil in der C-D-Stufe beträgt die AOX-Ausbeute zwischen 0,8 (kein Elementarchloreinsatz) und 1,1 % (100 % Elementarchlor).

Die Unterschiede in der AOX-Fracht unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (siehe Tab. 4) sind nicht auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückzuführen, sondern einzig und allein auf die Höhe der AOX-Restbelastung nach der Extraktionsstufe (Abb. 17).

Es ist jedoch zu beachten, wie Vergleiche OPE/D/P-delignifizierter Stoffe zeigen, daß selbst nach einer D-Behandlung mit geringem Aktivchloreinsatz (10 kg/tZ) bis zu 30% der AOX-Belastung einer Chlordioxidbehandlung in einer nachfolgenden Extraktionsstufe nachweisbar sind. Dies bedeutet, daß D-endgebleichte Zellstoffe eine merkliche AOX-Belastung aufweisen.

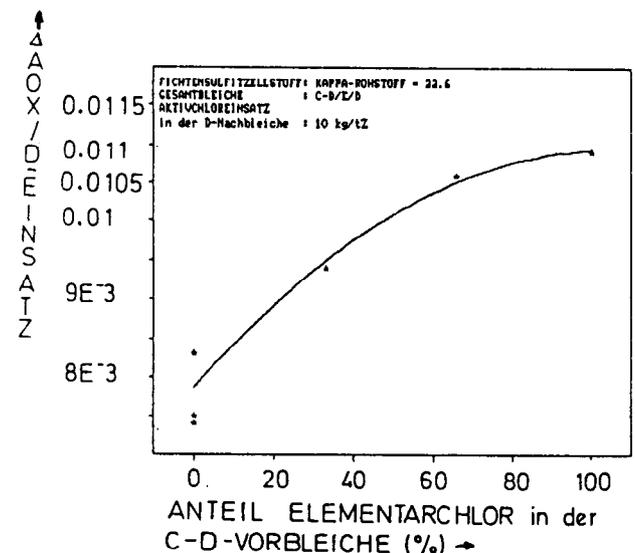


Abb. 17: AOX-Umsatz in der D-Nachbleiche in Abhängigkeit vom Chlordioxidanteil der C-D-Stufe

Abwasserbelastung

Die Abwasserfracht einer D-Nachbleiche ist äußerst gering. Bezogen auf die Elimination von einem Kappa, beträgt sie zwischen 1.9 und 2.5 kg, gemessen als CSB-Fracht. Sie ist damit nur halb so groß wie die anderer Bleichstufen (Tab. 4).

3.1.4. Einfluß des eingeschleppten Bleichverlustes auf die AOX-Bildungen einer C- und H-Stufe (Simulation schlechter Filterwirkungsgrade und Rückwasserführung)

Am Beispiel zweier Bleichstufen wird der Einfluß von eingeschlepptem Bleichabwasser (in diesem Fall einer OPE-Stufe) auf die AOX-Bildung in einer C- und H-Stufe dargestellt.

OPE/C

Werden 20 % des OPE-Bleichverlustes in die C-Stufe als Stoffbegleitwasser eingeschleppt, so verringert sich bei unverändertem Chloreinsatz (10 kg/tZ) die Delignifizierung um einen Kappapunkt. Die AOX-Bildung bleibt hingegen unverändert. Die spezifische AOX-Bildung (AOX/δ KAPPA) erhöht sich dabei von 0.32 auf 0.41.

Bei Einschleppung von 50 % des OPE-Bleichverlustes in die Chlorierung verringert sich die Delignifizierung um einen weiteren Kappapunkt, sodaß die spezifische AOX-Bildungsrate auf 0.58 ansteigt!

Im Falle einer 50 %igen Bleichverlusteinschleppung ist eine Erhöhung des Chloreinsatzes von 10 auf 18 kg/tZ erforderlich, um den Verlust an Delignifizierungskapazität zu kompensieren. Die AOX-Fracht erhöht sich proportional (Tab. 5).

Tabelle 5: OPE/C

KAPPA_R = 18,5 C-Stufe: T = 40 °C
Std = 5 %

Cl-E.	OPE-Blei- V. in die C-Stufe	Kappa (C)		pH C-Stufe	AOX		
		vor	nach		Cl-E	δ æ	
kg/t	%						%
10	0	6,1	1,4	2,5	15,7	0,33	
10	20	6,1	2,4	4,0	14,4	0,38	
10	50	6,2	3,5	4,9	15,0	0,55	
15	20	6,2	1,8	3,1	14,7	0,50	

OPE/H

Wird Bleichabwasser der OPE-Stufe in eine Hypostufe eingeschleppt, so ist neben einer verringerten Bleichwirkung auch mit einer Zunahme der AOX-Ausbeute zu rechnen. Sie erhöht sich von 4.2 % bei 0 %iger Einschleppung auf 5.4 % bei 20 %iger und auf 6.4 % bei 50 %iger Einschleppung der OPE-Abwasserfracht in die Hypostufe.

Gleichzeitig nimmt die Delignifizierung um 1.1 bzw. 1.5 Kappapunkte ab.

Will man den Verlust an Delignifizierungskapazität bei 20 %iger Bleichverlusteinschleppung kompensieren, muß der Aktivchloreinsatz von 10 kg/tZ auf 15 kg/tZ erhöht werden. Unter diesen Bedingungen verdoppelt sich die AOX-Fracht (Tab. 6).

Die Tatsache, daß Chlor kaum, Hypochlorit dagegen deutlich meßbare Reaktionen mit den Abwasserinhaltsstoffen eingeht, belegt die unterschiedlichen Substitutionsmechanismen.

Chlor reagiert vorwiegend durch elektrophile Substitution an den Aromatenpositionen 2, 5 und 6. Wie eigene Messungen und Angaben von Böttger¹¹ belegen, nimmt die Aromatizität der Ligninverbindung im Verlauf der Reaktionen mit den Bleichchemikalien stark ab.

Tabelle 6: OPE/H

KAPPA_R = 18,5 Hypostufe: T = 50 °C
Std = 7 %

Hypo-E	OPE-Blei- V. in die H-Stufe	Kappa (H)		pH H-Stufe	AOX		
		vor	nach		Cl-E	δ æ	
kg/t	%						%
10	0	6,1	2,7	7,1	4,6	0,13	
10	20	6,1	3,8	7,6	5,4	0,23	
10	50	6,3	4,4	8,5	6,4	0,33	
15	20	6,3	2,9	7,4	5,3	0,24	

Hypochlorit dagegen reagiert bei Substitutionsreaktionen auch als elektrophiles Radikal mit Alkylgruppen, die aufgrund benachbarter Funktionalitäten eine erhöhte Elektronendichte aufweisen.

3.1.5. Bleichverlust

Die moderne Abwasseranalytik ermöglicht nicht nur die ökologische Bewertung von Verfahrensprozessen, sondern bietet sich auch zur einfachen und sicheren Produktionskontrolle an.

Am Beispiel der Bleicherei zeigt sich, daß Produktausbeute und Abwasserfracht direkt voneinander abhängig sind.

Als Leitparameter des Bleichverlustes gilt der gesamte organische Kohlenstoff (TOC), dessen kontinuierliche Erfassung routinemäßig seit Jahren möglich ist.

Die Auswertung von mehr als 120 drei- und vierstufigen Laborbleichen ergab, daß zur Erfassung des Bleichverlustes, die quantitative TOC-Analyse von allen gängigen Methoden (z.B.: Gravimetrie, CSB-Analytik) mit Abstand die zuverlässigste ist (Fehlerraten max. 2 %).

Die Bleicheabwasserfracht (=Bleichverlust) ist von der Art und der Zusammensetzung des Rohzellstoffes, den Reaktionsbedingungen während der einzelnen Bleichstufen, der Höhe der Ligninelimination und der Art und Menge der eingesetzten Chemikalien abhängig.

In einer umfassenden statistischen Auswertung wurden sämtliche Einflußgrößen auf die Abwasserfracht berücksichtigt. Dabei zeigte sich, daß die Art der Bleichchemikalien keinen signifikanten Einfluß auf die Abwasserfracht hat. Diese Aussage trifft nur beschränkt auf die Chlordioxid-gebleichten Zellstoffe zu, da für diese Bleichsequenzen (D/E/D, PE/D/P) im Vergleich zu den PE/C/P-, C/E/H/H-, C/PE/H/H-, PE/H/P-Bleichen das Datenmaterial zu gering war.

Tendenziell zeigt sich, daß aufgrund der hohen Selektivität (δCSB/δKAPPA) von Chlordioxid der Bleichverlust mit steigender Substitution von Chlor beispielsweise abnimmt.

Für Kappawerte der Rohstoffe zwischen 15 und 35 sind neben der absoluten KAPPA-Elimination (δKAPPA), der Einsatz von Natronlauge in allen drei Bleichstufen (c_alk1, c_alk2, c_alk3; Angaben in Prozent auf atro Stoff) und die Reaktionstemperatur in der ersten Bleichstufe (T₁; in °C) signifikant von der gesamten organischen Kohlenstofffracht abhängig (TOC).

$$(7) \text{ TOC (kg/tZ)} = 6.17 \cdot c_{\text{alk1}} + 5.0 \cdot c_{\text{alk2}} + 3.65 \cdot c_{\text{alk3}} - 0.072 \cdot T_1 + 0.896 \cdot \delta\text{KAPPA} + 3.17$$

$$r = 0.91$$

$$n = 125$$

Die Gültigkeit dieser Formeln ist natürlich auf den hier eingesetzten Rohstoff und auf die oben zitierten Bleichsequenzen und Variablen (Reaktionszeiten der einzelnen Bleichstufen sind konstant) beschränkt.

Sie ermöglicht lediglich eine gute Abschätzung des Bleichverlustes anhand leicht zugänglicher Betriebsparameter.

3.1.6. CSB/TOC-Verhältnisse der Bleicheabwässer

Die simultane Bestimmung von CSB und TOC ermöglicht die Bestimmung des mittleren Kohlenstoff-Oxidationsgrades der Abwasserinhaltsstoffe ($OZ = -1.5 \cdot CSB/TOC + 4.0$). Daraus lassen sich erste Rückschlüsse auf die Art der Abwasserinhaltsstoffe (Hemicellulosen und Cellulose sind höher oxidiert als Lignin oder Extraktstoffe) und die Reaktionsmechanismen der Bleichreaktion (Substitutions-Oxidationsreaktionen) ziehen.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der CSB/TOC-Quotienten, differenziert nach Bleichstufen, Labor/Betrieb und Holzart (Fichte/Buche), zusammengestellt:

Tabelle 7: CSB/TOC-Faktoren

HOLZ	BLEICHE	CSB/TOC	OZ	
FICHTE	C-Stufe	3.06	-0.59	LABOR
	E nach C	2.75	-0.13	
	PE: 1. Stufe	2.72	-0.08	
	PE: nach C	2.70	-0.05	
	H : 3./4.	3.30	-0.95	
	D : 1. Stufe	2.68	-0.02	

GESAMTBLEICHE				
	Cl-E >40kg/t	2.95	-0.43	
	Cl-E: 20-40	2.85	-0.28	
	Cl-E: 10-20	2.82	-0.23	
	Cl-E <10kg/t	2.75	-0.13	
	D/E/D	2.67	0.00	

	C/PE/H/H	2.83	-0.25	BETRIEB
BUCHE	OPE/H/P	2.67	0.00	
BKZ	OPE/H/P	2.70	-0.05	LABOR
	PE/D/P	2.55	0.18	

Die Korrelation zwischen CSB und TOC ist bei ein und demselben Abwasser sehr hoch ($r=0.95$ bis 0.99). Die Oxidationszahlen unterscheiden sich insgesamt nur geringfügig.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der AOX-Analysen zeigt sich, daß mit abnehmendem Gehalt an Elementarchlor das Ausmaß an Oxidationsreaktionen zunimmt.

Chlordioxid hat die höchste Oxidationskapazität. Aufgrund des niedrigen Ligningehalts des Buchenchemiezellstoffes und des Veredelungsschrittes sind die Bleichabwässer höher oxidiert als die der Papierzellstoffabwässer nach analogen Bleichsequenzen.

3.1.7. Betriebsergebnisse

Die täglichen AOX-Frachten der betrieblichen Fichtenpapierzellstoffproduktion wurden über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr in Abhängigkeit des Elementarchlor- (10 bis 40 kg/tZ) und Hypochloriteinsatzes (8 bis 17 kg/tZ) ausgewertet.

Die Bleichfolge war stets C/PE/H/H, die Kappawerte der Rohstoffe lagen zwischen 17 und 26.

In guter Übereinstimmung mit unseren Laborergebnissen reagieren 20 % des eingesetzten Chlors und 4 % der Hypochloritmenge zu Organochlorverbindungen:

$$(8) \text{ AOX/OCI-E.} = 0.205 \cdot (\text{Cl-E./OCI-E.}) + 0.04$$

$$r = 0.92$$

Um die Abhängigkeit der AOX-Bildungsrate vom Hypochlorit- und Elementarchloreinsatz in einer zweidimensionalen Form darstellen zu können, wurde die AOX-Bildungsrate und der Chloreinsatz auf den Hypochloriteinsatz normiert, wie in Abbildung 18 gezeigt wird.

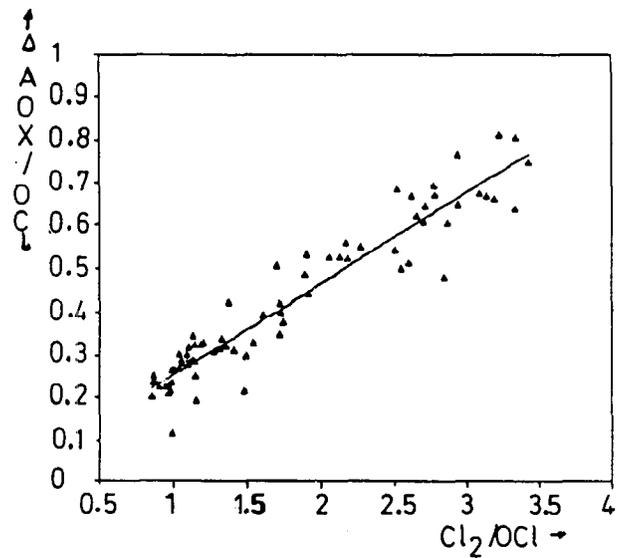


Abb. 18: AOX-Bildungsrate als Funktion von Cl₂- und OCI-Einsatz

3.2. Buchensulfizellstoff (Kunstfaserzellstoff = BKZ)

3.2.1. AOX-Bildung in der Standardbleiche

BKZ wird in Lenzing nach der Sequenz OPE/H/P gebleicht. AOX ist nachweisbar in der hypo- und der anschließenden peroxidunterstützten Extraktion. Die mittlere AOX-Rate, wie sie aus 308 Tagesdurchschnittswerten bestimmt wurde, beträgt bei einem mittleren Aktivchloreinsatz von $7.2 \pm 1 \text{ kg/tZ}$, 0.20 kg AOX/tZ .

Dies ergibt einen AOX-Umsatz von 2.8 %, der damit deutlich niedriger ist als bei Fichtenholz.

Bei den entsprechenden BKZ-Laborbleichen beträgt die AOX-Bildung jedoch nur 2.3 %, bezogen auf den Hypochloriteinsatz. Dieser erhöhte AOX-Umsatz unter Betriebsbedingungen ist auf den Einfluß eingeschleppter Abwässer durch Rückwasserführung und unvollständige Wäschen (Filterwirkungsgrad) zurückzuführen (siehe Punkt 3.1.4.).

Tabelle 8: AOX-Bildung bei Betriebs- und Laborbleichen von BKZ

	OCI-E. ----kg/tZ----	AOX	AOX-Umsatz % vom Einsatz
BETRIEB	7.2 ± 1	0.20 ± 0.04	2.8
LABOR	4.0	0.09	2.3
	8.0	0.18	2.3

3.2.2. Vergleich mit alternativen Bleichsequenzen

3.2.2.1. AOX-Bildung

C-E-Sequenz

Bei einem Einsatz von 20 kg Cl/tZ beträgt die AOX-Bildung unter Standardbedingungen ($T = 20^\circ\text{C}$, Std. = 3.5 %, $t = 0.5 \text{ h}$; Kappa des Rohstoffes 6.4) 1.38 kg/tZ . In der nachfolgenden Extraktionsstufe addieren sich noch 0.24 kg/tZ zu insgesamt 1.62 kg AOX/tZ .

Der AOX-Umsatz, bezogen auf den Chloreinsatz, beträgt 8.1 % und damit weniger als die Hälfte im Vergleich zu Fichtenpapierzellstoff. Dies liegt in erster Linie daran, daß Hartholz-lignin weniger häufig chlosubstituiert werden kann, da in 50 % der Fälle die Aromatenposition 5 durch eine Methoxygruppe besetzt ist.

D-E-Sequenz

Die Chlordioxidbleichung mit 10 kg Aktivchlor/tZ verursacht inklusive Extraktion eine AOX-Belastung von 0,32 kg/tZ. Interessanterweise ist der AOX-Umsatz, bezogen auf den Aktivchloreinsatz, mit 3,2 % deutlich höher als bei den vergleichbaren Bedingungen mit Fichtenpapierzellstoff.

Weiters zeigt sich, daß im Gegensatz zur Fichte die AOX-Bildung mit steigendem pH-Wert (pH von 2,8 bis 3,8) reproduzierbar zunimmt (Abb. 19).

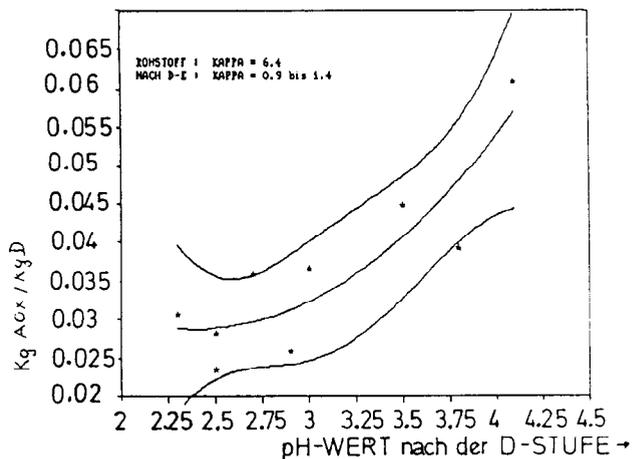


Abb. 19: Spezifische AOX-Rate der D/E-Bleichstufe in Abhängigkeit vom pH-Wert

PE-D-/PE-H-Sequenzen

Die AOX-Ausbeute bei Chlordioxideinsatz nach einer PE-Bleiche beträgt 1,3 % bzw. inklusive PE-Nachbleiche 2,2 %. Sie ist damit nur geringfügig niedriger als bei einem Einsatz von Hypochlorit.

Zur Erzielung identischer Fertigstoffqualitäten ist bei der Hypobleiche ein höherer Aktivchloreinsatz erforderlich als bei der Chlordioxidbleiche. Aus diesem Grund ist eine PE/D/P-Sequenz weniger belastend für die Umwelt als eine PE/H/P-Bleichfolge (Tab. 9).

3.2.2.2. CSB-Abwasserfracht

Die CSB-Abwasserfracht wird bei gegebenen Bedingungen in erster Linie von den Extraktionsbedingungen beeinflusst.

a) konstante Extraktionsbedingungen:

- NaOH-Einsatz = 3,5 %
- Stoffdichte = 10 %
- Temperatur = 70 °C
- Verweilzeit = 3 h

Im Vergleich zu den OPE/H/P- und OPE/D/P-Sequenzen führt eine Chlor- oder Chlordioxidbehandlung in der ersten Delignifizierungsstufe trotz unveränderten Extraktionsbedingungen zu deutlich erhöhten CSB-Abwasserfrachtwerten (+25 %). Die Zunahme an CSB-Fracht ist die Folge einer erhöhten Hemicellulosenabtrennung (=Veredelung) im Rahmen einer C(D)-E-Bleiche. Dies zeigt sich auch in den um ca. 0,5 %-Punkte höheren Alpha- und R-19-Werten der Fertigzellstoffe.

Zwischen den PE- und C/E-delignifizierten Zellstoffen besteht auch nach der Fertigbleiche kein Unterschied in der Alphacellulosenausbeute. Damit besteht kein sichtbarer Selektivitätsvorteil chlorgebleichter Zellstoffe.

b) verstärkte Extraktionsbedingungen

- NaOH-Einsatz = 3,5 bis 12 %
- Temperatur = 70 bis 95 °C

Am Beispiel einer PE/H/P-Bleichfolge wird die Auswirkung der Zellstoffveredelung auf die CSB-Abwasserfracht gezeigt.

Die Veredelung wird in der ersten PE-Stufe durch steigenden NaOH-Einsatz und erhöhter Reaktionstemperatur erreicht.

Als Ergebnis der elf Laborbleichen ist festzuhalten, daß die CSB-Fracht exponentiell mit dem Alphagehalt zunimmt.

Bei Erhöhung von Alpha 90 auf 91 % steigt die Abwasserfracht um 37 kg CSB/tZ, von Alpha 91 auf 92 % um 64 kg/tZ und schließlich von Alpha 92 auf 93 % um 105 kg CSB/tZ (Abb. 20).

$$(9) \text{ ALPHA } (\%) = (\ln \text{CSB} + 45,8) / 0,5522$$

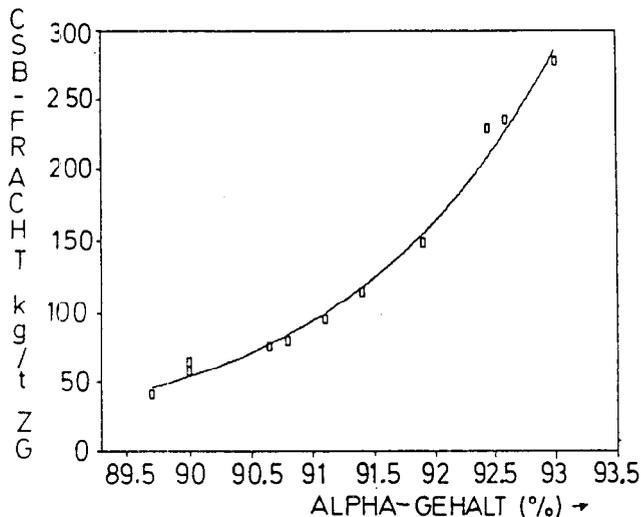


Abb. 20: Spezifische CSB-Emission in Abhängigkeit vom Alphagehalt des veredelten Zellstoffes

Tabelle 9: Laborbleichen von Buchensulfit-Kunstfaserzellstoffen (Rohstoff: Kappa = 6,4; Weisse = 51,7; Alpha = 90,0; R-19 = 91,6)

Bleichsequenz	1. Bleichstufe					2. Bleichstufe				3. Bleichstufe				Gesamtbleiche					
	Cl ₂ -E kg/tZ	AOX kg/tZ	CSB kg/tZ	δKappa %		Cl ₂ -E kg/tZ	AOX kg/tZ	CSB kg/tZ	δKappa %	Cl ₂ -E kg/tZ	AOX kg/tZ	CSB kg/tZ	δKappa %	AOX kg/t Zg	CSB kg/t Zg	AOX Cl ₂ -E %	Weisse (ISO) %	α %	R-19 %
C E H H	20	1,38	19	4,7	73	-	0,24	55	0,5	6	0,15	16	0,6	1,77	90	6,8	91	91,2	94,5
D E D	10	0,27	12	4,3	67	-	0,05	76	0,8	3	0,035	2	0,7	0,35	90	2,7	90	91,2	94,5
PE D P	0	0	65	4,5	70	3	0,04	3	1,0	0	0,025	4	0,2	0,065	72	2,2	93	90,8	93,9
PE H P	0	0	65	4,5	70	4	0,08	4	1,1	0	0,02	6	0,2	0,10	75	2,5	91	90,7	94,0

4. Zusammenfassung

Für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Bleichverfahren werden die spezifischen CSB- und AOX-Werte herangezogen. Anhand zahlreicher Labor- und Betriebsdaten wurden die Einflußgrößen auf diese beiden Abwassersummenparameter am Beispiel der Fichtenpapier- und Buchenkunstfaserzellstoffbleiche untersucht. An Bleichchemikalien wurden Elementarchlor, Hypochlorit, Chlordioxid, Sauerstoff und Peroxid in den Bleichsequenzen C/E/H/H, C/PE/H/H, C-D/E/D, D/E/D, OPE/C/P, OPE/H/P und OPE/D/P eingesetzt.

Die Abwasserparameter AOX und CSB wurden dabei folgendermaßen beeinflusst:

Am höchsten war die AOX-Bildungsrate (AOX/Cl-Einsatz) bei Vollchlorierung (0,8 bis 2,6 kg Cl/Kappa) in der ersten Stufe einer Fichtenpapierzellstoffbleiche.

18 bis 20 % des eingesetzten Chlors reagieren zu Organochlorverbindungen.

Dieser AOX-Umsatz wird durch Temperaturerhöhung (20 auf 50° C), Erhöhung der Stoffdichte (3,5 auf 10 %) und pH-Wertveränderungen (pH von 0,5 bis 2,3) jeweils nur um maximal 10 % beeinflusst. Eine 15 %ige Erniedrigung der AOX-Bildung bei niedriger Stoffdichte, 50° C Reaktionstemperatur und durch Zusatz von NaOH erhöhten pH-Wert wird durch einen drastischen Angriff der Cellulose erkaufte.

Bei niedrigen Chloreinsätzen (5 bis 20 kg Cl/tZ) und/oder Chlorierung nach einer PE-Stufe erniedrigt sich die AOX-Ausbeute auf 14 bis 15 % der eingesetzten Chlormenge. Dies ist in erster Linie auf die pH-Erhöhung und damit auf die Gleichgewichtsverschiebung der wäßrigen Chlorklösung hin zu unterchloriger Säure zu erklären.

Die Chlorierung von Buchenkunstfaserzulfitzellstoff führt wegen der geringeren Möglichkeit einer Chlorsubstitution von Buchenlignin und des bereits sehr niedrigen Rohstoffkappawertes (5 bis 7) zu einer AOX-Ausbeute von 8,1 %. Das sind etwa 42 bis 45 % der AOX-Ausbeute bei Fichtenpapierzellstoff.

Die AOX-Bildung in der Hypochloritbleiche von Fichtenpapierzellstoff beträgt bei den üblichen Einsatzmengen (5 bis 15 kg/tZ) etwa 4 %, bezogen auf den Aktivchloreinsatz. Bei Einsatzmengen über 18 bis 20 kg/tZ steigt die AOX-Bildungsrate sprunghaft auf Werte zwischen 10 und 12 % vom Hypoeinsatz an. Der Einfluß von Temperatur (40 bis 60° C), pH-Wert (7,1 bis 8,3) und die Art der Vorbleiche (C/E- oder PE-Vorbleiche) auf die AOX-Bildung konnte nicht festgestellt werden.

Die Einschleppung von Bleichverlust als Stoffbegleitwasser in die Hypostufe hat große Auswirkungen auf Delignifizierung und AOX-Bildung. Bei unverändertem Aktivchloreinsatz sinkt die Kappaelimination ab und die AOX-Bildung steigt um bis zu 50 % an.

Bei Buchenzellstoff ist die AOX-Bildung in der Hypostufe mit 2,3 % vom Einsatz deutlich niedriger als bei Fichtenzellstoff. Unter Betriebsbedingungen steigt dieser Wert wegen der partiellen Einschleppung von Bleichverlust auf 2,8 % an.

Ersetzt man sukzessive Elementarchlor in der ersten FPZ-Bleichstufe durch Chlordioxid, so sinkt die AOX-Bildung stärker als es den Summen der einzelnen AOX-Bildungsraten entspricht.

Bei reiner Chlordioxidbleiche ist die niedrigste AOX-Belastung sämtlicher chlorhaltiger Bleichchemikalien nachweisbar.

Der Einsatz in der ersten Bleichstufe bringt eine AOX-Bildungsrate von nur 1,7 bis 2,8 %. Es zeigt sich eine deutliche pH-Abhängigkeit der AOX-Bildung. Bei einem pH-Anstieg von 1,9 auf 3,3 nimmt die AOX-Bildung, bei ansonsten unveränderten Bleichergebnissen, eben von 2,8 auf 1,8 % ab.

Nur 0,8 bis 1,1 % der eingesetzten Chlormenge reagieren in der Chlordioxid-Nachbleiche (letzte Bleichstufe) zu Organo-

chlorverbindungen. Die Chlordioxidbleiche von Buchenzellstoff (BKZ) in der ersten und letzten Stufe ist dagegen deutlich umweltbelastender.

Mit ansteigendem pH-Wert reagieren 3,2 bis 5 % vom Chloreinsatz in der ersten Stufe und 1,3 % in der letzten Stufe zu AOX.

Die Abwasserbelastung bei der Fichtenpapierzellstoffbleiche hängt in erster Linie von der entfernten Menge an Lignin (δ KAPPA) ab. Überraschenderweise ergaben unsere Untersuchungen, daß die Selektivität (δ CSB/ δ KAPPA) der Bleichreaktionen trotz der unterschiedlichen Bleichsequenzen in einem verhältnismäßig geringen Rahmen zwischen den Werten 3,8 und 4,1 schwankt. Ausnahmen sind die sehr selektive Chlordioxid-dominierte Bleiche D/E/D mit Werten kleiner 3,6 und verstärkte, peroxidunterstützte Extraktionen nach einer milden Chlorstufe (Cl-Einsatz 10 kg/tZ), die eine erhöhte Abwasserfracht bis zu 4,5 kg CSB/ δ KAPPA aufweisen.

Abgesehen von den Chlordioxid-Bleichfolgen, besteht ein sehr signifikanter Zusammenhang zwischen Abwasserfracht und leicht zugänglichen Reaktionsparametern. Die TOC-Fracht läßt sich aus dem Alkalieinsatz der drei Bleichstufen, der Kappaelimination und der Reaktionstemperatur in der ersten Bleichstufe errechnen.

Bei der Bleiche von Buchenkunstfaserzellstoff wird neben der Delignifizierung auch eine Veredelung durchgeführt. Das Ausmaß der Veredelung bestimmt schließlich die spezifische Abwasserbelastung. Die Chlor- bzw. Chlordioxid delignifizierten Zellstoffe veredeln besser als die Sauerstoff/Peroxid-gebleichten Zellstoffe nach alkalischer Extraktion unter identischen Bedingungen.

Die Veredelung durch Chloreinsatz und/oder verstärkten Extraktionsbedingungen ist stets mit einem proportionalen Bleichverlust verbunden. Tendenziell ist die Ausbeute an Alpha-Cellulose bei der Sauerstoff/Peroxid-Bleiche (OPE/H/P) höher als bei chlorhaltigen Bleichsequenzen. Am Beispiel der OPE/H/P-Bleichfolge wurde gezeigt, daß die CSB-Fracht exponentiell mit dem Alpha-Cellulosegehalt zunimmt: eine Zunahme von 37 kg CSB/tZ bei Alphaanstieg von 90 auf 91 %, 64 kg CSB/tZ von 91 auf 92 % und 105 kg CSB/tZ von 92 auf 93 %.

Literatur

- 1) Brannland, R.; Fossum, G.; TAPPI Pulping Conf. (Washington, DC) Proc. (Book 2): 243-248 (Nov. 1-5, 87)
- 2) Annergren, G.; Rees-Andersson, A.-M.; TAPPI Envir. Conf. (Portland) Proc.: 313-318 (April 27-29, 19.1 19.2 19.3 19.487)
- 3) Ducey, M.J.; Pulp and Paper **61**, No. 6: 102-104 (June 19.1 19.2 19.3 19.487)
- 4) Kordsachia O.; Patt R.; Holzforschung, Vol 42, S. 203, 19.1 19.2 19.3 19.488
- 5) Stark, H.; Situ W.; Wochenblatt für Papierfabrikation **17**, 19.1 19.2 19.3 19.486, S. 667
- 6) Suess, H.U.; Das Papier, 40. Jg., H. 4, 19.1 19.2 19.3 19.486, S.150
- 7) Dence, C.W.; Annergren G.E.; The Bleaching of Pulp, TAPPI-Press, Chapter 3, p.29
- 8) Shimada, K.; Bull. Forestry Forest Prod. Res. Inst. No.340: 1-106 (Nov. 19.1 19.2 19.3 19.486)
- 9) Axegard, P.; TAPPI J. oct. 19.1 19.2 19.3 19.486, p. 54
- 10) Kovasin, K.; Tuomi, A.; Wochenblatt für Papierfabrikation 11/12. 19.1 19.2 19.3 19.487, S. 520
- 11) Böttger, J.; Türkemoglu, T.; Krause, Th.; Das Papier, **37**, 19.1 19.2 19.3 19.483, Nr.7, S.296

Inserentenverzeichnis

	Seite
Austria Faserwerke Ges.m.b.H. A-4860 Lenzing	13
W. HÖHNEL KG, Korrosionsschutz A-4021 Linz, Postfach 202	31
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT A-4860 Lenzing	
1. Inserat (Fasern)	8
2. Inserat (Prüfgerät)	29
MOBIL OIL Austria AG A-1015 Wien, Schwarzenbergplatz 3	46
W. Schlafhort & Co. D-4050 Mönchengladbach 1, Postfach 205	19
Schubert & Salzer (Rieter) - Textilmaschinen D-8070 Ingolstadt/Donau, Postfach 260	24
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH (Beilageblatt) D-4150 Krefeld 1, Postfach 570	4/5

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