

LENZINGER BERICHTE

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Erfahrungen mit Polyimidfasern in der Heißgasfiltration Dr. Dipl.-Ing. H. Grießer, Dr. Dipl.-Ing. K. Weinrotter, Lenzing AG, Lenzing, Austria	5
Thermostabile schwefelhaltige Polyamidimide Dr. Dipl.-Ing. W. Wimmer, Technische Universität Wien, Austria	10
Acryl/Modal-Mischungen und ihre Chancen in Maschenwaren Ing. G. Neudorfer, Ing. W. Schaumann, Lenzing AG, Lenzing, Austria	18
Einsatz von Viskose- und Modalfasern bei nicht konventionellen Spinnverfahren Ing. R. Kampl, Ing. J. Leitner, Lenzing AG, Lenzing, Austria	23
Charakterisierung von Färbereigenschaften durch Färbeindices Dr. G. Falthansl, Lenzing AG, Lenzing, Austria	29
Darstellung und Diskussion der ersten Betriebsphase der aeroben Reinigungsanlage für Zellstoff- und Papierfabriksabwässer der Lenzing AG Dr. H. Sixta, Lenzing AG, Lenzing, Austria	36
Bewertung der Umweltverträglichkeit und Chemikalienerfassung in der Lenzing AG Dr. Dipl.-Ing. G. Meister, Lenzing AG, Lenzing, Austria	53
Fortschritte bei der Herstellung von Großsäcken und anderem Verpackungsmaterial aus Bändchengeweben Dr. B. Haider, Lenzing AG, Lenzing, Austria	59
Inserentenverzeichnis	64

60 Jahre BISFA (Paris)

Seit 1928 besteht BISFA (Internationale Vereinigung für Chemiefasern). Es wurde zu einem Zeitpunkt gegründet, als bereits Interesse an einer einschlägigen Terminologie und an Liefer- und Prüfmethode als Grundlage für kaufmännische Transaktionen für die damals neuen Chemiefasern zu erkennen waren.

Niemand konnte damals die zunehmende Bedeutung der cellulosischen und später synthetischen Chemiefasern mehr übersehen, und dies nicht nur durch ihre Verwendung anstelle altbekannter natürlich gewachsener Fasern, sondern auch durch Erschließung neuer Einsatzgebiete im textilen wie im technischen Bereich.

Einige Ziffern zur Weltproduktion in Tonnen sollen die mengenbezogene Entwicklung dieser Industrie in Erinnerung rufen:

1928, dem Gründungsjahr von BISFA, standen einer Produktion von 200 000 Tonnen künstlich hergestellten cellulosischen Fasern etwas mehr als 7 Millionen Tonnen Wolle und cellulosische Fasern gegenüber. 1987 war das Verhältnis 18 Millionen Tonnen synthetische und cellulosische Chemiefasern gegenüber 38 Millionen Tonnen Wolle, Baumwolle und Chemiefasern insgesamt.

Ganz besonders gedenken sollte man der europäischen Chemiefaserhersteller, deren Weitsicht die Gründung dieser Organisation am 28. September 1928 zu verdanken ist. Ebenso hervorzuheben sind aber auch alle die Experten, die im Rahmen von BISFA und im Laufe der Jahre ihre Kompetenz den gemeinsamen Interessen einer aufstrebenden und immer schöpferischen Industrie zur Verfügung gestellt haben. Immer mehr neue Fasern mit neuen Eigenschaften vermittelten der Textilindustrie Anstöße zur Entwicklung neuer Anwendungen von Chemiefasern, und zwar so vielfältig wie in Hochleistungs-Verbundwerkstoffen, Non-wovens, Geotextilien, Nachrichtenübermittlung, Medizin und Hygiene sowie durch Schaffung neuer Anwendungsgebiete für konventionelle Textilien im Sicherheitsbereich und für den persönlichen Schutz; dies alles zusätzlich zum eher konventionellen textilen Endverbrauch.

Heute vereinigt BISFA 59 Mitglieder, einschließlich der wichtigsten Hersteller von Chemiefasern in Europa. Sie verfügt über Produktionsstätten in den meisten europäischen Ländern.

Seit 60 Jahren nun haben die anfangs gesteckten Ziele dieser Organisation nie an Gültigkeit verloren:

1. Ausgabe sowohl technischer Regeln bezüglich der Bezeichnung und der Charakteristiken der verschiedenen Chemiefaser-Gattungen und -Arten als auch technischer Meß- und Prüfnormen;
2. Ausarbeitung und Normen für die Bezeichnung und Klassifizierung dieser Fasern;
3. Bildung und Förderung der zur Ausführung dieser Arbeiten erforderlichen Gremien, und dies in allen Mitgliedsländern.

Gegenwärtig stellt BISFA zwölf Büchlein mit Testmethoden für die verschiedenen Chemiefaser-Arten wie die verschiedenen cellulosischen Fasern, Acetat und Triacetat, Polyester-, Polyamid-, Polypropylen-, Polyacryl- und Glasfasern sowie Reifenstahlkord zur Verfügung.

Diese Methoden sind für Filamentgarne und Spinnfasern im textilen wie technischen Einsatzbereich ausgearbeitet. Sie werden der technischen Entwicklung und dem Erscheinen neuer Fasern jeweils angepaßt.

Inhalt dieser Methoden sind vertraglich festgelegte Methoden der Probenahme, Prüfungen zur Bestimmung des Handelsgewichts einer Liefereinheit, des Titers, der Festigkeit, der Dehnung, der Garndrehung und der Stapellänge der Spinnfasern.

Diese Prüfmethode sind Ergebnisse zahlreicher technischer Studien und Laboratoriums-Rundversuche, die auf internationaler Ebene bei den BISFA-Mitgliedsformen durchgeführt worden sind. Die Sprache dieser Methoden ist international vereinheitlicht, sodaß Probleme der Spezifizierung, die eventuell zwischen Käufer und Verkäufer auftraten, gelöst werden können. Sie finden ihre Rechtfertigung in der Vertiefung des Vertrauensverhältnisses zwischen Faserhersteller und Kunden, gleichgültig wie weit sie voneinander entfernt oder welcher Nationalität sie sind. Das Bestehen dieser BISFA-Vorschriften hat viel zur Qualitätsverbesserung der Chemiefasern, insbesondere für die Regelmäßigkeit und Fehlerfreiheit der Produkte beigetragen. Diese Eigenschaften sind heute ganz besonders wichtig, um die Vorteile der heute so hoch entwickelten Textilmaschinen optimal auszunutzen zu können.

Um der Textilindustrie die Übernahme dieser Methoden zu erleichtern, hat BISFA ein über die ganze Welt gespanntes Netz von Prüflaboratorien geschaffen. Sobald ein solches Institut die erforderliche technische Ausstattung wie auch die Fähigkeiten des Personals nachgewiesen hat, erhält es den Titel „Von BISFA anerkanntes, neutrales Institut“.

Als weitere und besondere Hilfe für ein leichteres Verstehen der Methoden und Spezifikationen in möglichst vielen Sprachen ist das Terminologie-Buch gedacht, das in sechs Sprachen herausgegeben worden ist. Es enthält die entsprechenden Benennungen aller in den Methoden verwendeten Begriffe und umfaßt auch ein Kapitel über die Anwendung der SI-Einheiten im Textildbereich. Auch die terminologischen Begriffe werden ständig der technologischen Entwicklung und dem Erscheinen neuer Begriffe angepaßt.

Als internationale Normenorganisation hat BISFA über sechzig Jahre hinweg auf Grund seiner seriösen Arbeiten den Rang eines bevorzugten Mittlers zwischen offiziellen internationalen Organisationen erreicht. So wird BISFA, um nur einige zu nennen, regelmäßig von der ISO (The International Organization for Standardization), vom Brüsseler Zollrat (Conseil de Coopération Douanière), von nationalen Regierungsvertretern der Mitgliedsstaaten der Europäischen Gemeinschaft und von nationalen und internationalen Handelsvereinigungen zu Rate gezogen, was zeigt, wie bedeutend seine Arbeiten eingeschätzt werden und welch großes Interesse seinem Urteil entgegengebracht wird.

BISFA darf stolz darauf sein, diese Entwicklung Schritt für Schritt über sechzig Jahre verfolgt zu haben, und deshalb soll dieses Jubiläum nicht unbeachtet vorübergehen.

Die außerordentlichen Dienste, die BISFA in aller Bescheidenheit den Verarbeitern von Textilien aus Chemiefasern in der ganzen Welt und damit der gesamten Textilindustrie geleistet hat, sollen aus Anlaß dieses 60jährigen Jubiläums herausgestellt werden. Man kann dieser Organisation nur wünschen, daß sie so vital und dynamisch wie bisher den Beweis für den großen Nutzen ihrer Arbeiten im Interesse aller auch in den nächsten 60 Jahren zu erbringen vermag.

Erfahrungen mit Polyimidfasern in der Heißgasfiltration

Dr. Dipl.-Ing. H. Griebner, Dr. Dipl.-Ing. K. Weinrotter,
Lenzing AG, Lenzing, Austria

Neue Verordnungen bezüglich staubförmiger Emissionen führen zu immer größerem Einsatz von filternden Abscheidern auf textiler Basis. Auf Grund der geforderten Eigenschaften hinsichtlich Thermostabilität und Resistenz gegenüber saurem oder alkalischem Angriff findet die neue Polyimid-Faser P84 für die Heißgasfiltration immer mehr Interesse. Nach der Beschreibung der chemischen Struktur, der Fasermorphologie und der mechanischen Daten werden die Chemikalienbeständigkeit, die Thermostabilität bzw. Schwerentflammbarkeit diskutiert. An Hand von ausgewählten Beispielen aus dem Bereich Heißgasfiltration werden die Art der Verbrennung, die Zusammensetzung und Temperatur der Abgase, die Eigenschaften der Stäube sowie die Erfahrungen mit eingesetzten Filtermedien aus Polyimid-Fasern erläutert.

New regulations concerning dust emissions lead to the increasing use of textile filter separators. Based on the demands for thermostability and resistance against acidic or alkaline attacks there is increasing interest in the new polyimide fibre P84 for high temperature-filtration. Apart from the chemical structure, the fibre morphology and the mechanical data, the chemical resistance, the thermostability and flame retardancy respectively are discussed. Using well-chosen examples from the high-temperature area, the burning processes, the temperature and composition of the flue gases, the properties of dust as well as experiences with used filter media made of polyimide fibres are explained.

1. Einleitung

Hochtemperaturbeständige Polymere weisen auf Grund der immer vielfältigeren Einsatzmöglichkeiten auf dem Gebiet der Elektrotechnik und Elektronik, Luft- und Raumfahrt oder auch im Umweltschutz stark steigende Wachstumsraten auf. Zu dieser Kunststoffklasse gehören auch die Polyimide, deren vollaromatische Vertreter in den Eigenschaften Thermostabilität und Schwerentflammbarkeit an der Spitze liegen, aber infolge der Nichtschmelzbarkeit und der Schwerlöslichkeit aufwendig zu verarbeiten sind.

So geht die klassische Synthese der Polyimide von den bifunktionellen Anhydriden und Aminen aus. Die vorerst gebildeten Polyamidsäuren werden in einer zweiten Stufe unter Ringschluß und Wasserabspaltung bei Temperaturen bis zu 300° C oder unter Einwirkung von wasserentziehenden Chemikalien imidisiert.

Eine Möglichkeit, diesen aufwendigen Cyclisierungsschritt zu vermeiden, bietet der Weg der Umsetzung von Carbonsäureanhydriden mit Diisocyanaten. Dieser Weg wird auch bei der Herstellung des Ausgangspolymers für die Polyimid-Faser P84 -eine Neuentwicklung der Lenzing AG - beschrieben.

2. Herstellung und Eigenschaften der Polyimid-Faser P84

In Abbildung 1 sind die chemischen Strukturen der Rohstoffe und des daraus hergestellten Polymers dargestellt. In stark polaren Lösungsmitteln wie DMF, DMAC, DMSO oder NMP wird Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) mit aromatischem Diisocyanat unter Abspaltung von CO₂ umgesetzt. Das nach dieser Reaktion entstehende Polyimid ist voll imidisiert und kann direkt aus der Lösung versponnen werden.

Für die Herstellung der Fasern kommt ein neu entwickeltes Trockenspinn- und Nachbehandlungsverfahren zur Anwendung. Die in der Pilotanlage derzeit hergestellten Produktformen umfassen Multifilamentgarne im Bereich von 200 bis 11.000 dtex, Stapelfasern mit den Standardtitern 1,7, 2,2, 3,3 dtex sowie mit PTFE und Öl imprägnierte Filamentgarne bzw. Kurzschnitt und gemahlene Fasern.

Benzophenon-
tetracarbonsäure-
dianhydrid (BTDA)

aromatisches
Diisocyanat

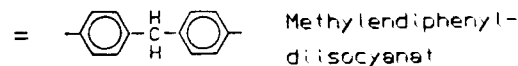
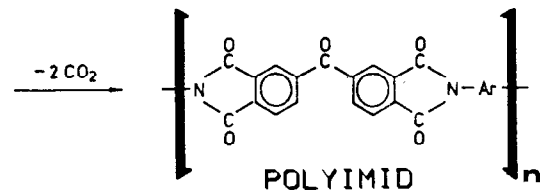
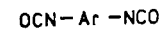
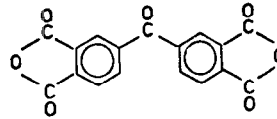


Abb. 1: Rohstoffe und Ausgangspolymer für P84-Faser

In Tabelle 1 sind die typischen mechanischen Daten einer 2,2 dtex Polyimid-Faser dargestellt.

Tabelle 1: Polyimid-Fasern - mechanische Faserdaten

Eigenschaft	Dimension	Wert
Faserfeinheit	dtex	2.2
Festigkeit	cN/tex	34 - 38
Dehnung	%	33 - 38
Schlingenfestigkeit	cN/tex	20 - 23
Knotenfestigkeit	cN/tex	25 - 26
Modul	cN/tex/1%	3 - 4
Kochschrumpf	%	< 0.5
Thermoschrumpf (bei 250 °C)	%	< 1.0
Dichte	g/cm ³	1.41
Farbe		goldgelb

Wie aus den Daten ersichtlich ist, handelt es sich um eine Faser, die auf Grund ihres niedrigen Moduls und der hohen Dehnung eher weniger für die Verstärkungseinsätze prädestiniert ist. Vielmehr begünstigt die gute Schlingen- und Knotenfestigkeit textile Anwendungen. Dies wird durch das Zugverhalten der Polyimid-Fasern, das sehr ähnlich jenem von Acrylfasern ist, in Abbildung 2 zum Ausdruck gebracht.

Ein Spezifikum der Polyimid-Faser ist der unregelmäßig gelappte Querschnitt in Kombination mit der sehr glatten, nicht strukturierten Faseroberfläche, die für den Griff, Glanz und das hohe Volumen der Fasern verantwortlich zeichnen (Abb. 3). Bei der Verarbeitung der Fasern muß auf dieses hohe Volumen Rücksicht genommen werden. Die erhaltenen Garne sind sehr bauschig. Der unregelmäßig gelappte Querschnitt und die sehr hohe spezifische Oberfläche der Fasern sind vor allem im Filtrationssektor und bei Isolationsanwendungen interessant.

Die Haupteigenschaften der Polyimid-Faser sind die Thermostabilität und Schwerentflammbarkeit. Sie schmilzt nicht und brennt nicht. Die hocharomatische Struktur erlaubt Anwendungstem-

peraturen bis 260° C in Luft. Temperaturen >300° C führen zu Eigenschaftsänderungen infolge Relaxation (Festigkeitsab- und Dehnungszunahme) bzw. zu einer Zunahme des Faserschrumpfes durch die Annäherung an die Glasumwandlungstemperatur bei 315° C. Der Thermoschrumpf bei 250° C (30 min Verweilzeit) ist kleiner als 1 %. Ab 300° C setzt dann ein merkbarer Schrumpfprozeß ein, der abhängig von Verstreckungsgrad, Temperatur und Verweilzeit Größenordnungen von über 20 % erreichen kann. Röntgenkleinwinkeluntersuchungen zufolge ist die Polyimid-Faser praktisch zu 100% amorph. Hinweise auf Kristallinität konnten nicht erhalten werden.

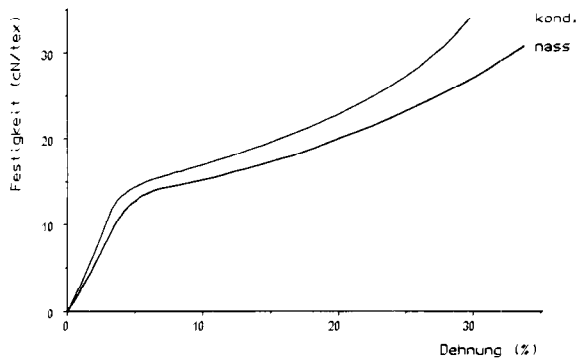


Abb. 2: P84-Faser: Typisches Festigkeits-/Dehnungs-Diagramm

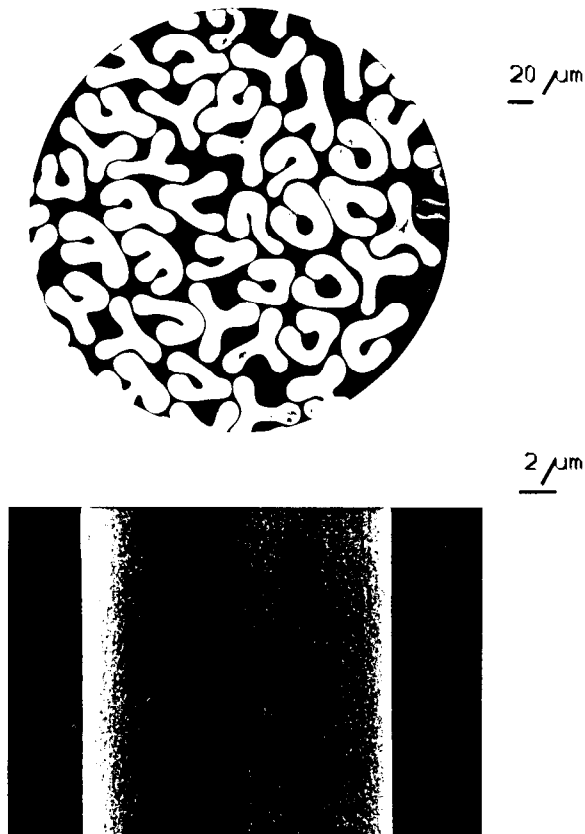


Abb. 3: P84-Faser: Faserquerschnitt und Oberflächenmorphologie

In Abbildung 4 ist die thermische Stabilität an Hand einer dynamischen thermogravimetrischen Analyse (TGA) dargestellt. Die

Messungen wurden in Luft bei einer Aufheizrate von 20° C/min durchgeführt. Als Gerät wurde ein Perkin Elmer Thermal Analyzer TGS-2 verwendet.

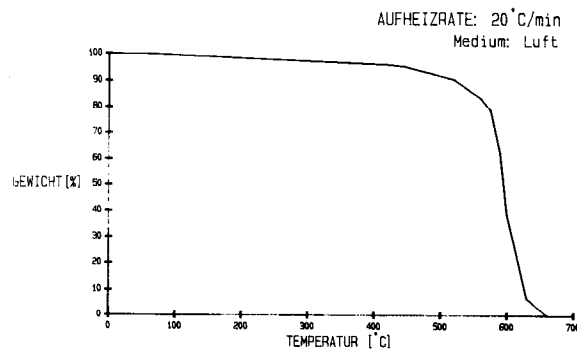


Abb. 4: Thermogravimetrische Analyse - Polyimid-Faser

Für Aussagen über den Pyrolyseverlauf bei niedrigeren Temperaturen ist die isotherme TGA besser geeignet. Die Abbildung 5 zeigt die Gewichtsabnahme der Fasern als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. Während bei 350° C der Gewichtsverlust nach drei Stunden bei ca. 5 % liegt, werden bei 500° C 50 % Gewichtsverlust schon nach 70 min erreicht.

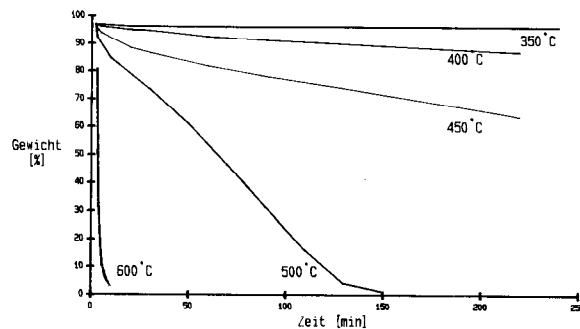


Abb. 5: Isotherme Pyrolyse von Polyimid-Fasern in Luft

Hinsichtlich Schwerentflammbarkeit zählen die Polyimid-Fasern zu den am schwersten brennbaren organischen Fasern, was durch den hohen LOI-Indexwert (Limiting Oxygen Index nach ASTM-2863-77) von 36 - 38 % ausgedrückt wird.

Die Beständigkeit der Fasern gegenüber Chemikalien ist in der Tabelle 2 dargestellt. Polyimid-Fasern sind mit Ausnahme der schon vorher erwähnten stark polaren Lösungsmittel, wie DMF, DMAC, NMP usw., gegenüber den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln beständig.

Die chemische Struktur bedingt eine größere Alkaliempfindlichkeit der Fasern. Verglichen mit Aramidfasern unterscheiden sie sich durch eine bessere Säurebeständigkeit, im alkalischen Milieu schneiden die Aramidfasern besser ab.

3. Anwendungen

Auf Grund der genannten Eigenschaften ist die Heißgasfiltration ein wichtiger Zielmarkt für die Polyimid-Fasern. Daneben seien weitere Anwendungsgebiete genannt:

- schwerentflammbare Schutzbekleidung,
- Luft- und Raumfahrt,
- Dichtungen und Reibbeläge.

Tabelle 2: Chemikalienbeständigkeit von Polyimid-Fasern

CHEMIKALIEN	KONZENTRATION (%)	TEMPERATUR (°C)	ZEIT (Std.)	RESTFESTIGKEIT (%)
Schwefelsäure	5	95	100	55 - 65
	10	20	100	85 - 95
	20	50	100	75 - 85
Salpetersäure	10	20	100	85 - 95
	30	20	100	75 - 85
Salzsäure	10	95	10	40 - 50
	20	50	24	65 - 75
	37	20	100	45 - 55
Natriumhydroxid	5	20	100	0
Aceton	100	20	1000	85 - 95
Benzol	100	20	1000	90 - 100
Benzin	100	20	1000	90 - 100
Perchllorethylen	100	70	168	90 - 100

Heißgasfiltration

Der Reinhaltung der Luft kommt in der Umweltpolitik der industrialisierten Länder immer mehr Bedeutung zu. Unter anderem bildet hier die Emissionsminderung der Feuerungsanlagen einen Schwerpunkt. In der letzten Zeit wurden vermehrt Schlauchfilter auf textiler Basis eingesetzt, da die gestiegenen Anforderungen an die Reingasstaubbelastungen mit Elektrofiltern zunehmend nicht mehr erreicht werden können.

Mit dem verstärkten Einsatz von Schlauchfiltern mußten parallel dazu neue Filtermaterialien entwickelt werden. Heute gelangen hauptsächlich Nadelfilze aus Polyester, Polyacrylnitril, Glasfasern, m-Aramid, PTFE bzw. Polyphenylsulfid zum Einsatz. Da diese Materialien einerseits unterschiedliche mechanische Eigenschaften, thermische und chemische Beständigkeiten besitzen, andererseits die ideale Faser, die alle Anforderungen zugleich abdeckt, noch nicht gefunden worden ist, geht einem Einsatz eines Schlauchfilters meist eine intensive Diskussion über die Auswahl der zur Verfügung stehenden Filtermedien voraus.

Anforderungen an Filtermedien

Die wesentlichen Faktoren, die die Standzeit bzw. Funktionstüchtigkeit eines Filtermediums beeinflussen, sind die Temperatur, die chemische und die mechanische Belastung. Ein für die Heißgasfiltration geeignetes Filtermaterial soll daher über folgende Eigenschaften verfügen:

- gute Chemikalienbeständigkeit,
- hohe Temperaturbeständigkeit,
- gute Dimensionsstabilität, d.h. hohe Festigkeit, geringer Schrumpfung,
- Abrasionsbeständigkeit,
- gutes Filtrations- und Abreinigungsverhalten,
- geringer Preis.

Die Aufgabe des Filtermediums besteht in der Abtrennung der festen Bestandteile, also Asche, Staub, Rußpartikel usw., von den meist heißen Abgasen. Die Abreinigung erfolgt bei den modernen Anlagen über Druckstoß (Pulse Jet), der eine große mechanische Belastung der Filtermedien, hauptsächlich Nadelfilze, verursacht. Durch den Druckstoß fällt der am Filterschlauch angesammelte Staubkuchen in die darunter angeordneten Staubsammelbunker.

Die Zusammensetzung der Abgase ist von einer Vielzahl verschiedener Parameter abhängig, wie z.B. der Art des Prozesses (Verbrennung, Trocknung, Reaktion), der Art des Brennstoffes, der verwendeten Temperaturen usw. So enthalten Abgase aus Verbrennungsprozessen verschieden hohe Anteile an Wasser, Schwefeloxiden, Stickoxiden und Sauerstoff, dessen Verbrauch von der Art der Verbrennung abhängt. Daneben sind nicht vorhersehbare Effekte wie katalytisch induzierte Reaktionen an der Faseroberfläche oder die Erhöhung des Taupunktes durch Kapillarkondensation zu berücksichtigen, die eine frühzeitige Zerstörung des Filtermediums durch niedergeschlagene Schwefelsäure bewirken können.

Polyimid-Fasern - ein neues Filtermedium

Da die Polyimid-Faser P84 eine sehr neue Faser ist, können zu diesem Zeitpunkt noch nicht sämtliche Daten über die Anwendung der Fasern im Heißgasfiltrationsgebiet vorgelegt werden. Es wurde jedoch bereits in einem sehr frühen Stadium mit führenden Verarbeitern Kontakt aufgenommen, um Filtermedien auf Basis von Polyimid-Fasern zu testen und möglichst schnell zu Aussagen zu gelangen.

Zum Einsatz gelangen Filze, die mechanisch durch einen Vernetzungsprozeß verfestigt werden. Nachfolgende Schritte beinhalten die Thermofixierung zur Reduzierung des Schrumpfens und das Sengen und Kalandrieren des Filzes zur Einstellung einer speziellen abrasionsfesten und abreinigungsfreundlichen Oberfläche bzw. der gewünschten Luftdurchlässigkeit. Da die Schläuche sehr hohen mechanischen Belastungen unterliegen, werden die Filze oft durch Trägergewebe verstärkt, wobei sowohl Gewebe aus Polyimid-Multifilamentgarnen als auch aus PTFE-Garnen (Rastex) verwendet werden.

Bisher wurden in über 90 Anlagen (vorwiegend in Westeuropa und USA) Schläuche aus P84-Nadelfilzen installiert. Die Einsätze reichen von wenigen Versuchsschläuchen, die praktisch nur Aussagen über die chemische Beständigkeit der Fasern zulassen, bis zur Bestückung von großen Filteranlagen mit mehreren tausend Quadratmetern Filterfläche. Obwohl die Einsatzzeiten noch gering sind - sie reichen von wenigen Monaten bis zweieinhalb Jahren - sind die Rückmeldungen, soweit sie schon vorliegen, ermutigend.

4. Ergebnisse

An Hand von ausgewählten Beispielen aus der Praxis soll die Eignung von Polyimid-Fasern für die Heißgasfiltration dargestellt werden:

Als erstes Beispiel sei eine Filteranlage in Österreich beschrieben. Sie ist einem Wirbelschichtkessel nachgeschaltet, der im April 1987 in Betrieb gegangen ist. Zur Verbrennung gelangen neben Braunkohle, Steinkohle und Heizöl-schwer vor allem Bioschlamm aus der Abwasserkläranlage sowie Rinden und Sägespäne. Die Tabelle 3 zeigt die wichtigsten Daten des Wirbelschichtkessels und des Schlauchfilters dieser Anlage.

Zur zusätzlichen Neutralisation der sauren Bestandteile des Abgases wird Kalziumkarbonat in die Wirbelschicht bzw. Kalziumhydroxid vor der Schlauchfilteranlage eingeblasen.

Bei den zum Einsatz gelangenden Nadelfilzen aus Polyimid-Fasern werden sowohl Trägergewebe aus P84-Multifilamentgarnen als auch aus Rastex eingesetzt. Die Flächengewichte der Filze betragen 450 g/m². In Abbildung 6 wird ein Schnittbild durch einen Nadelfilz aus 100 % Polyimid-Fasern wiedergegeben. Das eingebettete Trägergewebe aus Multifilamentgewebe ist klar erkennbar.

Die Qualität der Schläuche wird laufend verfolgt. So wurden in regelmäßigen Abständen Schläuche entnommen und die Filze bzw. die Fasern untersucht. Die Abbildung 7 zeigt den Festigkeitsverlauf der Höchstzugkraft des Filzes aus 100 % Polyimid-Fasern in Abhängigkeit von der Betriebszeit.

Tabelle 3: Wirbelschichtkessel - Filterdaten

Brennstoffe:	Rinde, Sägespäne, Schlamm, Kohle, Heizöl ca. 45 to/h
Dampflast:	80 -100 to/h (75 bar-Dampf)
Filterfläche:	5300 m ²
Anzahl der Filterkammern:	22 mit je 308 Schläuchen
Abreinigung:	Pulse Jet
Filterflächenbelastung:	0,38 - 0,57 m ³ /m ² .min
Arbeitstemperatur:	150 - 160 °C (Spitzen 180 °C)
Taupunkt:	ca. 80 °C
Rauchgaszusammensetzung:	H ₂ O 150 - 250 g/Nm ³ NO _x 50 - 300 ppm SO ₂ 50 - 150 ppm
pH - Wert (Asche):	9,5 - 10,5
Staubkonzentration:	10 g/Nm ³
Reingasstaubgehalt:	< 5 mg/Nm ³
Druckdifferenz:	50 - 70 mm WS

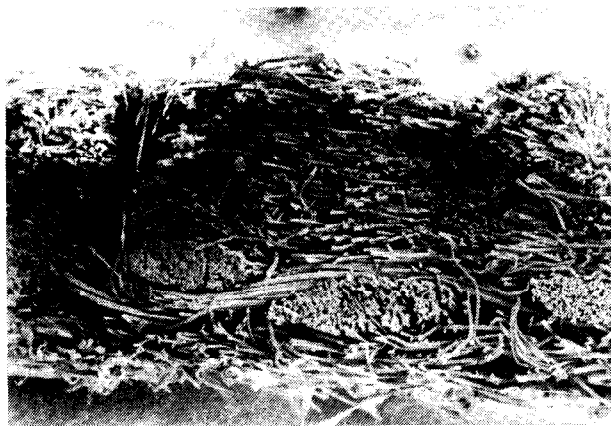


Abb. 6: Querschnitt durch einen verstärkten 450 g/m² Polyimid-Faser-Nadelfilz

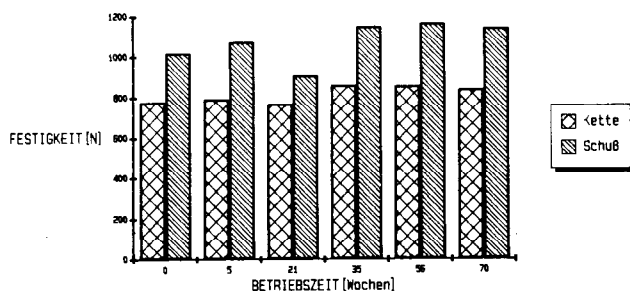


Abb. 7: Wirbelschichtkessel-Filteranlage: Nadelfilz aus 100 % Polyimid-Fasern - Festigkeitsverlauf

Eine weitere Möglichkeit, den Zustand eines Polyimid-Filter Schlauches bzw. der Fasern zu beurteilen, ist die Bestimmung der inhärenten Viskosität. Dies bietet sich insbesondere dann an, wenn Trägergewebe aus anderen Fasern eingesetzt werden. Der Wert der inhärenten Viskosität gibt darüber Auskunft, inwieweit eine Änderung des Molekulargewichtes des Polymeren und damit indirekt der Faserfestigkeit eingetreten ist. In Abbildung 8 ist der Verlauf der inhärenten Viskosität der Faser aus den eingesetzten Schläuchen gegen die Betriebszeit aufgetragen. Die gemessenen Werte zeigen, daß die Polyimid-Fasern auch unter extremen Bedingungen beständig sind und Standzeiten von mehr als drei Jahren in dieser Anlage erwartet werden können.

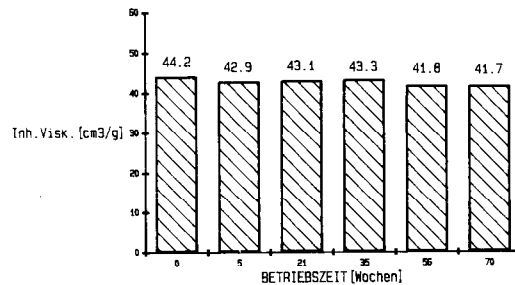


Abb. 8: Wirbelschichtkessel-Filteranlage: Nadelfilz aus 100 % Polyimid-Fasern - Verlauf der inhärenten Viskosität

Ein weiteres Beispiel beschreibt eine Filteranlage bei der Rußherstellung (Tab. 4).

Tabelle 4: Filterdaten - Rußherstellung

Standort:	Bundesrepublik Deutschland
Anwendung:	Rußherstellung
Abreinigung:	Pulse Jet
Filterflächenbelastung:	1,1 m ³ /m ² .min
Arbeitstemperatur:	240 °C (Spitzen 260 °C)
Rußkonzentration im Abgas:	25 g/Nm ³
Druckdifferenz:	120 - 200 mm WS
Filtermedium:	Nadelfilz aus 100% P84
Standzeit:	6 - 8 Monate

Bisher wurden in dieser Anlage Glasfasernadelfilze eingesetzt. Durch den Einbau der Polyimidfaserschläuche konnte ein besseres Abreinigungsverhalten und ein höherer Abscheidegrad erzielt werden. Die bisher mehr als ein Drittel längere Laufzeit, zusammen mit niedrigeren Energiekosten, brachte gegenüber den vorher eingesetzten Schläuchen beträchtliche Vorteile.

5. Zusammenfassung

Die angeführten Beispiele und die Erfahrungen in den USA, wo man mit dem Einsatz von Polyimid-Fasern schon etwas weiter fortgeschritten ist, zeigen, daß sich Filterschläuche aus Polyimid-Fasern in der Heißgasfiltration hervorragend bewähren. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß dieser Faser als Vorteile hohe Temperaturbelastbarkeit, Säurebeständigkeit, gutes Abreinigungsverhalten und eine hohe Filterleistung zuzuschreiben sind. Diese Eigenschaften werden einerseits durch die chemische Struktur des aromatischen Polyimids und andererseits durch den besonderen Faserquerschnitt verursacht. Der unregelmäßige Querschnitt bzw. die dadurch bedingte große Faseroberfläche bewirken eine verbesserte Filtrationsleistung, die besonders bei Feinstäuben zum Tragen kommt. Durch den Einsatz hoher Gasanströmgeschwindigkeiten bei geringen Druckabfäl-

len ist eine Senkung der Energiekosten ohne Verkürzung der Standzeiten möglich.

Auf Grund der bisher gesammelten Erfahrungen stellen sich die Zielmärkte für die Polyimid-Faser P84 in der Heißgasfiltration in folgenden Anwendungen dar:

- Wirbelschichtkessel
- Kohlegefeuerte Kessel
- Müllverbrennungsanlagen
- Asphaltmischanlagen

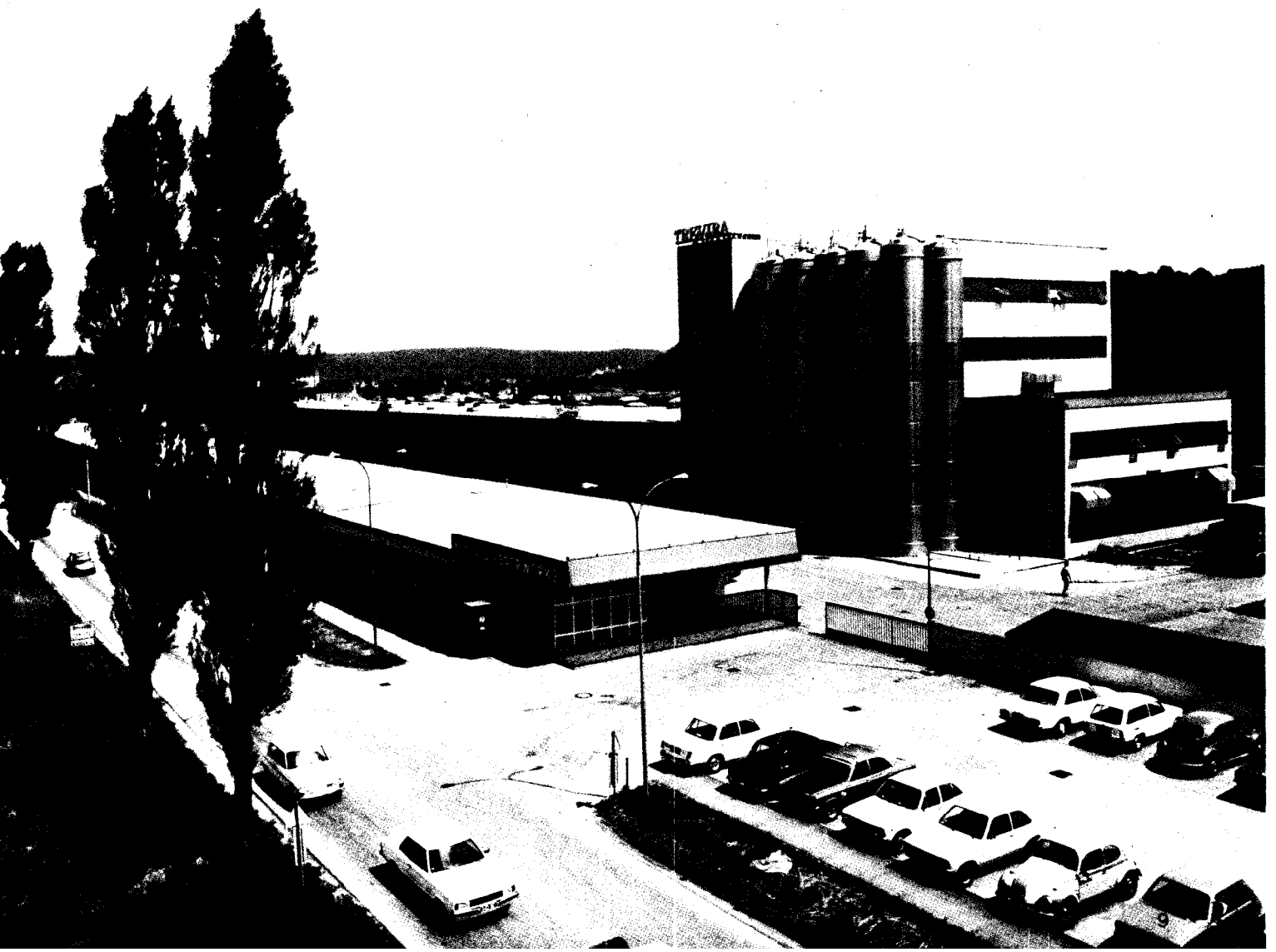
Literatur

- 1) Dietrich, H.: Der technische Entwicklungsstand von Filtermedien für anspruchsvolle Aufgaben; Staub-Reinhalt. Luft 44, Nr. 10, S 426 (1984)



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

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



Zur Favorisierung dieses Blockaufbaues können mehrere Gründe angeführt werden. Im Vergleich zum statistischen Aufbau wird in Blockcopolymeren dieser Art in viel größerem Umfang die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht, die nicht nur Produkte mit höherer Glas-temperatur und Kristallinität, sondern auch besseren mechanischen Eigenschaften erwarten lassen. Daß außerdem weniger „heterogene“ Verknüpfungsstellen zwischen Amid- und Imidbindungen vorliegen, sollte sich einerseits auf die thermische Beständigkeit von Blockcopolymeren auswirken, andererseits noch genügend Unordnung in die Makromoleküle bringen, daß sie löslich und/oder schmelzbar werden. Faszinierend ist natürlich auch die große Variationsfähigkeit dieses Block-Prinzips bezüglich der Länge und der chemischen Zusammensetzung der Blöcke, die ein „Maßschneiden“ der Eigenschaften in großem Ausmaß ermöglicht.

Auf diesem Weg wurden erstmals von Krem-sner⁸ an unserem Institut aus Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) und Methylendianilin (MDA) bzw. Toluyldiamin (TDA) Polyamidsäure-Blöcke mit zwei Anhydridendgruppen sowie aus Trimellitsäureanhydridchlorid (TMACI) und denselben Diaminen Polyamidamidsäureblöcke mit zwei Aminoendgruppen synthetisiert (Abb. 5).

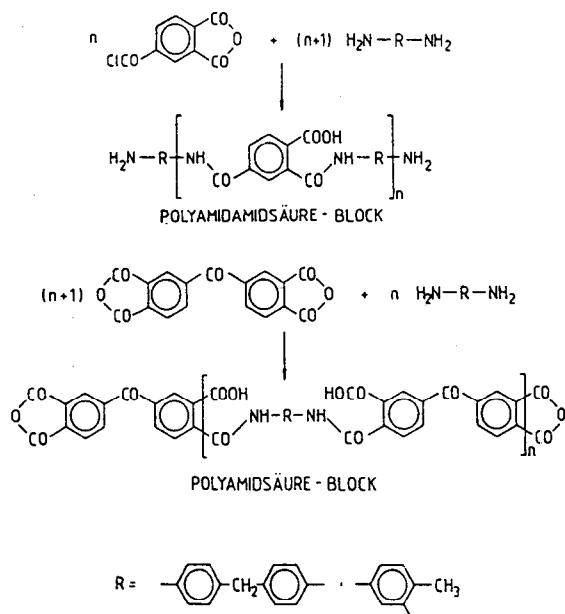


Abbildung 5

Durch Polyaddition der so erhaltenen oligomeren Dianhydride mit den oligomeren Diaminen erhielt er zunächst Polyamidamidsäure Polyamidsäure-Blockcopolymer (PAAS-PAS-BCP), die durch thermische oder chemische Cyclisierung der Amid-säuregruppen in Polyamidimid-Polyimid-Blockcopolymer (PAI-PI-BCP) übergehen (Abb. 6).

Die Länge der oligomeren Dianhydrid- und Diamin-Blöcke - und damit auch die Eigenschaften der resultierenden PAI-PI-BCP - kann innerhalb weiter Grenzen in einfacher Weise durch das jeweils vorgegebene Molverhältnis der Partner, d.h. durch den Überschuß an BTDA bzw. MDA oder TDA, variiert werden, wie durch Endgruppenanalyse nachgewiesen wurde.

Besonders interessant waren solche BCP, in denen anstelle des weniger thermostabilen reinen MDA oder des besser thermostabilen, aber auch teureren reinen TDA, Gemische dieser beiden Diamine eingesetzt wurden. Auf diese Weise konnten Blockcopolymer mit abgestufter Thermostabilität zwischen 430 und 460°C (TGA, 5 % Gewichtsverlust in Luft) und Glas-temperaturen über 300°C (DTA) hergestellt werden, die löslich und schmelzbar sind und aufgrund ihrer guten mechanischen Ei-

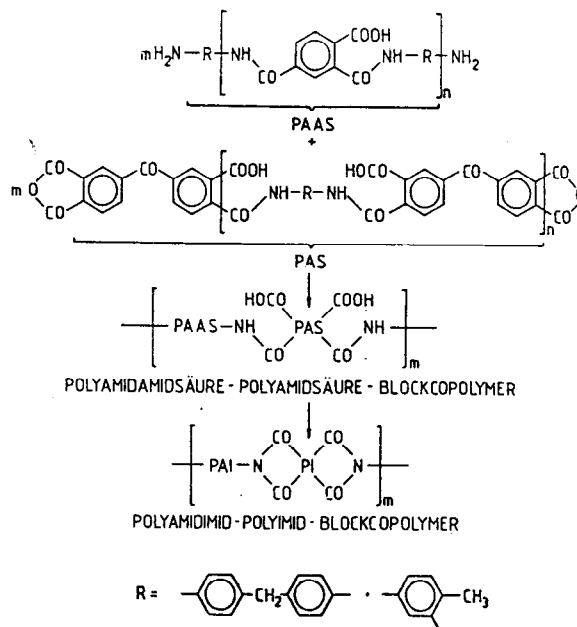


Abbildung 6

genschaften einen Vergleich mit auf dem Markt befindlichen reinen, verarbeitbaren Polyimiden durchaus standhalten, zusätzlich aber ein günstigeres Preis-Eigenschaftsverhältnis aufweisen.

Die Prüfung der thermischen und mechanischen Eigenschaften wurde nur an den aus Lösungen gegossenen Filmen bzw. an den aus Pulvern durch Verpressen bei höheren Temperaturen erhaltenen Prüfkörpern durchgeführt, da zur reproduzierbaren Herstellung von Fasern viel zu große Materialmengen erforderlich sind. Dies gilt auch für die im folgenden angeführten Werte für die thermischen und mechanischen Eigenschaften von schwefelhaltigen Polyamidimid-Polyimid-Blockcopolymeren.

Die besten Thermostabilitäten wiesen naturgemäß die PAI-PI-BCP auf, in denen wenig oder kein MDA enthalten war, das im Vergleich zu allen anderen Partnern aufgrund seiner Methylengruppe oxidativ am leichtesten angreifbar ist.

Daher wurde nun in Fortsetzung dieser Arbeiten das MDA durch thermisch stabilere schwefelhaltige Diamine ersetzt und deren Einfluß auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie auf die Verarbeitbarkeit der daraus resultierenden PAI-PI-BCP untersucht.

Dabei waren Diamine mit Thioether- oder Sulfongruppen von Interesse, da die Polyphenylensulfide (PPS)⁹, Polysulfone¹⁰ oder Polyethersulfone¹⁰ bekanntlich nicht nur gut thermostabil, sondern auch löslich und/oder schmelzbar sind, was auf den die Flexibilität der Makromoleküle erhöhenden Einfluß des Schwefels zurückzuführen ist (Abb. 7).

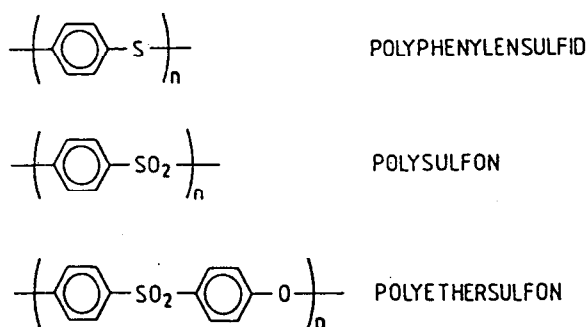


Abbildung 7

Zunächst möchte ich auf die Herstellung und die Eigenschaften der neuen schwefelhaltigen Blockcopolymeren eingehen. Danach werden ihre anwendungstechnischen Vor- und Nachteile aufgezeigt, und zwar im Vergleich mit den analogen PAI-PI-BCP ohne Thioetherbausteine von Kremser sowie mit dem aus chemischer Sicht nächstverwandten reinen Polyimid P84 der Lenzing AG (Upjohn 2080).

Eine Durchsicht der Literatur zeigte, daß sowohl das 4,4'-Diaminodiphenylsulfid als auch die nächsthöheren Oligomeren bekannt und relativ einfach zugänglich sind (Abb. 8).

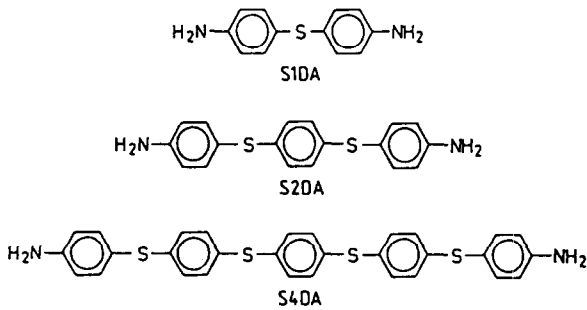


Abbildung 8

Der einfachste Vertreter dieser Klasse, das p-Diaminodiphenylsulfid (S1DA)^{11,12} wurde durch Umsetzung von p-Chlornitrobenzol mit Natriumsulfid und nachfolgender katalytischer Hydrierung hergestellt. Das nächsthöhere Derivat mit zwei Thioethergruppen, das p-Bis(4-aminophenylthio)benzol (S2DA)^{11,12} ist aus 4-Amino-4'-nitrodiphenylsulfid zugänglich. Nach Diazotierung und Umsetzung mit Kalium-O-ethylxanthogenat wird der resultierende 4-Nitro-4'-ethylxanthogensäureester mit p-Chlornitrobenzol umgesetzt, und anschließend werden die Nitrogruppen katalytisch hydriert. Das Oligomere mit vier Thioethergruppen (S4DA)^{13,14} wurde durch Umsetzung von p-Dibrombenzol mit 2 Mol p-Chlorthiophenol und nachfolgender Reaktion des entstandenen Dichloroligomeren mit 2 Mol p-Aminothiophenol erhalten (Abb. 9). Die Reinigung der Diamine erfolgte über die Hydrochloride bzw. durch Umkristallisieren. Die Reinheit wurde mittels Dünnschichtchromatographie, Elementaranalyse und NMR festgestellt.

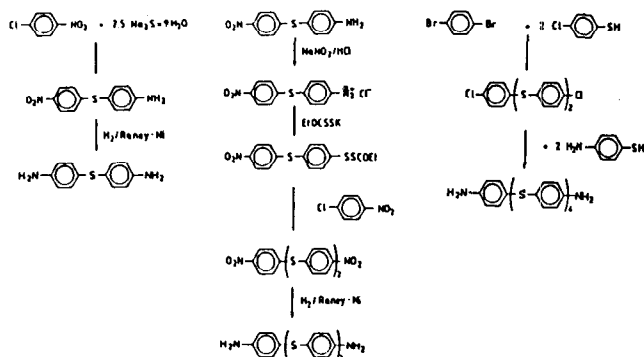


Abbildung 9

Die drei schwefelhaltigen Diamine wurden dann einmal im Überschuß mit Trimellitsäureanhydridchlorid zu Polyamidsäure-Blöcken mit zwei Amino-Endgruppen und zum anderen mit überschüssigem BTDA zu Polyamidsäure-Blöcken mit zwei Anhydrid-Endgruppen umgesetzt, wobei das angestrebte Molekulargewicht durch den jeweiligen Überschuß in der gewünschten Höhe festgelegt wird. Daß die Reaktionspartner unter den

angewandten Reaktionsbedingungen in der erwarteten Weise quantitativ reagieren, wurde durch Endgruppenanalyse - nach vorheriger Einführung von Chlor- bzw. Brom-Endgruppen - überprüft (Abb. 10).

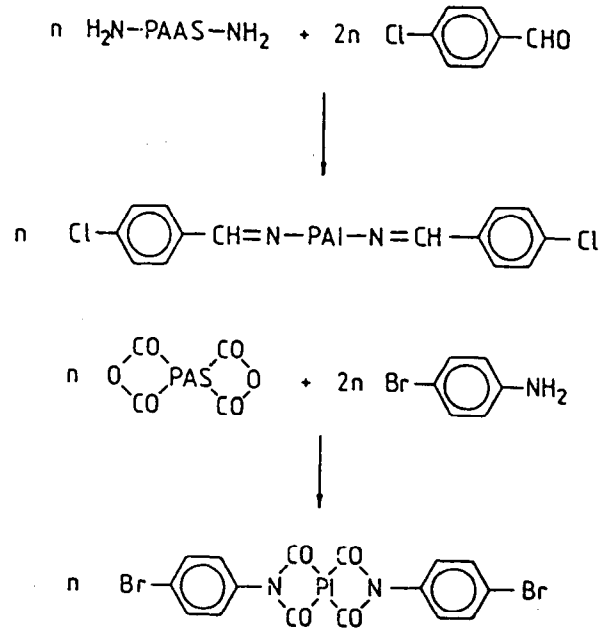


Abbildung 10

Zur Synthese der Blockcopolymeren werden einfach stöchiometrische Mengen der in DMA in zwei verschiedenen Kolben hergestellten Blöcke zusammengegeben und so lange gerührt, bis die inhärente Viskosität ein Maximum erreicht hat und die Polyaddition beendet ist (Abb. 11).

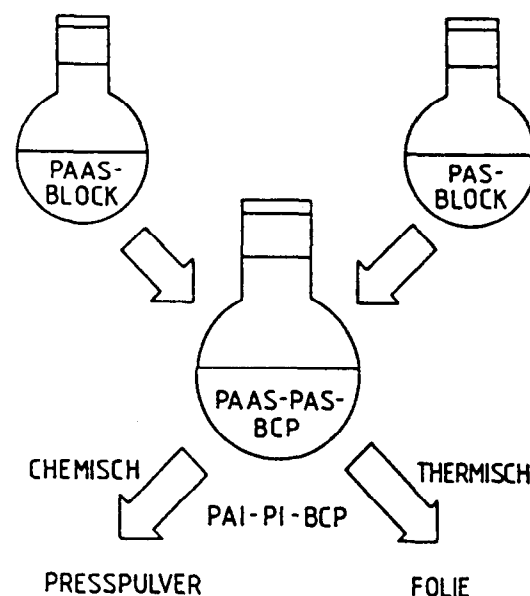


Abbildung 11

Wie bei allen Polyadditionen ist das Erreichen ausreichender Viskositäten - also Molekulargewichte - vom Reinheitsgrad der eingesetzten Komponenten abhängig.

Sowohl die Herstellung der beiden Blöcke als auch die Polyaddition erfolgte bei Temperaturen zwischen -15°C und +20°C, die Reaktionszeiten liegen bei ca. 1 bis 3 Stunden. Bei allen in kleinem Maßstab durchgeführten Modellversuchen wurden zweck-

mäßigerweise Konzentrationen von 10 bis 20 % eingehalten, obwohl es grundsätzlich auch möglich ist, in 35- bis 40%igen Lösungen zu arbeiten¹⁵. Hierbei stellt aber die notwendige gute Durchmischung und Kühlung ein Limit dar.

Zur Herstellung von Folien wurden diese ca. 10 bis 20%igen Lösungen im Vakuum auf eine Konzentration von etwa 25 bis 30 % aufkonzentriert, mittels eines Folienziehgerätes auf Glasplatten aufgebracht und im Vakuum mit einem von 50 bis 250°C ansteigenden Temperaturprogramm thermisch imidisiert.

Zur Gewinnung von Preßpulvern wurden die Lösungen der Blockcopolymeren chemisch, z.B. mit Pyridin/Acetanhydrid, imidisiert, in Methanol/Wasser ausgefällt und getrocknet. Diese pulverförmigen PAAS-PI-BCP können nach Lösen in DMA ebenfalls zur Herstellung von Folien, Fasern und Laminaten eingesetzt werden.

In Tabelle 1 sind alle wesentlichen Daten der hergestellten Blockcopolymeren zusammengefaßt:

- zunächst die miteinander umgesetzten Polyamidamidsäure- bzw. Polyamidsäure-Blöcke, ihre Edukte und ihre theoretischen Molekulargewichte, die zwischen 2100 und 4100 variieren,
- die inhärenten Viskositäten (η_{inh}) der daraus erhaltenen PAAS-PAS-Blockcopolymeren, die zwischen 0,30 und 0,80 dl/g liegen und ihre Numerierung,
- das Folienbildungsvermögen der aus den PAAS-PAS-BCP durch thermische Cyclisierung erhaltenen PAI-PI-BCP und ihre Numerierung.

Tabelle 1: Wesentliche Daten der hergestellten Blockcopolymeren

PAAS-BLOCK MIT ANINO-ENDEGRUPPEN		PAS-BLOCK MIT ANHYDRID-ENDEGRUPPEN		PAAS-PAS-BCP		PAI-PI-BCP	
TMACI wird umgesetzt mit Überschuß von	M_{th}	BTDA wird umgesetzt mit Überschuß von	M_{th}	Nr.	η_{inh} (dl/g)	Nr.	Folie
MDA	2100	TDA(4) + S1DA(1)	2200	Ia	0,43	I	+
MDA	2100	TDA(1) + S1DA(4)	2400	IIa	0,80	II	+
MDA	2100	MDA(1) + S1DA(4)	2500	IIIa	0,52	III	+
S1DA	2200	TDA(4) + NDA(1)	2200	IVa	0,65	IV	+
S1DA	2200	TDA(1) + NDA(4)	2300	Va	0,56	V	+
S1DA	2200	S1DA	2500	VIa	0,37	VI	+
MDA	2100	TDA(4) + S2DA(1)	2300	VIIa	0,54	VII	+
MDA	2100	TDA(1) + S2DA(4)	2800	VIIIa	0,62	VIII	+
NDA	2100	MDA(1) + S2DA(4)	2800	IXa	0,47	IX	+
S2DA	2800	TDA(4) + NDA(1)	2200	Xa	0,46	X	+
S2DA	2800	TDA(1) + NDA(4)	2300	XIa	0,39	XI	-
S2DA	2800	S2DA	2900	XIIa	0,38	XII	-
MDA	2100	TDA(4) + S4DA(1)	2400	XIIIa	0,51	XIII	+
MDA	2100	TDA(1) + S4DA(4)	3400	XIVa	0,71	XIV	+
NDA	2100	MDA(1) + S4DA(4)	3500	XVa	0,42	XV	+
S4DA	4100	TDA(4) + NDA(1)	2200	XVIa	0,31	XVI	-
S4DA	4100	TDA(1) + NDA(4)	2300	XVIIa	0,30	XVII	-

Alle PAAS-PAS-BCP mit Ausnahme von XIa, XIIa, XVIa und XVIIa hatten eine zur Folienherstellung ausreichend hohe Viskosität und ergaben mechanisch feste Folien.

Das gemeinsame Merkmal dieser Ausnahmen besteht darin, daß die schwefelhaltigen Diamine S2DA und S4DA im PAAS-Block eingebaut sind. Dagegen beeinflusst ein teilweiser Ersatz von MDA bzw. TDA durch die schwefelhaltigen Diamine S1DA, S2DA und S4DA im PAS-Block die inhärente Viskosität der resultierenden Blockcopolymeren nicht in entscheidendem Maße (vgl. Ia-IIIa, VIIa-IXa und XIIIa-XVa).

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß die reinen Polyamidsäuren aus BTDA und S1DA bzw. aus Gemischen von S1DA und TDA bzw. MDA, die wir zu Vergleichszwecken herstellten, ebenfalls geringe inhärente Viskositäten aufwiesen und keine mechanisch festen Polyimid-Folien ergaben, deren Bruchstücke auch nicht in heißem DMA löslich waren.

Die Lösungen der PAAS-PAS-BCP können auch chemisch, beispielsweise mit Hilfe von Pyridin/Acetanhydrid, imidisiert werden,

wobei die PAI-PI-BCP in pulverförmiger Form anfallen, die sich besonders zum Verpressen bei höheren Temperaturen eignen.

Generell sind sowohl die durch thermische als auch chemische Cyclisierung erhaltenen Blockcopolymeren vollständig (z.B. in DMA bis 10 %) löslich - mit Ausnahme der Produkte VIII, IX und XII, die nur teilweise in Lösung gehen, wofür wir bisher keine Erklärung haben. Die Preßpulver der Blockcopolymeren lösen sich meist besser als ihre Folien, was auf die unterschiedlichen Trocknungsbedingungen zurückzuführen ist: Die Preßpulver werden nur bei 130°C getrocknet und enthalten daher mehr Restlösungsmittel als die zum Schluß noch bei 250°C getrockneten Folien.

Zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Blockcopolymeren (Tab. 2) wurden ihre Glastemperatur (DSC), ihre Thermostabilität (dynamische TGA) sowie ihre Langzeitstabilität (isotherme TGA) bestimmt, wobei bevorzugt die thermisch cyclisierten Folien eingesetzt wurden.

Tabelle 2: Thermische Eigenschaften der PAAS-PAS-BCP

Nr.	DIAMIN IN PAAS-BLOCK	DIAMIN IN PAS-BLOCK	T_G (°C)	TGA (°C)
I	MDA	TDA(4) + S1DA(1)	} 280±5	} 460±5
II	MDA	TDA(1) + S1DA(4)		
III	MDA	MDA(1) + S1DA(4)		
IV	S1DA	TDA(4) + NDA(1)	} 275	} 475
V	S1DA	TDA(1) + NDA(4)		
VI	S1DA	S1DA	280	470
Vib	statistisches Polymer*		280	435
VII	MDA	TDA(4) + S2DA(1)	290	460
VIII	MDA	TDA(1) + S2DA(4)	} 260±5	} 485
IX	MDA	NDA(1) + S2DA(4)		
X	S2DA	TDA(4) + NDA(1)		
XI	S2DA	TDA(1) + NDA(4)	240	} 490
XII	S2DA	S2DA	215	
XIII	MDA	TDA(4) + S4DA(1)	270	} 480
XIV	MDA	TDA(1) + S4DA(4)	230	
XV	MDA	NDA(1) + S4DA(4)	} 210±5	} 490±5
XVI	S4DA	TDA(4) + NDA(1)		
XVII	S4DA	TDA(1) + NDA(4)		

* Statistisches Polymer aus BTDA(1), TMACI(1) und S1DA(2), das in der Zusammensetzung BCP VI entspricht.

Mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde zunächst die Glastemperatur (T_G) der Produkte bestimmt, die ein besonders wichtiges Kriterium in bezug auf ihre thermoplastische Verarbeitbarkeit darstellt. Die DSC-Analysen wurden in Stickstoffatmosphäre bei einer Aufheizrate von 20°C/min durchgeführt. Um den Einfluß eventuell noch vorhandener Lösungsmittel- und Feuchtigkeitsspuren auszuschließen, wurden die Folien 15 Minuten bei 350°C vorgetrocknet.

Vergleicht man die Struktur-Eigenschaftsrelation, dann sieht man, daß die Glastemperaturen absinken, wenn die Zahl der Schwefelatome der im PAS-Block eingebauten schwefelhaltigen Diamine zunimmt, deutlich allerdings erst beim Übergang von S2DA zu S4DA (vgl. I, VII, XIII). Sehr viel deutlicher - auch schon bei S1DA zu S2DA - wird dieser Effekt, wenn nicht nur die Anzahl der S-Atome im Diamin, sondern auch die Menge der schwefelhaltigen Diamine erhöht wird. Hier sinken die Glastemperaturen von ca. 280°C bei S1DA (II, III) auf zunächst 260°C bei S2DA (VIII, IX) und schließlich auf 230°C bei S4DA (XIV, XV). Ein vergleichbarer Effekt tritt auf, wenn die schwefelhaltigen Diamine im PAAS-Block eingebaut sind, wobei auch hier sowohl mit Zunahme der S-Atome im Diamin als auch mit zunehmender Menge niedrigere Glastemperaturen beobachtet werden (vgl. IV-VI, X-XII und XVI bzw. XVII). Hier werden im Extremfall T_G -Werte von 210°C erreicht.

Nur durch Variation von Länge und Menge an schwefelhaltigen Diaminen lassen sich so Blockcopolymeren herstellen, die Glastemperaturen von 210 bis 290°C aufweisen, bei denen sie auch

thermoplastisch verarbeitbar sind. So konnten die chemisch cyclisierten BCP VIII und IX bei 270°C - was in etwa ihrer Glas-temperatur entspricht - bei einem Druck von 1700 bar innerhalb 10 Minuten zu glasartigen klaren Stäben verpreßt werden.

Zur Charakterisierung der Thermostabilität mit Hilfe der TGA wird jene Temperatur angegeben, bei der die Polymeren 5 % ihres ursprünglichen Gewichtes, abzüglich der bis ca. 250°C abdampfenden Feuchtigkeits- und Lösungsmittelsuren, verloren haben. Die Aufnahme der Thermogramme erfolgte in Luft- und im Stickstoffstrom bis 800°C bevorzugt an den thermisch imidierten Folien.

Hier zeigt sich nun die erwartete Zunahme der Thermostabilität in Luft durch den Einbau schwefelhaltiger Diamine sehr deutlich. Sowohl mit zunehmender Länge als auch Menge schwefelhaltiger Diamine steigen die Werte von 460°C (III) auf 490°C (XV) an. Dabei ist es weitgehend ohne Bedeutung, ob die schwefelhaltigen Diamine im PAS- oder/und im PAAS-Block eingebaut sind. Überraschenderweise weisen die am leichtesten thermoplastisch verarbeitbaren Blockcopolymeren die höchsten Thermostabilitäten auf. Diese Kombination, die unseres Wissens bei thermostabilen Polymeren bisher nicht beobachtet wurde, ist aus Gründen der einfachen Verarbeitbarkeit von besonderem Interesse.

Ein Vergleich des BCP VI mit dem in der Zusammensetzung identischen statistisch aufgebauten Polyamidimid VIb zeigt, daß bei nahezu identischen Glasktemperaturen das statistische Polymer um ca. 35°C weniger thermostabil ist. Wie später noch gezeigt werden wird, sind auch die mechanischen Eigenschaften von VIb deutlich schlechter.

Die Werte für die Thermostabilität in Luft und Stickstoff sind zumindest annähernd identisch, ein Unterschied macht sich erst bei hohen Temperaturen bemerkbar, wo in Luft bereits bei ca. 700°C vollständige Zersetzung erfolgt, während unter Stickstoff der Gewichtsverlust bei 800°C erst rund 40 % beträgt.

Die Langzeit-Thermostabilität (Abb. 12) wurde am Blockcopolymer VIII mittels isothermer thermogravimetrischer Analyse sowohl in Luft als auch in Stickstoff bei einer Versuchstemperatur von 400°C ermittelt. Unter Stickstoff beträgt der Gewichtsverlust nach 18 Stunden 8 % und nach 24 Stunden 17 %, in Luft sind nach 18 Stunden bereits 28 % und nach 24 Stunden 45 % des Blockcopolymeren abgebaut. Beim reinrassigen Polyimid P84 (Lenzing AG) beträgt der Gewichtsverlust nach 24 Stunden in Stickstoff erst 6 % und in Luft 25 %. Hier macht sich der Einfluß der im Vergleich zu den Amidgruppen oxidativ beständigeren Imidgruppen positiv bemerkbar.

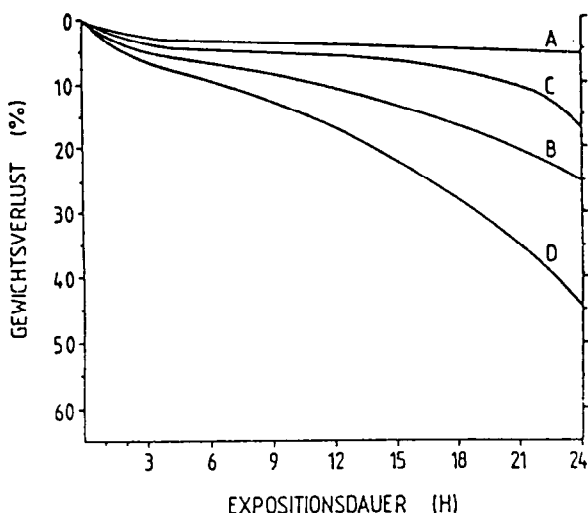


Abbildung 12

Langzeit-Thermostabilität bei 400°C von P84 in Stickstoff (A) und Luft (B) und von BCP VIII in Stickstoff (C) und in Luft (D)

Die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Reißdehnung und E-Modul, der PAI-PI-BCP-Folien wurden an einer ZWICK-Zugprüfmaschine mit elektronischer Dehnungsmessung bei Raumtemperatur (23°C ± 2°C) bestimmt (Tab. 3).

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der PAI-PI-BCP

Nr.	DIAMIN IM PAI-BLOCK	DIAMIN IM PI-BLOCK	Zugfestigkeit (MPa)	E-Modul (MPa)	Reißdehnung (%)
I	MDA	TDA(4) + S1DA(1)	95	3000	10
II	MDA	TDA(1) + S1DA(4)	105±5	3800	6±2
III	MDA	MDA(1) + S1DA(4)		3200	
IV	S1DA	TDA(4) + MDA(1)		3800	
V	S1DA	TDA(1) + MDA(4)		3400	
VI	S1DA	S1DA	40	1500	18±4
VIb	statistisches Polymer*		40	3300	3
VII	MDA	TDA(4) + S2DA(1)	105±5	2700	10±2
VIII	MDA	TDA(1) + S2DA(4)		2200	
IX	MDA	MDA(1) + S2DA(4)		3700	
X	S2DA	TDA(4) + MDA(1)		2900	
XI	S2DA	TDA(1) + MDA(4)	-	-	-
XII	S2DA	S2DA	-	-	-
XIII	MDA	TDA(4) + S4DA(1)	115	2400	7±2
XIV	MDA	TDA(1) + S4DA(4)	95	2500	
XV	MDA	MDA(1) + S4DA(4)	100	2900	
XVI	S4DA	TDA(4) + MDA(1)	-	-	
XVII	S4DA	TDA(1) + MDA(4)	-	-	-

* Statistisches Polymer aus BTDA(1), TMACI(1) und S1DA(2), das in der Zusammensetzung BCP VI entspricht.

Die Werte für die Zugfestigkeit der Folien, die zwischen 95 und 115 MPa liegen, zeigen keine Abhängigkeit von der Länge oder der Menge der eingebauten schwefelhaltigen Diamine. Dabei ist es auch weitgehend ohne Bedeutung, ob diese Diamine im PAI- und/oder PI-Block verwendet werden, sieht man davon ab, daß sich die Blockcopolymeren mit S2DA und S4DA im PAI-Block mit Ausnahme von Xa nicht mehr zu stabilen Folien verarbeiten lassen.

Die Elastizitätsmoduli liegen meist zwischen 2200 und 3800 MPa. Einzige Ausnahme bildet das Blockcopolymer VI, das sowohl im Polyamidsäure- als auch im Polyamidamidsäure-Block nur Diaminodiphenylsulfid (S1DA) als Diaminkomponente enthält. Mit 1500 MPa hat dieses Blockcopolymer einen vergleichsweise niedrigen E-Modul, und auch die Reißdehnung ist mit 18 % fast doppelt so hoch, wie die der anderen Blockcopolymeren, die Werte zwischen 6 und 10 % aufweisen. Der E-Modul des statistischen Polymeren VIb liegt bei 3300 MPa, die Zugfestigkeit bei 40 MPa und die Reißdehnung bei nur 3 %. Im direkten Vergleich mit BCP VI zeigen diese Werte eine deutliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Die Werte für den E-Modul der beiden chemisch cyclisierten BCP VIII und IX stimmen mit den Werten der entsprechenden thermisch cyclisierten Folien überein. Ihre Bruchbiegespannung wurde zu etwa 40 MPa bestimmt.

Um zu zeigen, welche anwendungstechnischen Vor- oder Nachteile die neuen schwefelhaltigen PAI-PI-Blockcopolymeren aufweisen, sind in Tabelle 4 charakteristische Werte von zwei Vertretern (II und XIV) mit den Werten für

- ein analoges PAI-PI-Blockcopolymer ohne Thioethergruppen von Kremsner (K6),
- das reine Polyimid aus BTDA und 4,4'-Diaminodiphenylsulfid (S1DA) PI-1,
- das aus chemischer Sicht nächstverwandte reine Polyimid P84 (Upjohn 2080) aus BTDA und TDI bzw. MDI (4 : 1) verglichen.

Mit Ausnahme von PI-1, dessen Amidsäure-Vorstufe mit 0,44 dl/g auch die niedrigste inhärente Viskosität aufweist, bilden alle anderen Amidsäuren nach der thermischen Imidisierung mechanisch stabile Folien.

Tabelle 4: Vergleich der Werte von PAI-PI-Blockcopolymeren

Nr.		II	XIV	K6	PI-1	P84*
Diamin in PAI-Block		NDA	NDA	NDA	Polyimid aus BTDA (1)	Polyimid aus BTDA (1)
Diamin in PI-Block		TDA(1) SIDA(4)	TDA(1) S4DA(4)	TDA(1) NDA(1)	SIDA (1)	NDI(0,2) TDI(0,0)
Viskosität der FAS Form Folie	$\eta_{inh}^{(1)}$	0,80	0,71	0,53	0,44	0,50
T_G	°C	280	230	300	260	315
TGA	°C	465	460	460	540	460
Zugfestigkeit	NPa	105	100	125	-	120
E-Modul	NPa	3500	2500	2600	-	2500
Reißdehnung	%	7	7	9	-	7

* Das nach dem Isocyanatverfahren von der Lenzing AG hergestellte und uns überlassene Produkt ergab bei allen Messungen praktisch gleiche Werte wie das analoge, jedoch nach dem Aminverfahren von uns synthetisierte Polymere.

Besonders eindrucksvoll ist die Herabsetzung der Glasstemperatur durch die Thioetherbausteine. Beim SIDA-Produkt (II) liegt sie bei 280°C und fällt beim analogen Produkt mit S4DA (XIV) - also mehr Thioethergruppen pro Baustein - auf 230°C und erreicht selbst beim reinrassigen Polyimid PI-1 260°C. Dagegen liegen die T_G -Werte für K6 und auch P84 über 300°C.

Der besondere Vorteil der schwefelhaltigen Blockcopolymeren liegt vor allem darin, daß die Thermostabilität mit Zunahme an Thioethergruppen von 465 auf 490 bzw. 540°C beim Polyimid PI-1 ansteigt. Wie schon erwähnt, ist dies das erste Beispiel auf dem Sektor der thermostabilen Polymeren, bei dem mit abnehmender Glasstemperatur die Thermostabilität zunimmt, was im Hinblick auf eine thermoplastische Verarbeitung erwünscht ist. Die Thermostabilitätswerte in Luft für K6 und P84 liegen dagegen doch um ca. 30°C tiefer.

Besser ist dagegen nur die Langzeitstabilität von P84, wenn man den reinen Gewichtsverlust bei 400°C in Luft betrachtet. Dieser Effekt war in Hinblick auf eine bessere Verarbeitbarkeit einkalkuliert, da Amidgruppen bekanntlich oxidativ weniger beständig als Imidgruppen sind.

Während die Werte für die Zugfestigkeit und Reißdehnung für alle Polymere etwa vergleichbar sind, fällt beim E-Modul das BCP II mit einem um etwa 2/3 höheren Wert doch merklich aus dem Rahmen der Werte für die übrigen drei Produkte.

Der große Vorteil der schwefelhaltigen Blockcopolymeren liegt vor allem darin, daß sie bei noch sehr guten Thermostabilitäts- bzw. Langzeitthermostabilitätswerten relativ niedere, in den Grenzen von 230 bis 290°C variierbare Glasstemperaturen besitzen, die für eine Reihe wichtiger Anwendungen völlig ausreichen. Daher sind sie nicht nur aus Lösung, sondern auch thermoplastisch verarbeitbar, und zwar auf den üblichen Maschinen. Hinzu kommen ihre guten mechanischen Eigenschaften sowie ein günstiges Eigenschafts-Preis-Verhältnis, da bis zu 50 % des teuren BTDA eingespart werden können.

Zur weiteren Variation der Eigenschaften solcher Blockcopolymeren lag es nahe, in die Blockreaktion auch länger-kettige Polyphenylensulfide mit zwei Amino-Endgruppen einzusetzen, die nach dem in Abbildung 13 dargestellten Syntheseweg zugänglich sein sollten.

Bei allen bisher durchgeführten Versuchen zur Polykondensation von 1,4-Dihalogenbenzolen mit Natriumsulfid nach dem Phillips-Patent⁶ konnten die erwarteten Zwischenprodukte mit zwei Halogen- bzw. Mercapto-Endgruppen jedoch nicht erhalten werden. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß hier - in Abwandlung des Phillips-Verfahrens - sowohl zur Einführung der Endgruppen als auch zur Steuerung der mittleren Molekulargewichte jeweils ein Partner im entsprechenden Überschuß eingesetzt werden muß.

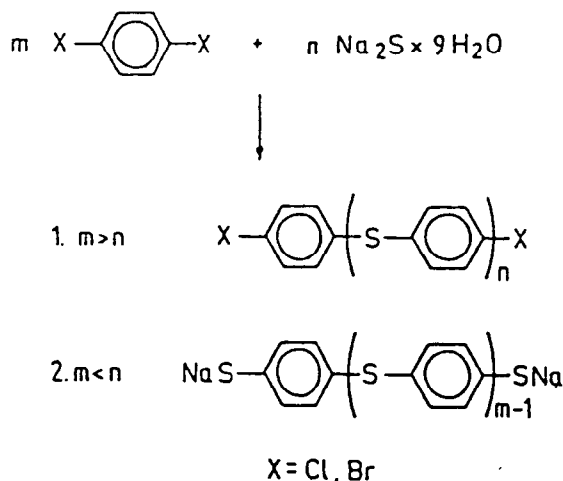


Abbildung 13

Erfolgreich verlief dagegen die Herstellung von Polyethersulfon-Oligomeren mit zwei Aminoendgruppen nach einem Patent der Bayer AG¹⁶. Hierzu werden 4,4'-Dichlordiphenylsulfon und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit p-Chlornitrobenzol als Kettenabbrucher polykondensiert und anschließend die Nitrogruppen katalytisch hydriert (Abb. 14).

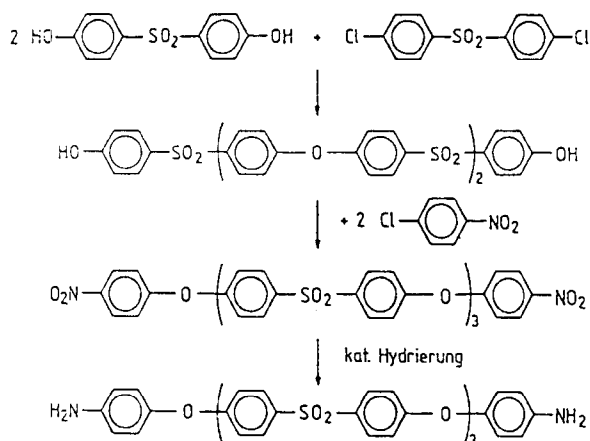


Abbildung 14

Die Reinigung dieses Diamins gelang jedoch nicht in dem für Polyadditionen notwendigen Umfang. Dies machte sich in den relativ niederen inhärenten Viskositäten der resultierenden PAAS-PAS-BCP bemerkbar, die bei der thermischen Cyclisierung auch keine mechanisch festen Folien ergaben, sodaß auf weitere Versuche verzichtet worden ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß es mit Hilfe oligomerer Phenylensulfide mit zwei Amino-Endgruppen gelungen ist, neue Polyamidimid-Polyimid-Blockcopolymeren (Abb. 15) herzustellen, die sich durch folgendes günstige Eigenschaftsprofil auszeichnen:

- sehr gute Thermostabilität,
- gute Langzeitthermostabilität,
- hohe Glasstemperaturen, die jedoch eine thermoplastische Verarbeitung unterhalb 300°C ermöglichen,
- gute mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit, Reißdehnung, E-Modul),
- gute Löslichkeit in Dimethylacetamid oder anderen polaren organischen Lösungsmitteln in imidisiertem Zustand, daher gut geeignet für die Herstellung von Folien, Fasern und Laminaten.

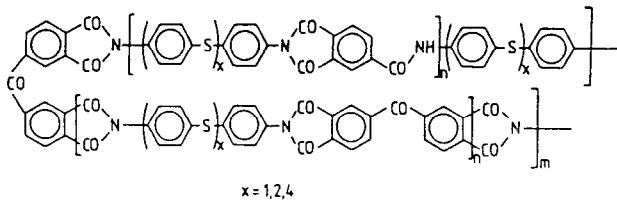


Abbildung 15

Hinzu kommt noch ein sehr günstiges Eigenschafts-Preis-Verhältnis, da - etwa im Vergleich zum reinen Polyimid P84 der Lenzing AG - ohne entscheidende Qualitätseinbuße bis zu 50 % des teuren BTDA eingespart werden können.

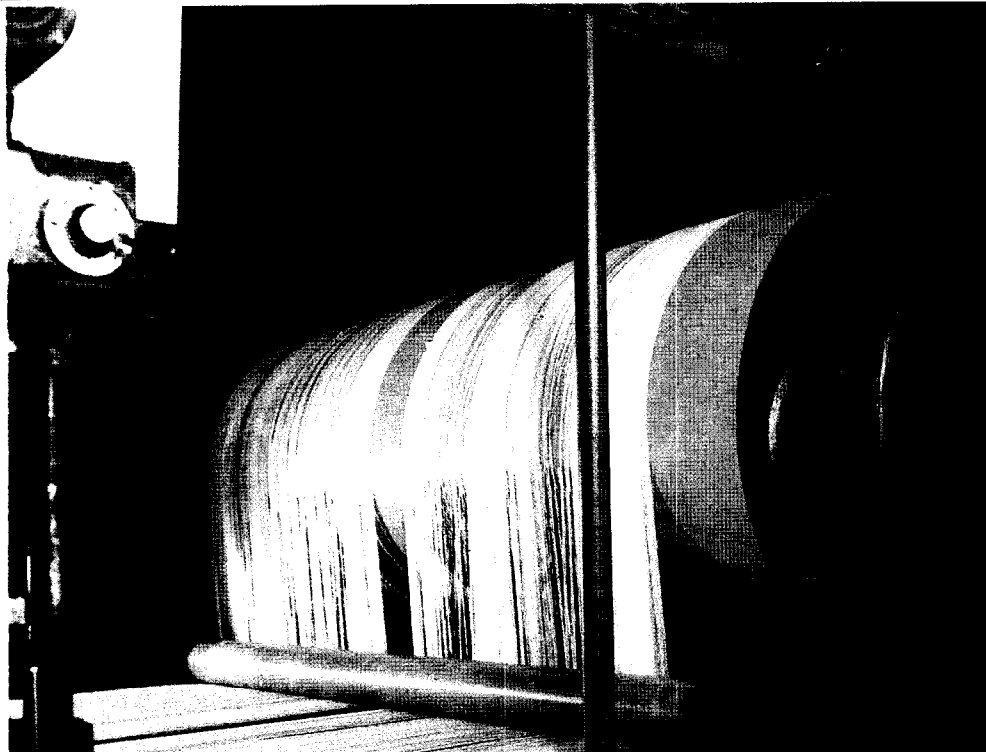
Literatur

- 1) Wright, W.W., Brit. Polym. J. **16**, 258 (1984)
- 2) Elias, H.G., Vohwinkel, F.: Neue polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung; 2. Folge, Carl Hanser Verlag München-Wien 1983, S. 257
- 3) Bühler, K.U.: Spezialplaste; Akademie Verlag Berlin 1979, S. 395
- 4) Dine-Hart, R.A., Wright, W.W.; Makromol. Chem. **153**, 237 (1972)
- 5) Bateman, J.H., Geresy, W., Neiditch, D.S.; A.C.S. Qrg. Coat. Plast. Prep. **35** (2), 2 (1975)
- 6) Bühler, K.U.: Spezialplaste; Akademie Verlag Berlin 1979, S. 738
- 7) Loncrini, D.F.; J. Polym. Sci., Part A-1 **4**, 1531 (1966)
- 8) Kremsner, M.; Diplomarbeit, TU Wien (1984)
- 9) Edmonds jr., J.T., Hill jr., H.W.; U.S. Pat. 3 354 129 (1967), Phillips Petroleum Co.
- 10) Elias, H.G., Vohwinkel, F.: Neue polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung; 2. Folge, Carl Hanser Verlag München-Wien 1983, S. 212
- 11) Raiziss, G.W., Clemence, L.W., Severac, M. Moetsch, J.C.; J. Am. Chem. Soc. **61**, 2763 (1939)
- 12) Glaz, A.S., Ivanov, A.V., Gitis, S.S., Boronin, V.P.; U.S.S.R.-Pat. 478 831 (1975)
- 13) Reifschneider, W.; U.S.-Pat. 3 100 801 (1963)
- 14) Daccord, G., Sillion, B.; Polym. Bull. **4**, 459 (1981)
- 15) Sroog, C.E., Endrey, A.L., Abramo, S.V., Berr, C.E., Edwards, W.M., Olivier, K.L.; J. Polym. Sci. Part A **3**, (4), 1373 (1965)
- 16) FR-Pat. 1 561 519 (1969), Farbenfabriken Bayer AG

HUTH

SAFEMATIC

Die Spezialisten für Antihafbeschichtung, Korrosionsschutz und Trockenschmierung



Beispiel aus der Textilindustrie:

Aus einer Imprägnierlösung kommende Kettfäden laufen mit einer Geschwindigkeit von 100 m pro Minute über einen PTFE-beschichteten Trockenzylinder bei ca. 200°C. Ohne PTFE würde sich die sogenannte »Schlichte« auf dem Zylinder aufbauen und das Verfahren unmöglich machen. Ältere Verfahren mit Trockenöfen waren wesentlich aufwendiger. Bei ähnlichen Investitionskosten lag die Produktivität bei ca. 50 % der heutigen.

SAFEMATIC Percha, Schiffbauerweg 5, Postfach 1329, D-8130 Starnberg, Tel.(8151) 2601-0, Telex 0526414, Fax 08151-2455

Acryl/Modal-Mischungen und ihre Chancen in Maschenwaren

Ing. Gerhard Neudorfer, Ing. Walter Schaumann,
Lenzing AG, Lenzing, Austria

Der Komfort von Bekleidungstextilien hat mehr und mehr an Bedeutung gewonnen und steht heute neben der selbstverständlichen Qualitätsaussage an vorrangiger Stelle.

Die Modalfaser hat sich in der Mode auf Grund der Eigenschaften als maßgeschneiderte cellulosische Faser bereits einen guten Namen gemacht.

Aus diesem Grund ist die Überlegung nahe, Acrylfasern - die wollähnlichsten Chemiefasern - und Modalfasern - mit hochwertiger Baumwolle vergleichbar - in Kombination einzusetzen, um speziell im Rund- und Flachstrickbereich eine Erweiterung der Angebotspalette zu erzielen. Im vorliegenden Referat werden die Eigenschaften von Strickqualitäten aus der Mischung von Modal mit Acryl gegenüber 100 % Acryl und anderen Mischungen verglichen.

Schwerpunkt ist dabei die Aufzeigung der textilmechanischen Eigenschaften im Hinblick auf Formstabilität, Waschbarkeit, Pflegeleichtigkeit, Pillverhalten etc. zusammen mit der Aussage über neuen Griff, neue Optik und gute tragephysiologische Eigenschaften.

The comfort of clothing textiles has become a matter of great concern and it is today one of the most important features in textiles along with quality demands.

The Modal fibre has already gained a good reputation in fashion due to the inherent properties of this tailor-made cellulosic fibre.

For this reason, it is worth considering combining acrylic fibres - man-made fibres most like wool - and Modal fibres - comparable with high-quality cotton - in order to extend the available range of products in the circular and flat knit area.

In this talk the properties of knitted qualities made of blends of Modal with acrylic will be compared to 100 % acrylic and other blends.

The major area of emphasis here is to demonstrate textile mechanical properties in respect to dimensional stability, washability, easy care, pilling behaviour, ect. together with comments on handle, new optical effects and good wear properties.

Einleitung

In den letzten Jahren wurde bei der Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn mehrmals über die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Modalfasern berichtet.

Bisher waren schwerpunktmäßige Themen im Kurzstapelbereich die Mischung mit Baumwolle und Polyester und die hervorragende Eignung der Modalfaser für die funktionelle Sportbekleidung.

Als industriell hergestellte Faser mit natürlicher Rohstoffbasis, dem Zellstoff, ist die Modalfaser in ihren Eigenschaften der Baumwolle am ähnlichsten und bietet sich besonders als Mischkomponente für die hochwertigen Naturfasern und die Synthesefasern an.

Wie ja bekannt ist, haben besonders die Viskosefasern in den letzten Jahren, modisch bedingt, eine echte Renaissance erlebt, wovon auch die Modalfasern entsprechend profitiert haben. Es gibt mehrere Gründe dafür, auf die wir an dieser Stelle nicht näher eingehen können.

Einer der Gründe ist sicherlich der, daß die europäische Textilindustrie in den letzten Jahren mehr und mehr gezwungen worden ist, sich mit ausgereiften, hochmodischen und immer wieder neuen Artikeln von den Billigimporten abzuheben.

Die Mode setzt eine Materialvielfalt voraus. Das hat dazu geführt, daß die spezifischen Eigenschaften der Viskose- und Modalfasern (weicher Griff, eleganter, seidiger Lüster, Farbbrillanz, eleganter Fall) wieder entdeckt wurden. Die Modalfaser hat dabei als hochwertige Faser einen besonderen Platz eingenommen.

Viele werden sich wohl die Frage stellen, warum wir unser Thema dem Flach- und Rundstrickbereich gewidmet haben. Es ist ja bekannt, daß derzeit auf diesem Gebiet eine Flaute herrscht.

Der Grund liegt darin, daß unseren letzten Informationen zufolge in den kommenden Saisonen wieder verstärkt der Strick im modischen Angebot seinen Niederschlag finden soll.

Da der Trend zu leichten, seidigen und weichen Qualitäten in den nächsten Saisonen auch weiterhin bestehen bleiben wird, war unsere naheliegende Überlegung, der Acrylfaser die Modalfaser zur Seite zu stellen und damit eine modische, aktuelle Alternative zu den am Markt befindlichen Qualitäten aus Baumwolle/Acryl und Wolle/Acryl anzubieten.

Es ist uns bekannt, daß in dieser Mischung schon Mengen laufen, wir wollen jedoch die Gelegenheit benützen, die Aktualität dieser Mischung zu unterstreichen.

In der Kombination dieser beiden Fasern Modal und Acryl liegt auch die Möglichkeit, eine atmungsaktive und vom Tragekomfort her angenehme Qualität auf den Markt zu bringen.

Als Einsatzgebiet für diese Mischung haben wir beispielhaft Flachstrickware, rechts/rechts-gestrickt, und Rundstrickware in Wevenitbindung gewählt; dies deshalb, da es sich hierbei um Konstruktionen handelt, die auch Schlüsse auf andere Strickvarianten zulassen.

Die eingesetzten Garne sind kammgarngespinnene Garne für die Flachstrickerei und dreizylindergespinnene Garne für den Rundstrickbereich.

Flachstrickware (Abb. 1)

Kammgarngespinnene, garngefärbte Zwirne der Nm 28/2 in der Mischung 50/50 % Acryl/Modal wurden zu Rechts/rechts-Ware in Teilung 10 verarbeitet. Dem Trend entsprechend, wurden sowohl die Acryl- als auch die Modalfasern in glänzend eingesetzt.

1. Zielsetzung : Strickware aus Ringgarnen mit Modal - Kurzstapel/Acryl
2. Konstruktion : Wevenit, Teilung 18E
3. Material : 50% Acryl 1,7 dtex/40 mm
50% Modal 1,7 dtex/40 mm
4. Referenz : 50/50% Acryl/Wolle
100% Acryl
5. Beurteilungskriterien : - Farbechtheit - Stückfärbung
- Maßänderung nach Waschen, 40 Grd.
- Formstabilität - Ausbeulneigung
- Pillverhalten
- Optik und Griff

Abb. 1: Flachstrickware Acryl/Modal - Zielsetzung

Der Vergleich zwischen Flachstrickware aus 50/50 % Acryl/Modal, 100 % Acryl und 50/50 % Acryl/Wolle wurde gezogen. Als wichtigste Beurteilungskriterien wurden die Farbechtheit, der Relaxationsschumpf, die Maß- und Formstabilität, das Pillverhalten sowie der Griffausfall und der visuelle Eindruck bestimmt.

Der Relaxationsschrumpf aller Qualitäten ist als sehr gut zu beurteilen, da er weit unter dem zulässigen Grenzwert von +/- 10 % liegt (Abb. 2).

Die Formstabilität, gemessen nach Heberlein, zeigt für die Mischungen Acryl/Modal und Acryl/Wolle wesentlich bessere Werte als für 100 % Acryl (Abb. 5).

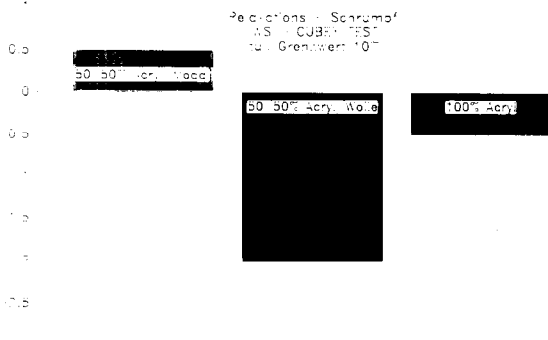


Abb. 2: Flachstrickware Acryl/Modal - Relaxationsschrumpf, durchgeführt am Cubextest

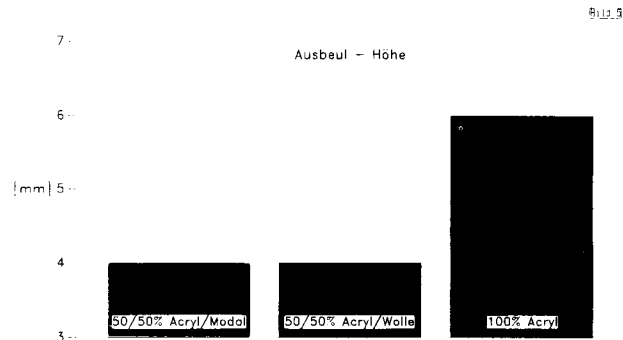


Abb. 5: Flachstrickware Acryl/Modal - Ausbeulhöhe

Aus dieser Darstellung geht hervor, daß die Mischung Acryl/Modal wohl den höchsten Schrumpf aufweist, jedoch deutlich unter dem Erfahrungsgrenzwert liegt (Abb. 3).

Auch das Pillverhalten ist bei den Mischqualitäten auf einem hohen Qualitätsniveau. Die 100 % Acrylware mit der Pillnote 3 liegt in diesem Qualitätskriterium erwartungsgemäß am ungünstigsten (Abb. 6).

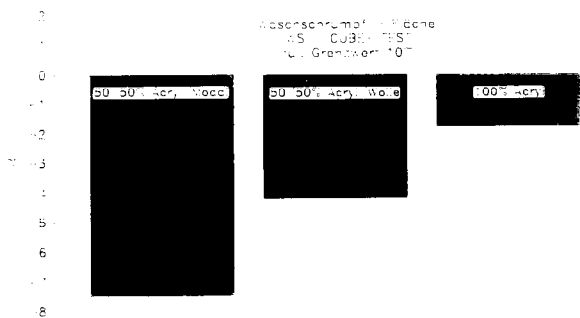


Abb. 3: Flachstrickware Acryl/Modal - Flächenwaschschrumpf, geprüft am Cubextest

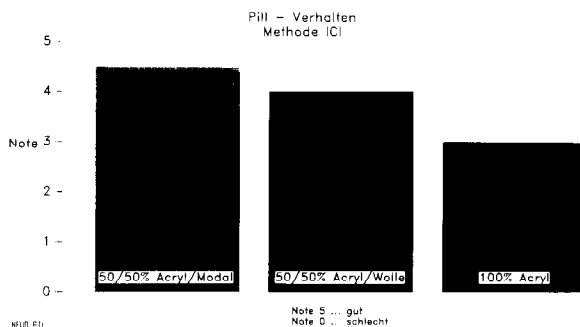


Abb. 6: Flachstrickware Acryl/Modal - Pillverhalten, Methode ICI

Neben dem Cubextest, einer ausgesprochen intensiven Beanspruchung, unterzogen wir alle Qualitäten einer üblichen Waschprozedur. Die Maßänderung wurde nach einer 40°C-Wäsche gemessen. Das Prüfergebnis kann als sehr gut beurteilt werden, da in keinem Fall die 4 %-Marke überschritten worden ist. Die gilt sowohl für die Quer- als auch für die Längsrichtung (Abb. 4).

Die für das Gebrauchsverhalten bestimmenden Eigenschaften werden, wie dargestellt, durch die Faserkombination Acryl/Modal ausreichend erfüllt.

Wichtige Faktoren sind noch das Färbeverhalten dieser vom Grundstoff sehr verschiedenen Faserkombinationen, was im Anschluß an die Vorstellung der zweiten Artikelgruppe behandelt wird.

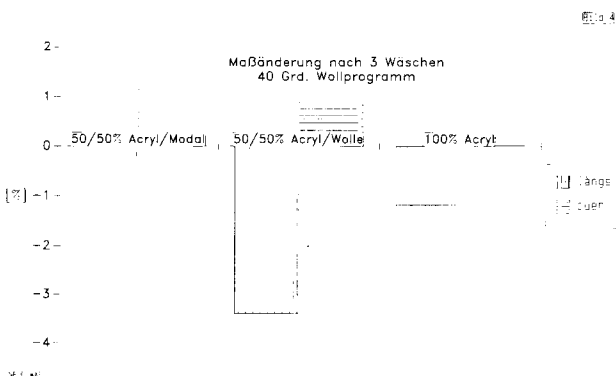


Abb. 4: Flachstrickware Acryl/Modal - Maßänderung nach drei Wäschen mit 40°C Wollprogramm

Alternativ zu Flachstrickware werden auch Wevenitqualitäten speziell für den DOB-Bereich von Aktualität sein. Auch hier werden wieder 100 % Acryl und 50/50 % Acryl/Wolle als Qualitätsstandard herangezogen. Modal in Mischung mit 50 % Acryl als Testqualität. Im Gegensatz zur Flachstrickware kamen hier dreizylindergespinnene Garne mit Feinheiten beider Faserkomponenten in 1,7 dtex zum Einsatz.

Rundstrickware

Ringgesponnene Garne der Feinheit Nm 50/1 in der Mischung 50/50 % Acryl/Modal wurden zu Wevenitware in Teilung 18 verarbeitet. Verglichen wurden die Waren aus 50/50 % Acryl/Modal, 50/50 % Acryl/Wolle und 100 % Acryl. Als wichtigste Beurteil-

lungskriterien wurden die Farbechtheit, die Maßänderung, die Formstabilität, das Pillverhalten sowie der Griffausfall und die Optik herangezogen. Im Gegensatz zur Flachstrickware verzichteten wir bei der Rundstrickware auf die Prüfungen am Cubex-test und begnügten uns mit dem üblichen Waschtest (Abb. 7).

1. Zielsetzung : Strickware aus Kammgarnen mit Modal - Langstapel/Acryl
2. Konstruktion : R/R Flachstrickware, Teilung 10E
3. Material : 50% Acryl 3,3 dtex/60 mm Konverterzug
50% Modal 3.3 dtex/60-75-90 mm
4. Referenz : 50/50% Acryl/Wolle
100% Acryl
5. Beurteilungskriterien :
 - Farbechtheit - Garnfärbung
 - Relaxations- und Waschschrumpf - CUBEX
 - Maßänderung nach Wäschen, 40 Grd.
 - Formstabilität - Ausbeulneigung
 - Pillverhalten
 - Optik und Griff

Abb. 7: Rundstrickware Acryl/Modal - Zielsetzung

Die Maßänderung nach drei Wäschen liegt für die Mischung 50/50 % Acryl/Modal sowohl in Quer- als auch in Längsrichtung ähnlich der 100 % Acrylware. Die Mischung 50/50 % Acryl/Wolle weist jedoch wesentlich höhere Werte auf (Abb. 8).

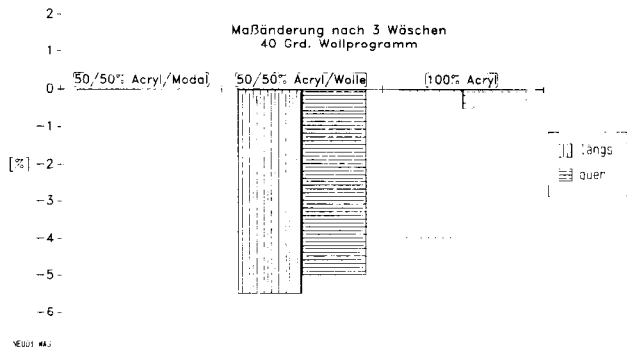


Abb. 8: Rundstrickware Acryl/Modal - Maßänderung nach drei Wäschen mit 40°C Wollprogramm

Die Formstabilität, gemessen nach Heberlein, zeigt für die Mischung Acryl/Modal und für 100 % Acryl bessere Werte als für 50/50 % Acryl/Wolle (Abb. 9).

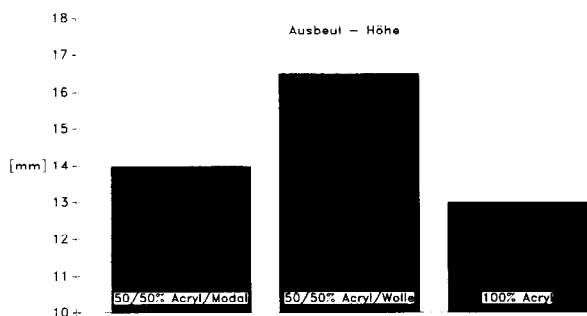


Abb. 9: Rundstrickware Acryl/Modal - Ausbeulhöhe

Wie bereits bei der Flachstrickware festzustellen war, zeigt sich auch bei der Rundstrickqualität, daß die Mischung 50/50 % Acryl/Modal die höchste Pillnote aufweist. Das bedeutet, daß durch das Beimischen der nicht pillenden Modalfaser das Pillverhalten deutlich verbessert werden kann (Abb. 10).

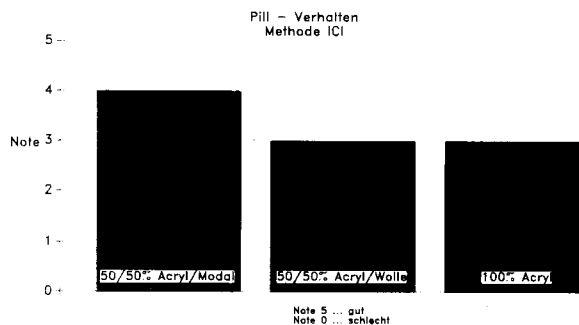


Abb. 10: Rundstrickware Acryl/Modal - Pillverhalten, Methode ICI

Färben

Noch ein paar prinzipielle Worte zur Färbung: Von färberischer Seite ist naturgemäß 100 % Acryl am einfachsten zu behandeln und demgemäß auch am kostengünstigsten. Die hier vorgestellte Mischung „Acryl/Modal“, die diffizilste Mischung, ist jedoch im Vergleich zu Acryl/Wollmischungen etwa gleich bzw. geringfügig teurer.

Es sollte daher von dieser Seite kein so großer Nachteil vorliegen, um einer erfolgreichen, kommerziellen Markteinführung dieser hochwertigen Qualität entgegenzuwirken, noch dazu in einer Situation, in der 100 % Acrylware mengenmäßig unbedeutend bzw. preislich kaputt ist, andererseits aber die Wollpreise wieder auf einem hohen Niveau angelangt sind. Diese hochwertigen Waren aus Acryl/Modal entsprechen den geforderten Qualitätsstandards und zeichnen sich zudem durch ihren seidigen Griff und ihre luxuriöse Optik aus.

Wir konnten hier zwei Strickvarianten vorstellen, die als Anregung für weitere kreative Entwicklungen beispielhaft vorausgehen sollen. Speziell durch die Kombination zweier industriell hergestellter Fasertypen mit der Möglichkeit der Titervariation, dem Einsatz glänzender oder matter Fasern und alternativ Acryl-Hochbauschfasern steht einer Vielzahl von Produktausfällen in bezug auf Griff und Optik nichts mehr im Wege.

Wir denken dabei an flauschige, weiche Winterqualitäten in einer Mischung Modal, 3,3 dtex, matt, mit HB-Acrylfasern.

Zusammenfassung

Es kann gesagt werden, daß

- die Kombination Acryl mit Modalfasern für den Flach- und Rundstrickbereich Artikel mit sehr guten Gebrauchswerten ergibt,
- diese Mischung eine dem derzeitigen und prognostizierten Modetrend entsprechende, von der Optik attraktive Ware mit weichem, seidigem Griff ermöglicht,
- die erhaltenen Ergebnisse den sicheren Schluß zulassen, daß durch Variation von Faserfeinheit, Einsatz von Matt- oder Glanztypen sowie HB-Acrylfasern weitere Artikelentwicklungen, wie z.B. Winterqualitäten, möglich sind,
- die Zweikomponentenfärbung kein Hindernis für eine erfolgreiche Markteinführung darstellt, da mit dieser neuen, hochwertigen, im Trend liegenden Ware eine zusätzliche Chance besteht, die Acrylfasern neu zu beleben und sich qualitativ gegen Billigimporte abzuheben.

Einsatz von Viskose- und Modalfasern bei nicht konventionellen Spinnverfahren

Ing. R. Kampl, Ing. J. Leitner, Lenzing AG, Lenzing, Austria

Seit dem Jahre 1984 beschäftigt sich die Lenzing AG mit dem Thema neue Spinntechnologien. Es ist für uns als Faserhersteller wichtig, mit den neusten Entwicklungen des Spinnereimaschinenbaues und den daraus resultierenden Anforderungen an die Faserqualität vertraut zu sein.

Bereits seinerzeitige Versuche, die auf Murata Air-Jet-Maschinen durchgeführt worden waren, zeigten, daß sich Lenzing Viscose und Lenzing Modal hervorragend nach diesem Spinnverfahren verarbeiten lassen.

Die neuesten Versuche, die in diesem Vortrag vorgestellt werden, bestätigen diese Erstergebnisse und zeigen, daß sich Lenzing Viscose und Lenzing Modal speziell im feinen Garnnummernbereich hervorragend verarbeiten lassen und ausgezeichnete Garndaten erreicht werden konnten.

Speziell die Modalfaser-Typen 1,0 dtex und 1,3 dtex zeigen, daß ab einer Garnnummer Nm 60 Garndaten zu erzielen sind, die über jene von Rotorgarnen zu stellen sind.

Since 1984 Lenzing AG has been involved with new spinning technologies. As a fibre producer, we have to be familiar with the latest developments in spinning machine construction and the resulting demands placed on fibre quality.

Previously conducted experiments with Murata Air-Jet-machines showed that Lenzing viscose and Lenzing Modal could be easily processed according to this type of spinning method.

Recent research work, which is presented in this speech, confirms these results and shows that there are absolutely no problems in processing Lenzing viscose and Lenzing Modal especially in the fine yarn count area and that it was thus possible to achieve excellent yarn data.

Particularly with respect to Modal fine titre types 1.0 dtex and 1.3 dtex it can be seen that as from a yarn count of Nm 60, it is possible to obtain yarn properties which are better than those achieved for rotor yarns.

Einleitung

Seit dem Jahre 1984 beschäftigen wir uns mit dem Thema „Neue Spinntechnologien“. Einerseits ist es für uns als Faserhersteller außerordentlich wichtig, mit den neusten Entwicklungen des Spinnereimaschinenbaues und den daraus resultierenden Anforderungen an die Faserqualität vertraut zu sein, andererseits sind wir davon überzeugt, daß Viskose- und Modalfasern aufgrund ihrer Marktposition interessante Partner bei der Einführung neuer Spinntechnologien sind.

Neue Technologien bzw. Verarbeitungsverfahren stellen im allgemeinen höhere Ansprüche an die zu verarbeitenden Rohmaterialien. Diese Verhältnisse haben dazu geführt, daß die Chemiefaserhersteller im allgemeinen die Qualität der von ihnen angebotenen Rohmaterialien in den letzten Jahren kontinuierlich angehoben haben.

Im Viskosebereich möchten wir hier im speziellen auf die Entwicklung der Faserfestigkeit und den Feintiter verweisen.

Die 1,3 dtex-Viskosefaser avancierte mittlerweile zur Standardtype in der Kurzstapelspinnerei. Aufgrund unserer Erfahrungen dürfte für diese Fasertypen aber keine weitere Titerverfeinerung in Frage kommen.

Die Modalfasern weisen wesentlich höhere spezifische Festigkeiten mit entsprechend höherem Arbeitsvermögen auf und haben noch entsprechende Reserven im Hinblick auf die sicher weiter steigenden Anforderungen. Unsere Firma hat der weiteren Entwicklung bereits Rechnung getragen und hat eine 1,0 dtex-Modalfasertypen als Weltneuheit auf den Markt gebracht. Sie ist nun im kommerziellen Maßstab verfügbar.

Wir haben 1985 in Dornbirn anlässlich der Chemiefasertagung über das Thema „Muß die Viskosefaser den neuen Spinntechno-

logien angepaßt werden?“ referiert, wobei wir zu dem Schluß kamen, daß sowohl Viskose- als auch Modalfasern sehr gut für die Verarbeitung mit neuen Spinntechnologien geeignet sind.

Wir mußten jedoch bereits 1985 feststellen, daß neue Spinnverfahren den Einsatz feinerer Fasertypen erfordern, um die Vorteile dieser Verfahren voll ausnutzen zu können. Die Entwicklung der letzten Jahre bestätigte unsere Ansicht.

Stellvertretend sei hier nur die Verlagerung der Grenzgarnnummern in der OE-Spinnerei genannt. Während vor einigen Jahren Nm 40 in der OE-Spinnerei eine Grenzgarnnummer darstellte, hat sich diese Grenze heute bereits in den Bereich zwischen Nm 60 und Nm 70 verschoben.

Wir sind überzeugt, daß die Tendenz zu feineren Garnnummern auch in den nächsten Jahren noch anhalten wird.

Von den neuen Spinnverfahren geben wir dem Air-Jet-Spinnen als Ergänzung zum Rotorspinnen im feinen Garnnummernbereich die größten Chancen.

Es ist allgemein bekannt, daß alle bedeutenden Spinnmaschinenhersteller an der Entwicklung von Air-Jet- und Friktionsspinnmaschinen arbeiten und daß bereits eine Reihe von Air-Jet-Maschinen vorwiegend im außereuropäischen Raum in Produktion steht. Unsere ersten Erfahrungen mit Air-Jet-Spinnmaschinen liegen bereits einige Jahre zurück. Da wir die Möglichkeit erhalten haben, Versuche auf einer Air-Jet-Prototypmaschine durchzuführen, hat uns der aktuelle Stand der Air-Jet-Technologie im Vergleich zum OE-Spinnverfahren interessiert. Über die Ergebnisse unserer Erfahrungen soll in diesem Referat berichtet werden.

Unsere Versuche hatten einerseits das Ziel, grundsätzliche Spinnparameter abzuklären, andererseits waren wir bestrebt, durch die Änderung von Spinnparametern nähere Aufschlüsse hinsichtlich der Garnqualität zu erhalten.

Anschließend wurden die textilphysikalischen Daten der Air-Jet-Garne mit Rotorgarnen identischer Garnfeinheit und Faserprovenienz verglichen und Orientierungsversuche in Weberei und Strickerei durchgeführt.

Als Einstieg sei kurz auf die unterschiedliche Prioritätenreihung der Faserkennwerte in Abhängigkeit der verschiedenen Spinnverfahren hingewiesen.

Steht in der Ringspinnerei die Faserlänge und die Gleichmäßigkeit an erster Stelle des Anforderungsprofils, so hat beim Rotorspinnen die Faserfestigkeit sowie die Faserfeinheit oberste Priorität.

Das gleiche gilt auch für die Air-Jet-Spinnerei, wobei zusätzlich dem Arbeitsvermögen der Fasern und der Faserreibung größte Bedeutung für einen einwandfreien Spinnprozeß beizumessen ist.

Aufgrund der schlechten Substanzausnutzung aller neuen Spinntechnologien im Vergleich zum Ringspinnverfahren spielt die Faserfestigkeit bei allen neuen Spinnverfahren eine entscheidende Rolle (Tab. 1).

Tabelle 1: Reihenfolge der Bedeutung für die verschiedenen Spinn-systeme

RINGSPINNEN	ROTORSPINNEN	LUFTSPINNEN	FRIKTIONSPINNEN
1. LAENGE/ GLEICH- FOERMIGKEIT	1. FESTIGKEIT	1. FESTIGKEIT	1. REIBUNG
2. FESTIGKEIT	2. FEINHEIT	2. FEINHEIT	2. FESTIGKEIT
3. FEINHEIT	3. LAENGE/ GLEICH- FOERMIGKEIT	3. REIBUNG	3. FEINHEIT
	4. REINHEIT	4. LAENGE/ GLEICH- FOERMIGKEIT	4. LAENGE/ GLEICH- FOERMIGKEIT
		5. REINHEIT	5. REINHEIT

Liegt die Grenzfaserzahl für Viskose- und Modalfasern im Ringspinnverfahren bei etwa 60 bis 70 Fasern, werden beim Rotorspinnen etwa 110 bis 120 Fasern sowie nach bisherigen Erkenntnissen beim Air-Jet-Spinnverfahren etwa 80 bis 100 Fasern im Garnquerschnitt benötigt (Tab. 2).

Tabelle 2: Mindestanzahl der Fasern im Garnquerschnitt

RING	:	60
ROTOR	:	110
AIR-JET	:	80
FRIKTION	:	100

Rohstoffe und Versuchsplanung

Für die Versuche wurden fünf Fasertypen ausgewählt:

- Lenzing Viscose 1,3 dtex/40 mm glanz
- Lenzing Viscose 1,7 dtex/40 mm glanz
- Lenzing Modal 1,0 dtex/40 mm glanz
- Lenzing Modal 1,3 dtex/40 mm glanz
- Lenzing Modal 1,7 dtex/40 mm glanz

Die Kardenbänder wurden in Lenzing auf einer Trützschlerkarde DK 715 hergestellt und anschließend im Spinntechnikum des Institutes für Textiltechnik in Denkendorf zu Streckbändern der dritten Streckpassage mit 2,5 g/lfm verstreckt.

Gemäß der Aufgabenstellung wurde nun versucht, in einem Grundsatzversuch mit allerdings noch nicht optimierten Maschinenparametern die Garne ab Nm 50 bis zur Spinnngrenze auszuspinnen. Die Spinnngeschwindigkeit wurde von 140 m/min bis zur maximal erreichbaren Geschwindigkeit der jeweils eingesetzten Fasertypen erhöht.

Die Ergebnisse dieses Versuches demonstrieren das bereits eingangs erwähnte höhere Leistungspotential der Modalfasern überzeugend.

Während Modalfasern in 1,7 dtex bis zu Nm 80 ausgesponnen werden konnten, war mit Viskosefasern in 1,7 dtex bei Nm 50 die Ausspinnngrenze praktisch bereits überschritten.

Durch den Einsatz von Viskosefasern in 1,3 dtex konnte die Ausspinnngrenze bis Nm 80 angehoben werden. Im Fall der Modalfaser in 1,3 dtex lag die Ausspinnngrenze in etwa bei Nm 100. Beim Einsatz von Modalfasern in 1,0 dtex dürfte diese Grenze noch deutlich nach oben verschoben werden können (Abb. 1).

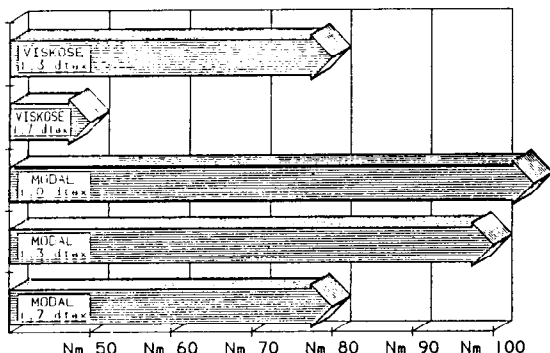


Abb. 1: Ausspinnngrenzen

Die feinheitenbezogenen Garnfestigkeiten (Abb. 2) wie auch die feinheitenbezogenen Garnungleichmäßigkeitswerte (Abb. 3, Uster CV %) zeigen, daß sich die 1,0 dtex-Modalfasern von allen anderen Fasertypen deutlich abheben.

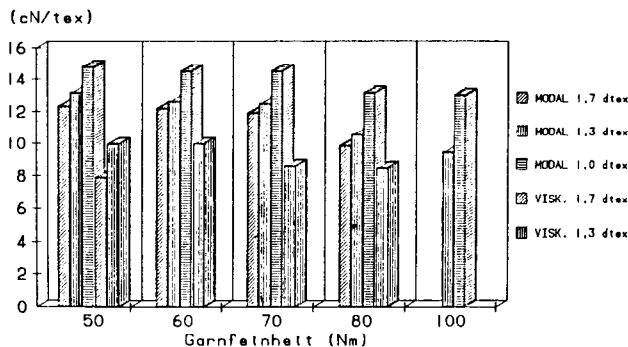


Abb. 2: Feinheitenbezogene Garnfestigkeit nach Vorversuch: Lenzing Modal und Lenzing Viscose

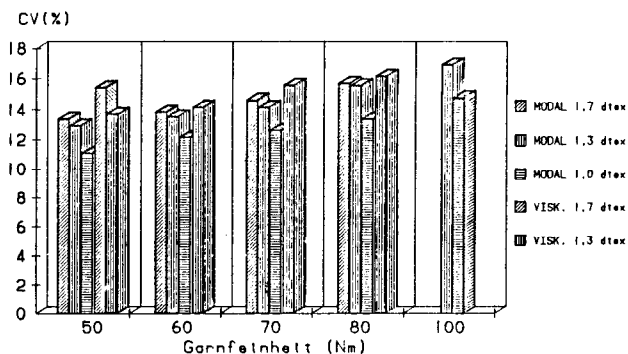


Abb. 3: Garnungleichmäßigkeit Uster: Lenzing Modal und Lenzing Viscose

Optimierungsversuche

Aufgrund dieser Basisergebnisse wurden Optimierungsversuche mit Lenzing-Viscose- und -Modalfasern in 1,3 dtex/40mm durchgeführt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse mit OE-Garnen wurden Garne der Feinheit Nm 50 und Nm 60 ausgesponnen (Abb. 4).

Es wurde der Einfluß des Spinnverzugs, der Injektordüsendrücke sowie der Kondensers systematisch untersucht, wobei die Liefergeschwindigkeiten im Bereich zwischen 140 und 180 m/min variiert wurden.

Einfluß des Kondensers auf die Garneigenschaften

Die erste Versuchsserie wurde mit Kondensern in den Breiten von 3 und 4 mm durchgeführt. Alle anderen Versuchsparameter, ausgenommen die Lieferleistung, blieben unverändert. Aus der Festigkeitsgegenüberstellung (Abb. 5), die wir in diesem Fall an der Garnfeinheit Nm 50 zeigen wollen, ist deutlich zu erkennen, daß durch den engeren Kondensers geringfügige Verbesserungen der Garneigenschaften erzielt werden oder aber bei gleichen Garnwerten eine geringfügig höhere Spinnngeschwindigkeit erreicht wird.

Bei den Imperfektionen ist ebenfalls ein deutlicher Einfluß des Kondensers zu erkennen. Die engere Führung der Fasern vor der Injektordüse ergibt grundsätzlich geringere Imperfektionen (Abb. 6).

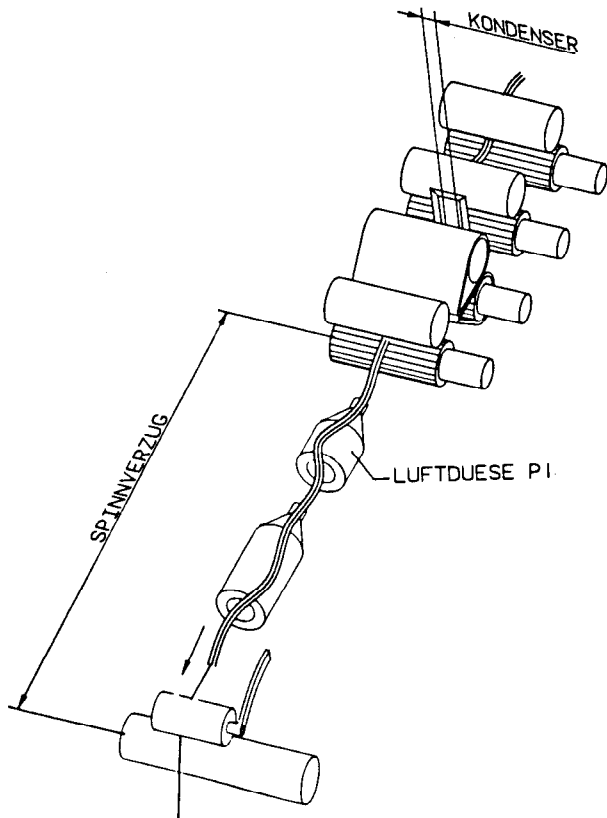


Abb. 4: Air-Jet-Spinnmaschine

Einfluß des Spinnverzuges auf die Garneigenschaften

Bereits bei unseren Erstversuchen an der MJS-Maschine haben wir einen Einfluß des Spinnverzuges auf die Garneigenschaften feststellen können. Auch jetzt zeigte sich wieder, daß sich der Spinnverzug auf die Garnqualität bzw. auf die Abzugsgeschwindigkeit auswirkt (Abb. 7). Mit höherem Spinnverzug können bei gleichen Abzugsgeschwindigkeiten entweder bessere Garnwerte oder bei gleichen Garnwerten höhere Abzugsgeschwindigkeiten erzielt werden.

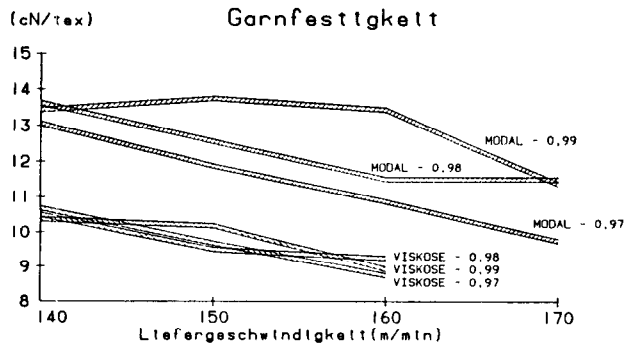


Abb. 7: Einfluß des Spinnverzuges (Garnfeinheit NM 60): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex

Einfluß des Injektordrucks auf die Garneigenschaften

Wie die nächsten Darstellungen zeigen, ist ein sehr wesentliches Kriterium bei der Verspinnung von Viskose- oder Modalfasern das Verhältnis des Luftdruckes in den Spinndüsen P1 und P2 (Abb. 8). Unter Verwendung des 3 mm-Kondensers und des Spinnverzuges 0,98 hatte die Reduzierung des Injektordruckes den größten Einfluß auf die Feinheitsfestigkeit der Garne.

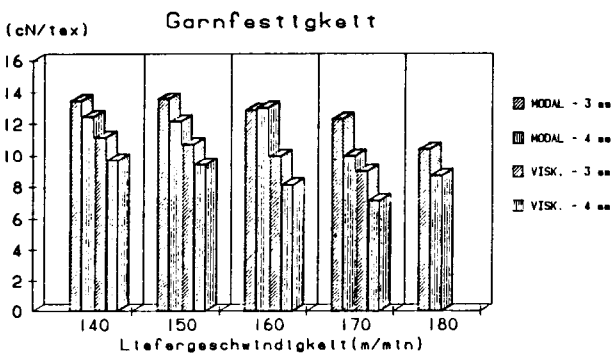


Abb. 5: Einfluß des Kondensers (Garnfeinheit Nm 50): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex - Garnfestigkeit

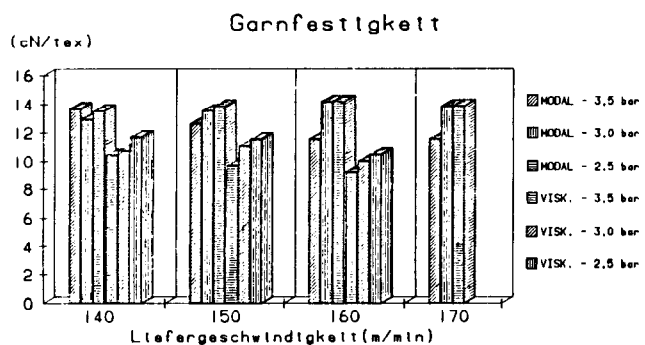


Abb. 8: Einfluß des Injektordruckes (Garnfeinheit Nm60): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex

Gegenüber den Ergebnissen aus den Vorversuchen konnten die Garnfestigkeiten um 1,5 - 4,0 cN/tex erhöht werden (Abb. 9). Gleichzeitig war es auch möglich, diese Werte bei Spinn- geschwindigkeiten zu erreichen, die 20 - 30 m/min höher lagen als die der Vorversuche.

Hoher Druck im Bereich der Spinn- düsen P1 und P2, wie er für die Verarbeitung von PES-Fasern benötigt wird, führt bei der Reinverspinnung von Cellulose- regeneratfasern zu Faserschädigungen und damit verbunden zu unbefriedigenden Garnfestigkeiten.

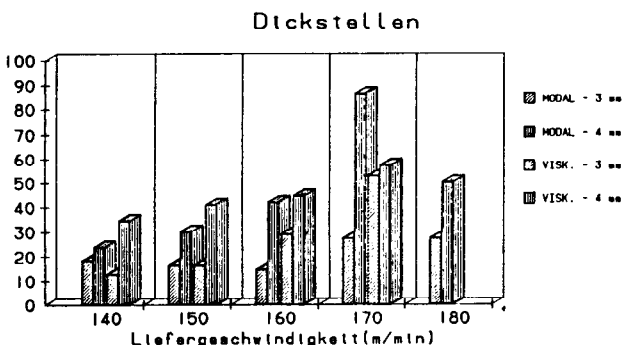


Abb. 6: Einfluß des Kondensers (Garnfeinheit Nm 50): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex - Dickstellen

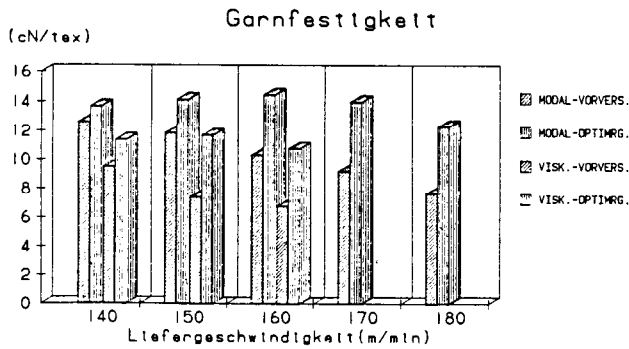


Abb. 9: Garnfestigkeitsvergleich: Vorversuch - Optimierung (Garnfeinheit Nm 60): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex

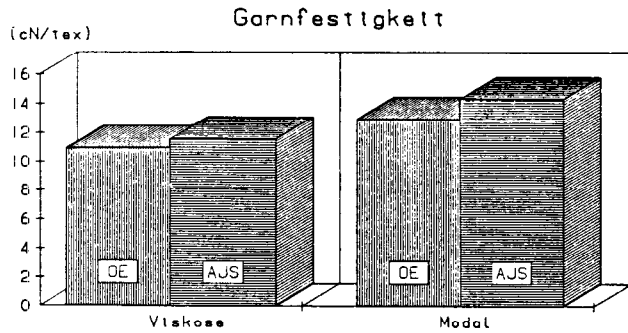


Abb. 11: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet (Garnfeinheit Nm 60): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex - Garnfestigkeit

Vergleich von OE-Garnen und Air-Jet-Garnen

Bereits in der Einleitung erwähnten wir, daß uns im Rahmen dieser Versuchsserie insbesondere der Vergleich der Garnparameter Air-Jet-gesponnener und rotorgesponnener Garne interessiert. Zu diesem Zwecke wurden in Lenzing Rotorgarne der Nm 50 und Nm 60 aus Viskose und Modal (1,3 dtex/40 mm, glanz) sowie der Nm 60 und Nm 80 aus Modal (1,0 dtex/40 mm, glanz) hergestellt, um eine aussagefähige Vergleichsbasis zu erhalten.

Es ist festzuhalten, daß aus Gründen einer einheitlichen Aussagebasis alle in Lenzing hergestellten Rotorgarne vom Textilinstitut Denkendorf hinsichtlich ihrer Kennwerte untersucht worden sind. Die im Rahmen der Garnvergleiche gewonnenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Garne Nm 50 und Nm 60 aus Viskose und Modalfasern 1,3 dtex/40

Es war festzustellen, daß im Feinheitsbereich Nm 50 bezüglich der Garnfestigkeit geringfügige Vorteile für die OE-Garne gegeben sind (Abb. 10).

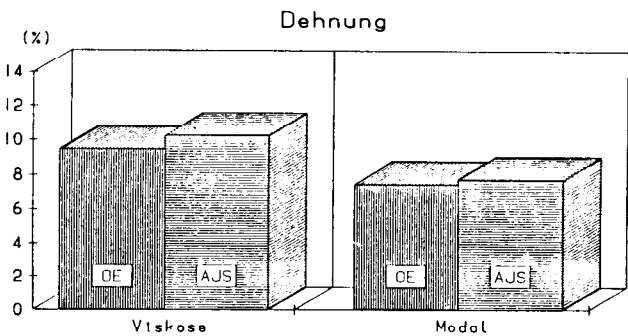


Abb. 12: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet (Garnfeinheit Nm 60): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex - Dehnung

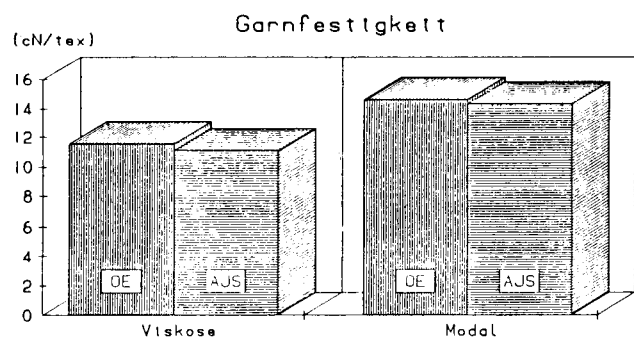


Abb. 10: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet (Garnfeinheit Nm 50): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex

Mit feiner werdender Garnnummer Nm 60 ist bei der Garnfestigkeit der Air-Jet-Garne ein leichter Festigkeitsvorteil erkennbar (Abb. 11).

Sowohl in Nm 50 als auch in Nm 60 konnten im Air-Jet-Garn höhere Dehnungswerte als im OE-Garn festgestellt werden (Abb. 12).

Das Arbeitsvermögen der Air-Jet-Garne ist mit jenem der Rotorgarne bei Nm 50 vergleichbar. Bei Nm 60 ist ein leichter Vorteil für die Air-Jet-gesponnenen Garne feststellbar (Abb. 13).

Bei den Werten für die Garnungleichmäßigkeit (Uster CV %) und Imperfektionen ist in beiden Garnnummern ein zum Teil deutlicher Vorteil für die Air-Jet-Garne festzustellen (Abb. 14 und 15).

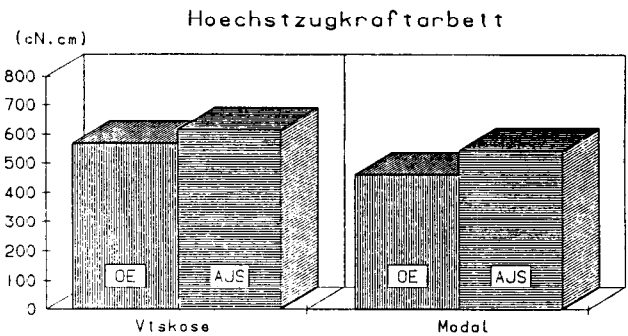


Abb. 13: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet (Garnfeinheit Nm 60): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex - Höchstzugkraftarbeit

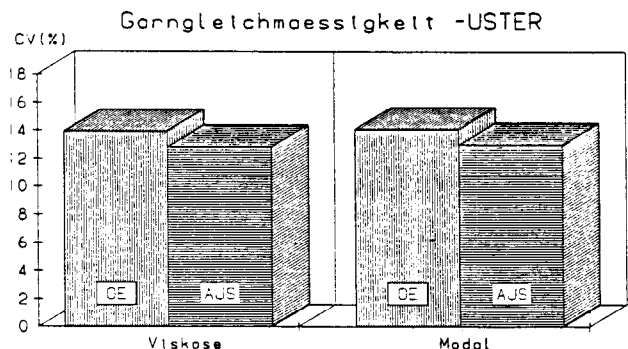


Abb. 14: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet (Garnfeinheit Nm 60): Lenzing Modal und Lenzing Viscose 1,3 dtex - Garngleichmäßigkeit - Uster

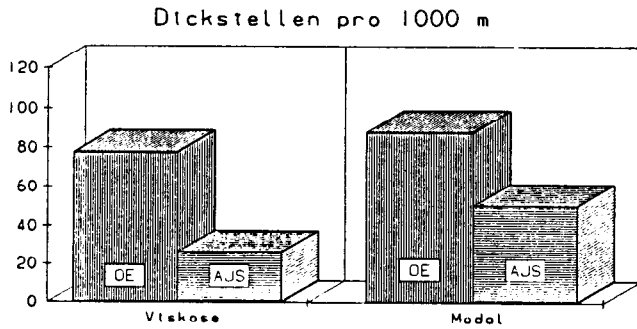


Abb. 15: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet (Garnfeinheit Nm 60); Lenzing Modal und Lenzing Viskose 1,3 dtex - Dickstellen pro 1000 m

Ausspinnergebnisse Modal 1,0 dtex, Nm 60/1 und Nm 80/1

Die Air-Jet-Garne mit 1,0 dtex Modal in Nm 60 und Nm 80 zeigen bessere Festigkeiten und Dehnungen bzw. ein besseres Arbeitsvermögen als die Rotorvergleichsgarne (Abb. 16).

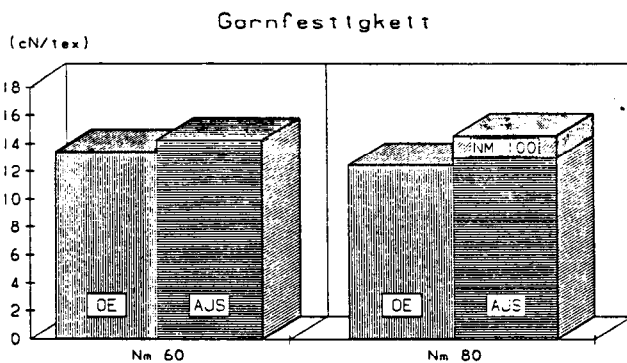


Abb. 16: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet: Lenzing Modal 1,0 dtex - Garnfestigkeit

Das gleiche gilt für die Garnungleichmäßigkeit (Uster CV %) und die Imperfektionen (Abb. 17).

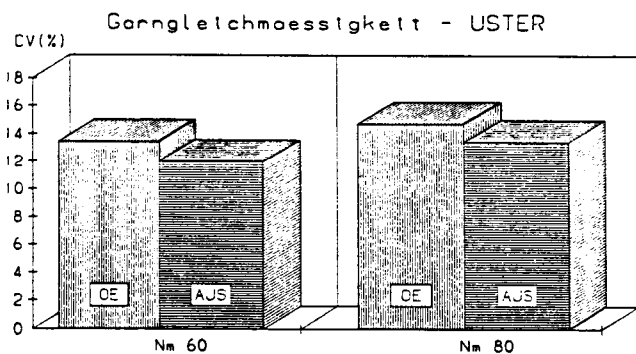


Abb. 17: Vergleich von OE-Rotor zu Air-Jet: Lenzing Modal 1,0 dtex Garngleichmäßigkeit - Uster

Einsatz der Air-Jet-Garne

Weberei:

Vergleichbare Webversuche auf Luftdüsenwebmaschinen ergaben sowohl für die OE-Garne als auch für die Air-Jet-Garne hervorragende Ergebnisse im Schußeintragsverhalten.

Tendenziell entstand der Eindruck, daß Air-Jet-Garne einen etwas geringeren Luftverbrauch aufweisen als OE-Garne identischer Garnfeinheit.

Maschenware:

Die bisher bemängelten Griffnachteile der Air-Jet-Garne können durch entsprechende Auswahl der Fasermaterialien und Spinnparameter kompensiert werden. Dies bestätigte ein Vergleich von Garnen aus unserer Versuchsserie. In der Rohware zeigte das Air-Jet-Garn einen deutlich weicheren (ringgarnähnlichen) Griff als das Rotorgarn.

Zusammenfassung

Faßt man die bisher gewonnenen Erkenntnisse über die Verspinnung von Viskose- und Modalfasern mit Hilfe der Air-Jet-Technologie zusammen, so gewinnt man folgende Erkenntnisse:

- Viskose- bzw. Modalfasern sind auf Air-Jet-Spinnmaschinen hervorragend zu verarbeiten.
- Unter Verwendung von Viskose- und Modalfasern können Air-Jet-Garne hergestellt werden, die auch grifflich Rotorgarnen überlegen sind. Der Griff von Air-Jet-Garnen ist einerseits verfahrensabhängig und andererseits sehr vom eingesetzten Fasermaterial beeinflusst.
- Voraussetzung für einen einwandfreien Spinnprozeß nach dem Air-Jet-Spinnverfahren ist eine sehr gute Bandgleichmäßigkeit und eine hohe Reinheit des vorgelegten Faserbandes.
- Aufgrund des derzeitigen Wissensstandes über das Air-Jet-Spinnen liegen die Produktionsleistungen derartiger Systeme, insbesondere im feinen Garnbereich, deutlich höher als beim OE-Spinnen.
- Air-Jet-gespinnene Garne überschreiten etwa ab Nm 50 die Garnfestigkeit rotorgesponnener Garne.
- Die Garndehnung von Air-Jet-Garnen liegt im untersuchten Feinheitsbereich über den in der OE-Spinnerei üblichen Werten.
- Uster-Garngleichmäßigkeiten und Imperfektionen von Air-Jet-Garnen sind im allgemeinen als hervorragend zu bezeichnen.

Wir möchten uns an dieser Stelle bei den Herren des Textilinstitutes Denkendorf für die sehr gute Zusammenarbeit, die uns diese Arbeit ermöglicht hat, recht herzlich bedanken.

Literatur

Kampl, R., Leitner, J.: „Muß die Viskosefaser den neuen Spinntechnologien angepaßt werden?“; 24. ICT 1985, Dornbirn

Charakterisierung von Färbeeigenschaften durch Färbeindices

Dr. G. Falthansl, Lenzing AG, Lenzing, Austria

Zur Quantifizierung des Färbeverhaltens wird ein Triplet von Kennzahlen vorgeschlagen. Am Beispiel der Färbung von Faserproben wird gezeigt, wie mit diesen Kennzahlen praxisnahe Aussagen über das Aufziehverhalten und das Remissionsverhalten gemacht werden können. Einflußfaktoren auf das Remissionsverhalten von Fasern werden aufgezeigt.

To characterize dyeing behaviour quantitatively the use of a triplet of indices is suggested. Dyeing of fiber samples is taken as example to illustrate how practice-oriented statements can be made on the dye absorption behaviour and the light remittance by the use of these indices. Factors influencing light remittance of fibers are indicated.

In dieser Arbeit soll ein Vergleichsverfahren von Färbeeigenschaften vorgestellt werden, mit dem es möglich ist, den etwas vagen Begriff des „Färbeverhaltens“, z.B. einer bestimmten Fasertypen, ohne großen Aufwand zu prüfen und mit einem Triplet von Kennzahlen zu quantifizieren. Wenn hier in den Beispielen immer wieder von Fasern die Rede sein wird, so bedeutet dies nicht, daß sich die Methode ausschließlich auf diese Art von Proben beschränkt. Vielmehr liegt dies an der Tatsache, daß die Methode bei einem Faserhersteller entwickelt wurde, wo die zu prüfenden Proben eben in erster Linie Fasern sind.

Zunächst ein paar Worte über die Situation, aus der heraus sich die Probleme ergaben, die zu lösen diese Methode versucht hat. Bei einem Faserhersteller fallen immer wieder Proben neuentwickelter Fasertypen an, deren Eigenschaften es festzustellen gilt. Dabei möchte man nicht immer zuwarten müssen, bis von den Proben größere Mengen erzeugt werden können. Im Gegenteil, die Eigenschaften der neuentwickelten Probe sollten so bald als möglich zur Verfügung stehen, wobei es nicht nur um die physikalischen Eigenschaften geht, die schon an Einzelfasern geprüft werden können und für die daher eine sehr geringe Probenmenge ausreicht. Für eine Färbung, an die sich eine Farbmessung anschließen soll, benötigt man mehr als Einzelfasern. Trotzdem sollte die Methode mit möglichst geringen Probenmengen auskommen können. Dies bedeutete, daß die Methode auf einen einzigen Farbstoff und nur auf ein einziges Färbeverfahren beschränkt werden mußte. Es wurde hier ein Ausziehverfahren mit einem Substantivfarbstoff gewählt. Prinzipiell ist die Methode aber von der Art der Färbung und des Farbstoffs unabhängig.

Eine übliche Methode das Färbeverhalten solcher Faserproben zu prüfen besteht darin, die Probe unter bestimmten Standardbedingungen zu färben und ihre Farbdifferenz gegenüber einem mit derselben Flotte gefärbten Faserstandard zu ermitteln.

Nun kann man mit der so erhaltenen Farbdifferenz zwar die färberische Ähnlichkeit oder besser Unähnlichkeit von Probe und Standard quantifizieren, man kann mit einer gewissen Erfahrung auch abschätzen, welche Toleranzen noch annehmbar sind, man kann damit aber keine Aussage machen, woher diese Differenzen kommen, ob von der Faserfeinstruktur oder von der Fasergeometrie, und man kann auch darüber keine Aussage machen, welche Auswirkungen wirtschaftlicher Art für den Färber zu erwarten sind. Damit sind Aussagen darüber gemeint, ob das Färbebad mehr oder weniger gut erschöpft sein wird, was für die Abwasserbelastung von Interesse ist, oder ob mehr oder weniger Farbstoff notwendig ist, um eine bestimmte Farbtiefe zu erreichen, was sich in den Färbekosten direkt niederschlägt. Natürlich kann man auch aus der Tatsache, daß sich eine Probe

gegenüber dem Standard heller anfärbt, schließen, daß hier mehr Farbstoff verwendet werden muß, um zur gleichen Farbtiefe zu kommen, aber so ohne weiteres läßt sich diese Aussage nicht quantifizieren.

Die hier vorgeschlagenen Färbeindices zur Charakterisierung des Färbeverhaltens erlauben hingegen diese Quantifizierung und erlauben auch Aussagen über die Ursache der Farbabweichung, weil sie den Gesamteffekt aufspalten in einen Teil, der durch unterschiedliches Aufziehverhalten bedingt ist, und einen Teil, der von einem unterschiedlichen Remissionsverhalten stammt. Im übrigen beschränken sich diese Aussagen auf das Färbegleichgewicht, also auf den Endpunkt der Färbung. Keine Aussagen werden über die Kinetik der Färbung gemacht. Wer über die Geschwindigkeit des Aufziehvorganges informiert sein will, kommt um die Aufnahme einer Baderschöpfungskurve nicht herum.

Anlaß zur Entwicklung der hier zu beschreibenden Methode gab die Untersuchung einer Faserprobe (im weiteren mit „S“ bezeichnet) in unserem Haus, die zwar im Färbegleichgewicht die gleiche Farbstoffkonzentration auf der Faser erreichte wie der Vergleichsstandard (Abb. 1), die aber trotzdem einen beträchtlichen Farbunterschied aufwies. Die gefundene Farbdifferenz ist in Abbildung 2 ersichtlich.

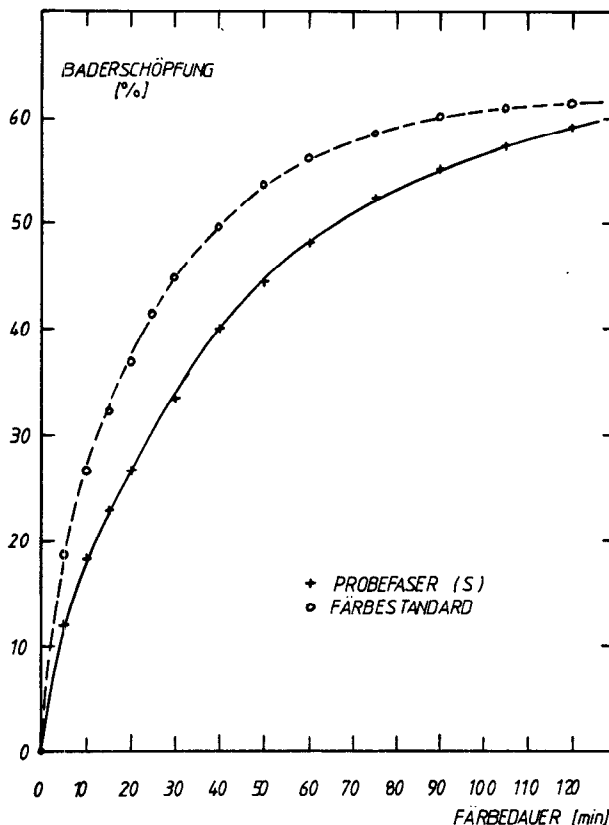


Abb. 1: BE-Kurven von Solophenylblau-GL auf einer Probefaser „S“ und auf dem LAG-Färbestandard (Angebot: 2 % OWF, F.I.V. = 1 : 100, T = 90°)

Gesamtfarbdifferenz: 7,5 MAE
 Helligkeitsdifferenz: - 7,3 MAE
 Farbtondifferenz: 1,7 MAE

Abb. 2: Farbdifferenz zwischen einer Probefaser „S“ und dem LAG-Standard

Es wurde nun zunächst durch Bestimmung der Farbstoffkonzentration auf Probe „S“ und auf dem Farbstandard festgestellt, daß in beiden Fällen tatsächlich die gleiche Menge Farbstoff aufgezogen war. Wie in Abbildung 3 ersichtlich, zeigten die beiden Fasertypen im Färbegleichgewicht nicht nur bei dem ursprünglich untersuchten Farbstoffangebot von 2 % die gleiche Farbstoffkonzentration auf der Faser, sondern auch bei jedem anderen Angebot. Dieser Befund illustriert eine sehr wesentliche Tatsache, daß nämlich zwei verschiedene Fasertypen trotz gleicher Farbstoffkonzentration auf der Faser durchaus verschiedene Farbtiefen aufweisen können. Daß dieser Effekt nicht eine Zufälligkeit der gewählten Färbbedingungen war, sondern bei jeder anderen Farbstoffkonzentration ebenso auftrat, sieht man in Abbildung 4. Hier ist für dieselben zwei Fasertypen die Farbtiefe gegen die Farbstoffkonzentration auf der Faser aufgetragen.

Als Maß für die Farbtiefe wurde die Kubelka-Munk-Funktion der Remission verwendet, die mit dem Z-Filter eines Dreifiltermeßgerätes erhalten wurde. Da bei dieser Methode immer derselbe Farbstoff benützt wurde, ist die Verwendung der Helligkeit der Färbung, für die R_y ein Maß ist, anstelle eines Farbtiefenkennwertes zulässig. Die Normspektralwertkurve des Z-Filters entspricht einerseits der Hellempfindung des menschlichen Auges, andererseits bedient sich das Auge bei Typfärbungen, wie sie hier verwendet werden, für die Beurteilung der Farbstärke eher der Helligkeit als der Sättigung.

Völlig korrekt wäre es hier einen Farbtiefenkennwert, wie ihn z.B. Gall und Riedel entwickelt haben, zu verwenden, doch hat sich auch die von uns verwendete Näherung durch R_y bewährt. Dadurch kann die relativ aufwendige Berechnung des Farbtiefenkennwertes vermieden werden. Wie man in Abbildung 2 sieht, beruht ja auch der größte Teil der beobachteten Farbdifferenz zwischen den beiden Faserproben auf einem Helligkeitsunterschied.

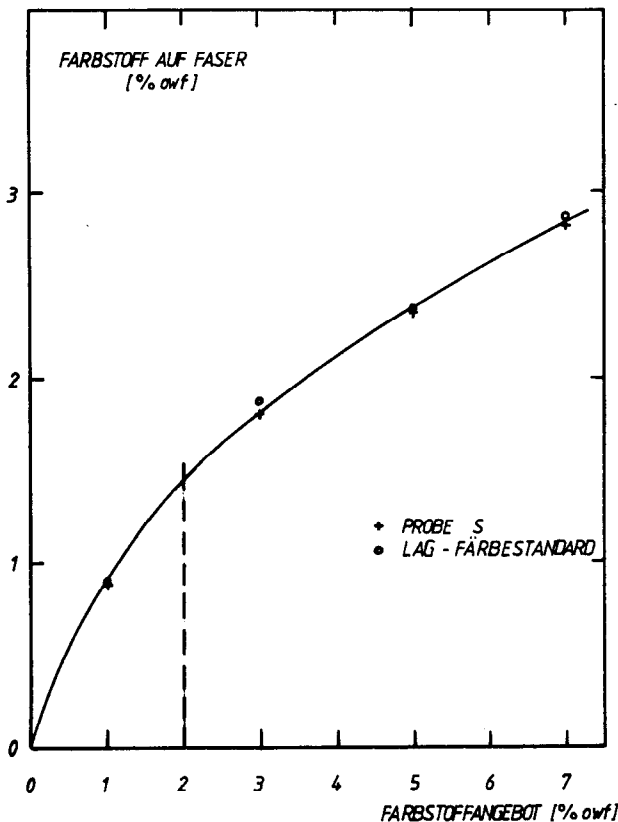


Abb. 3: Abhängigkeit des Farbstoffgehaltes der Faser vom Farbstoffangebot für Probe „S“ und dem LAG-Farbstandard

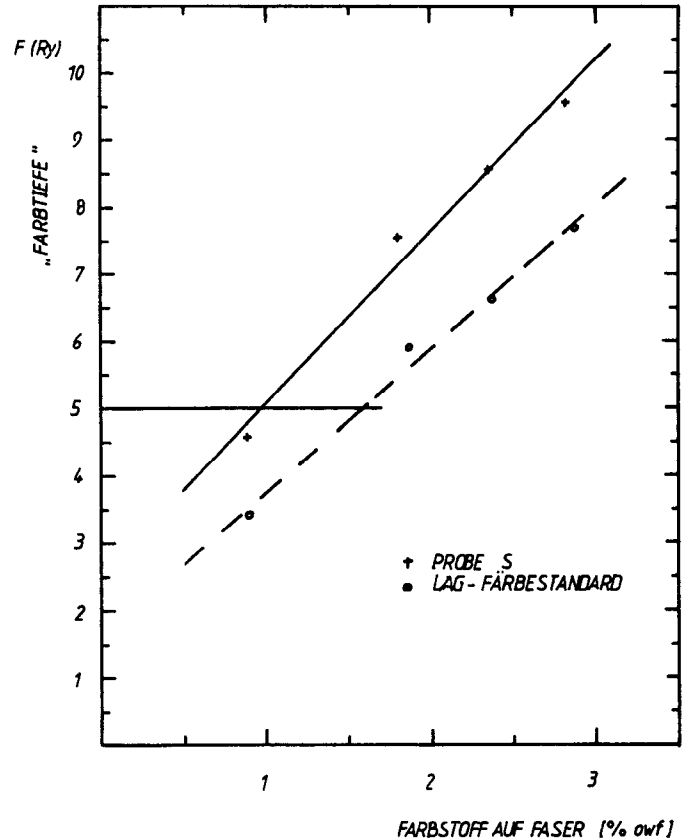


Abb. 4: Abhängigkeit der „Farbtiefe“ - $F(R_y)$ - vom Farbstoffgehalt der Faser für Probe „S“ und dem LAG-Farbstandard

Die Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion anstelle der Remission selbst hat nur praktische Gründe. Während die Remission mit steigender Farbstoffkonzentration auf der Faser abnimmt, nimmt die Kubelka-Munk-Funktion zu, wodurch sie ein anschaulicheres Maß für die „Farbtiefe“ darstellt. Außerdem wirkt die Kubelka-Munk-Funktion linearisierend auf die Beziehung Remission - Farbkonzentration auf der Faser, wodurch die Auswertung erleichtert wird.

Kehren wir nach dieser kurzen farbmetrischen Abschweifung zu Abbildung 4 zurück. Wir stellen fest, daß über den gesamten Bereich der Farbstoffkonzentration auf der Faser die untersuchte Probe stets eine höhere Farbtiefe aufweist als die Standardfaser (Abb. 3), und dies, obwohl bei allen Färbungen genau die gleiche Farbstoffkonzentration auf den beiden Fasertypen gefunden wurde.

Dieser Befund macht klar, daß es zur Charakterisierung des Färbverhaltens einer Probe im Färbegleichgewicht nicht genügt entweder die Farbstoffkonzentration auf der Faser (z.B. über Flottenphotometrie) oder die Farbtiefe über Remissionsmessung allein zu bestimmen. Erst beide Parameter zusammen ergeben ein vollständiges Bild.

Zur Erfassung der beiden interessierenden Eigenschaften haben wir nun Indices, das sind Relativzahlen, die auf einen Standard bezogen sind, formuliert, mit denen die Unterschiede zwischen den hier gezeigten Fasertypen quantitativ erfaßt werden können.

Färbeindex-1

Dieser Index mißt den Unterschied des Farbstoffgehaltes der Faserproben im Färbegleichgewicht bei einem mittleren Farbstoffangebot. Er ist also ein Maß für die „Badausnützung“. Der Unterschied des Farbstoffgehaltes, den zwei Fasertypen im Färbe-

gleichgewicht aufnehmen, hängt vom Farbstoffangebot ab. Dies ist in Abbildung 5 am Beispiel von zwei unterschiedlichen Fasertypen gezeigt. Der Index mußte daher für ein bestimmtes Angebot festgelegt werden. Viele Färbeuntersuchungen werden bei uns mit dem hier verwendeten Solophenylblau-GL bei einem Angebot von 2 % durchgeführt. Deshalb wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit das Angebot von 2 % gewählt. Entsprechend wurde der Färbeindex-1 definiert als das Verhältnis der bei 2 % Angebot auf Probe und auf Standardfaser aufziehenden Farbstoffmengen (Abb. 6). Das heißt natürlich nicht, daß man diesen Vergleich nicht auch bei einem beliebigen anderen Angebot hätte machen können. Allerdings stellen höhere Angebote einen schärferen Test auf Gleichheit der Badausnutzung dar, weil hier Unterschiede deutlicher sichtbar werden.

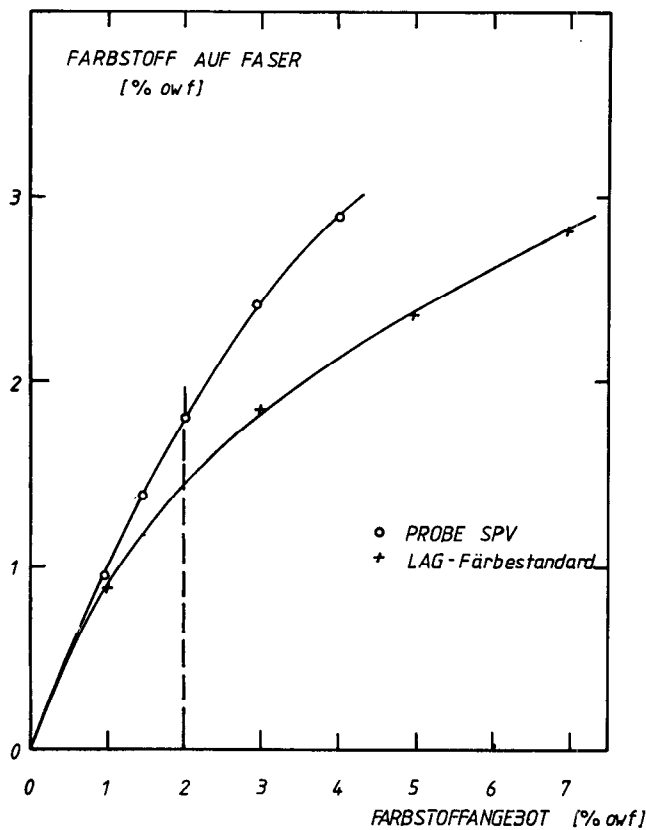


Abb. 5: Abhängigkeit des Farbstoffgehaltes im Färbgleichgewicht vom Farbstoffangebot für die Probe SPV und dem LAG-Färbestandard

$$FX-1 = \frac{(\text{Farbstoffgehalt der Probefaser})_{\text{Angebot} = 2\% \text{ owf}}}{(\text{Farbstoffgehalt der Standardfaser})_{\text{Angebot} = 2\% \text{ owf}}}$$

Abb. 6: Färbeindex-1

Nach dieser Definition bedeutet daher FX-1 gleich 1, daß Probe wie Standardfaser das Färbebad in gleicher Weise erschöpfen. $FX-1 < 1$ bedeutet eine geringere Baderschöpfung der Probe gegenüber dem Standard. Zum Beispiel ist sie bei einem Wert von 0,85 um 15 % geringer. Entsprechendes gilt für Werte größer 1.

Färbeindex-2

Wie wir gesehen haben, können zwei verschiedene Fasertypen, obwohl sie das Färbebad im gleichen Ausmaß erschöpfen haben, dennoch ein verschiedenes Remissionsverhalten zeigen. Dies

wird in einem Diagramm - Remission gegen Farbstoffgehalt - deutlich, wie wir es schon in Abbildung 4 gesehen haben. In diesem Diagramm haben wir den Vergleich der beiden Fasertypen nicht bei einer vorgegebenen Farbstoffkonzentration auf der Faser vorgenommen, sondern bei einer bestimmten Farbtiefe. Im ersten Fall wäre die gewonnene Aussage etwas unanschaulich geworden, wenn z.B. die Probe um x-% mehr remittierte als der Standard. Wird der Vergleich jedoch bei konstanter Farbtiefe durchgeführt, so werden Farbstoffkonzentrationen miteinander verglichen, die auf verschiedenen Faserproben nötig sind, um eben diese Farbtiefe zu erreichen. Für die Farbtiefe, bei der der Vergleich vorgenommen wird, wurde der Wert $F(Ry) = 5$ festgelegt. Dies geschah willkürlich, weil es eine runde Zahl ist, die in der Nähe des Wertes liegt, den man für die von uns benützte Standardfaser mit einer 2%igen Solophenylblau-GL-Färbung bekommt.

Analog dem FX-1 wurde der FX-2 als das Verhältnis der für eine bestimmte Farbtiefe (charakterisiert durch $F(Ry) = 5$) bei Probe und Standardfaser notwendigen Farbstoffkonzentrationen (Farbstoffgehalte) definiert (Abb. 7).

$$FX-2 = \frac{(\text{Farbstoffgehalt der Probefaser})_{F(Ry) = 5}}{(\text{Farbstoffgehalt der Standardfaser})_{F(Ry) = 5}}$$

Abb. 7: Färbeindex-2

Ein $FX-2 = 1$ bedeutet, daß der Farbstoff auf beiden Fasern koloristisch gleich wirksam ist. Ist $FX-2 < 1$, so ist auf der Probefaser weniger Farbstoff nötig als auf dem Standard, um dieselbe Farbtiefe zu erreichen; bei $FX-2 = 0,8$ wären es 20 % weniger. Bei $FX-2 = 1,2$ wären hingegen 20 % mehr Farbstoff nötig als auf dem Standard.

Färbeindex-3

Die Färbeindices 1 und 2 würden an sich ausreichen, um zwei wesentliche Aspekte des Färbeverhaltens einer Fasertypen, das Baderschöpfungsverhalten und das Remissionsverhalten zu kennzeichnen. Wenn auch die getrennten Aussagen von FX-1 und FX-2 für ein Verständnis der Faserstruktur wertvoller sind als irgendein Summeneffekt, so ist doch eine einzige Kennzahl, die beide Arten der Unterschiede umfaßt, ebenso wünschenswert, weil Vergleiche mit einer einzigen Kennzahl eben leichter durchführbar sind als mit einem Zahlenpaar. Eine solche Kennzahl ist der Färbeindex-3. Er wurde so definiert, daß er vor allem diejenigen Größen in Beziehung setzt, die in der Praxis interessieren, nämlich eine vorgesehene Farbtiefe und das dafür notwendige Farbstoffangebot bzw. die Konzentration des Färbebades.

Der Färber arbeitet doch in erster Linie mit der Konzentration des Farbstoffes im Färbebad und erst in zweiter Linie mit der Konzentration des Farbstoffes auf der Faser. Wieviel Prozent Farbstoff auf die Faser aufgezogen hat, wird im Praxisfall ja eher selten bestimmt. Ein Beispiel für die Beziehung zwischen Farbtiefe und Konzentration des Farbstoffes im Färbebad ist in der Abbildung 8 gezeigt. Als Maß für die zu erreichende Farbtiefe wurde auch hier - aus gleichen Gründen wie beim Färbeindex-2 - die Größe $F(Ry)$ verwendet und gleich 5 gesetzt. Der Färbeindex-3 ist daher das Verhältnis der für eine bestimmte Farbtiefe auf Probe und auf Standardfaser nötigen Farbstoffkonzentrationen im Färbebad. Er umfaßt deshalb beide von FX-1 und FX-2 gemessenen Effekte, weil er selber einen Effekt mißt, der sowohl bestimmt wird von der Badausnutzung - also wieviel von dem angebotenen Farbstoff auf der Faser aufzieht - als auch

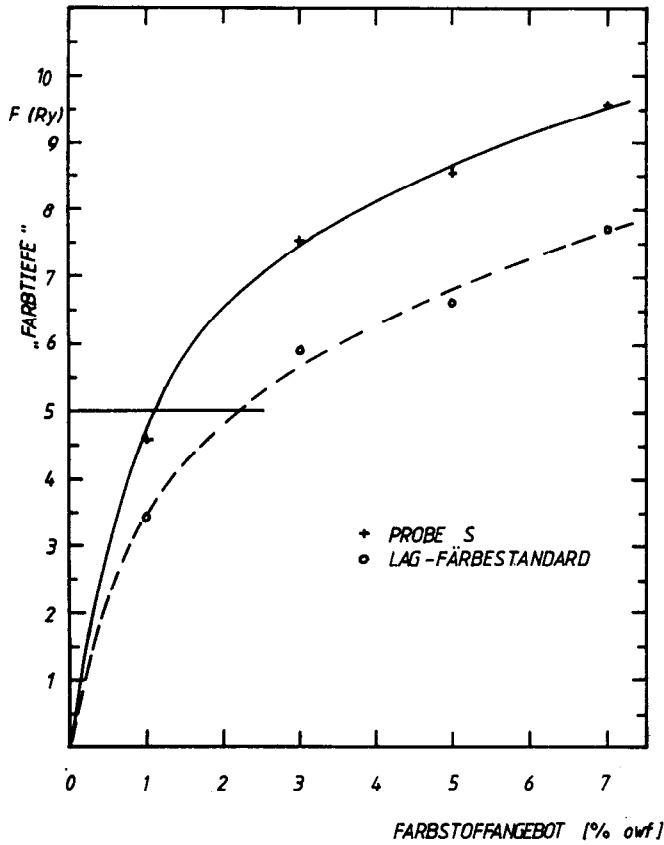


Abb. 8: Abhängigkeit der „Farbtiefe“ - F (Ry) - vom Farbstoffangebot im Färbebad für Probe „S“ und dem LAG-Färbestandard

vom Remissionsverhalten - also welche Farbtiefe durch eine bestimmte Farbkonzentration auf der Faser erzielt wird. Die Abbildung 9 zeigt nochmals die Definition des FX-3.

$$FX-3 = \frac{(\text{Farbbadkonzentration bei Probe})_{F(Ry)=5}}{(\text{Farbbadkonzentration bei Standard})_{F(Ry)=5}}$$

Abb. 9: Färbeindex-3

Auch hier bedeutet ein Wert von 1 Gleichheit. Ist FX-3 kleiner als 1, so zeigt dies an, daß die Probe eine geringere Farbstoffkonzentration im Färbebad benötigt, um die vorgegebene Farbtiefe zu erreichen.

Umrechnen der Färbeindices auf andere Bezugsproben

Obwohl es sich bei diesen Indices, wie der Name schon andeutet, um Relativzahlen handelt, die auf einen Standard bezogen sind, werden sie in unserem Labor wie Absolutwerte benützt, da der Vergleichsstandard immer der gleiche ist. Im Grunde tun wir dies im täglichen Leben ja auch bei anderen Messungen, denn 3 Meter bedeutet, daß das Verhältnis der Länge einer Probe, bezogen auf die Länge eines bestimmten Standards, 3 ist. Trotzdem muß man bei der Interpretation der Zahlenwerte beachten, daß bei einem Wert von 1,20 die 20 % Unterschied eben auf diesen willkürlich gewählten Standard bezogen sind. Auch ist der Unterschied zwischen einer Probe mit einem Wert von 1,20 und einer anderen Probe mit 1,40 eben 20 % des Standards und nicht 20 % einer der beiden Proben. Außerdem muß einem bewußt bleiben, daß, wenn ein zweites Labor einen anderen Färbestandard gewählt hat, die Indices zwischen den Labors nicht mehr vergleichbar sind. Das liegt eben in der Natur der Relativzahlen.

Das heißt aber nicht, daß die mit einem bestimmten Standard gewonnenen Zahlenwerte unter gar keinen Umständen mit solchen vergleichbar sind, die mit einem anderen Standard gewonnen wurden. Sie müssen nur auf den anderen Standard umgerechnet werden. Schließlich können wir ja auch Längen, die das amerikanische Fuß als Standard verwenden, in Längen umrechnen, die sich auf das Meter beziehen (Abb. 10).

$$(FX-1)_{\text{neuer std}} = \frac{\text{Farbstoffkonz. auf neuem Standard}}{\text{Farbstoffkonz. auf altem Standard}}$$

Abb. 10: Korrekturfaktor zur Umrechnung eines Färbeindex auf einen neuen Standard

Um einen Färbeindex einer Probe, der auf den alten Standard bezogen ist, nun auf den neuen Standard umzurechnen, genügt es den Index der Probe durch den Index des neuen Standards (bezogen auf den alten) zu dividieren. Damit ergibt sich eine Beziehung, wie in Abbildung 11 dargestellt.

$$\begin{aligned} \frac{(FX-1)_{\text{probe}}}{(FX-1)_{\text{alter std}}} &= \frac{\text{Farbst. Konz. auf Probe}}{\text{Farbst. Konz. auf altem Std.}} = \\ \frac{(FX-1)_{\text{neuer std}}}{(FX-1)_{\text{alter std}}} &= \frac{\text{Farbst. Konz. auf neuem Std.}}{\text{Farbst. Konz. auf altem Std.}} = \\ &= \frac{\text{Farbst. Konz. auf Probe}}{\text{Farbst. Konz. auf neuem Std.}} = (FX-1)_{\text{neuer std}} \end{aligned}$$

Abb. 11: Umrechnung eines Färbeindex auf einen neuen Standard

Wie man sieht, kürzt sich bei dieser Division die Farbstoffkonzentration aus dem alten Standard heraus, und der Probenindex ist nun auf den neuen Standard bezogen. Damit umgeht man auch die Schwierigkeit, die dadurch entstehen könnte, daß eines Tages im Labor die gewählte Standardfaser nicht mehr zur Verfügung stehen könnte.

Hier kann man durch rechtzeitigen Übergang auf einen neuen Standard und Bestimmung seines Index im alten Maßsystem einen Korrekturfaktor ermitteln, mit dem sich alle alten Daten auf das neue Bezugssystem umrechnen lassen.

Wenn man lieber die alten Datenwerte beibehalten will, an die man sich schon gewöhnt hat, so kann man natürlich auch die Rechnung in umgekehrter Richtung vornehmen und die neuen Ergebnisse auf das alte System zurückrechnen.

Praktische Ermittlung der Färbeindices

Nun ein paar Worte zur praktischen Durchführung der Färbungen. Wie schon eingangs erwähnt, beschränken wir uns bei geringen Fasermengen auf einen Farbstoff. Wir benützen hierbei Solophenylblau-GL. In Abhängigkeit von der vorhandenen Fasermenge färben wir bei 4 bis 5 Angeboten, die zwischen 0,5 % und 4,5 % gleichmäßig abgestuft liegen. Wenn man für die FX-Werte schon einen Schätzwert kennt, kann man die Angebote auch entsprechend enger gruppieren. Die Flottenkonzentrationen werden nur ungefähr eingewogen und anschließend photometrisch genau bestimmt, da die Vergleiche für FX-2 und FX-3 ohnedies mit interpolierten Werten vorgenommen werden. Nur die Flotte mit einem Angebot von 2 % wird immer genau ange-

setzt, denn bei dieser Konzentration erfolgt die FX-1-Bestimmung. Die Färbung erfolgt polytherm bei maximal 90, wobei wir durch eine programmgesteuerte Temperaturregelung eine ausgezeichnete Wiederholbarkeit des Temperaturverlaufes haben. Am Ende der Färbung wird aus der Restkonzentration des Farbstoffes in der Flotte die aufgezoogene Farbstoffmenge berechnet, und an den gefärbten Proben wird die Remission mit dem Z-Filter bestimmt. Damit hat man schon alle die Größen, die für die Ermittlung der Färbeindices nötig sind.

Was den Standard betrifft, so kann man ihn jedesmal im identischen Flottenansatz, der für eine bestimmte Probe hergestellt wird, mitfärben oder man verwendet die einmal für ihn gefundenen Werte rechnerisch immer wieder. Die letztere Möglichkeit ist sicher arbeitssparender. Ob man sie verwenden kann, hängt letztendlich davon ab, wie reproduzierbar im Labor gearbeitet wird. Kleine zufällige Unterschiede, z.B. im Flottenansatz, heben sich zum größten Teil wieder auf, wenn Probe und Standard mit derselben Flotte gefärbt werden. Tut man dies nicht, so muß man sicher sein, daß Flottenansatz und Temperaturführung bei jeder Färbung einer Probe exakt mit den Bedingungen übereinstimmen, die bei der Färbung des Standards verwendet wurden. In unserem Labor wird der Standard im allgemeinen nicht mit jeder Probe mitgefärbt, sondern nur bei Proben, bei denen man eine zusätzliche Kontrolle wünscht, daß bei der Färbung nichts schiefgelaufen ist. Denn da die Werte für den Standard bekannt sind, müssen sie innerhalb einer gewissen Toleranz jedesmal wiedergefunden werden, wenn die Färbung in Ordnung ist.

Reproduzierbarkeit der Färbeindices

Im allgemeinen ist die Reproduzierbarkeit der Färbeindices sehr gut. Wir haben sie unter den zwei Bedingungen bestimmt, die in der Praxis vorkommen: einerseits mit ein und demselben Flottenansatz für alle Wiederholungsfärbungen kurz hintereinander und andererseits in größeren zeitlichen Abständen mit jeweils frischen Flottenansätzen.

Die Ergebnisse von 10 Färbungen mit nur einem Flottenansatz sind in der Abbildung 12 gezeigt, die Ergebnisse der über mehrere Monate verstreuten Färbungen in der Abbildung 13. Die aus diesen Ergebnissen errechneten statistischen Kennzahlen sind in der Abbildung 14 zusammengefaßt.

(Ein Flottenansatz für alle 10 Bestimmungen)

Probe	FX-1	FX-2	FX-3
1	1,11	0,64	0,48
2	1,10	0,65	0,48
3	1,11	0,65	0,48
4	1,11	0,65	0,46
5	1,11	0,65	0,46
6	1,11	0,69	0,48
7	1,11	0,65	0,49
8	1,10	0,67	0,49
9	1,11	0,67	0,47
10	1,10	0,67	0,50
\bar{x}	1,11	0,66	0,48
s	0,005	0,02	0,01
VK	0,4 %	2,3 %	2,7 %

Abb. 12: Wiederholbarkeit der Färbeindices

(Neuer Flottenansatz bei jeder Bestimmung)

Probe	Datum	FX-1	FX-2	FX-3
1	18.5.	1,13	0,68	0,47
2	19.5.	1,13	0,64	0,45
3	7.6.	1,10	0,63	0,48
4	13.6.	1,09	0,63	0,47
5	14.6.	1,09	0,63	0,48
6	5.9.	1,08	0,66	0,51
7	21.9.	1,11	0,67	0,50
8	23.9.	1,11	0,69	0,49
9	26.9.	1,10	0,65	0,50
10	6.10.	1,09	0,64	0,50
\bar{x}		1,10	0,65	0,49
s		0,02	0,02	0,02
VK		1,6 %	3,4 %	3,8 %

Abb. 13: Wiederholbarkeit der Färbeindices (separate Flottenansätze)

	Ein Flottenansatz			Mehrere Flottenansätze		
	MW	s	VK	MW	s	VK
FX-1	1,11	0,005	0,4 %	1,10	0,02	1,6 %
FX-2	0,66	0,02	2,3 %	0,65	0,02	3,4 %
FX-3	0,48	0,01	2,7 %	0,49	0,02	3,8 %

Abb. 14: Statistische Kennwerte von Färbeindices

Wie man sieht, sind die Mittelwerte praktisch gleich, egal ob sie mit einem oder mehreren Flottenansätzen gewonnen wurden. Die Werte für die Streuung nehmen zwar erwartungsgemäß für die Färbungen mit verschiedenen Flottenansätzen etwas zu, liegen aber noch immer in einer zufriedenstellenden Größenordnung. Wenn nämlich der Variationskoeffizient einer Analysenmethode aufgrund des zufälligen Fehlers über 5 % liegt, so sind zumindest Doppelbestimmungen nötig. Da aber die Variationskoeffizienten bei der Bestimmung der drei Färbeindices gut unter dieser 5 %-Schwelle liegen, genügt daher im Normalfall eine Einfachbestimmung.

Anwendung

Von den drei Indices wird bei uns im Labor in erster Linie FX-3 verwendet. Mit ihm werden Vergleiche gemacht und Neuentwicklungen beurteilt. Erst wenn bei diesem Index etwas Außergewöhnliches zu sehen ist, schaut man genauer auch auf die beiden anderen Werte, um nachzusehen, ob der Effekt durch das Aufziehenverhalten der Faser oder durch ihr Remissionsverhalten verursacht wird. Im ersteren Fall kann bei der Faserstruktur nach der Ursache geforscht werden, im letzteren eher bei der Fasergeometrie.

Einfluß der Fasergeometrie auf das Remissionsverhalten

Der Einfluß der Faserfeinstruktur auf das Aufziehenverhalten von Farbstoffen - bei Viskosefasern z.B. bedingt durch die Viskosereife, die Spinnbadzusammensetzung oder die Orientierung der

Faser - ist hinlänglich bekannt. Interessant erscheint hier, ein Beispiel dafür zu bringen, wie die Fasergeometrie das Remissionsverhalten beeinflussen kann und wie sich dies im FX-2 widerspiegelt.

Aus der Literatur ist bekannt, daß u.a. der Faserquerschnitt das Remissionsverhalten beeinflussen kann. D o r s c h , W i l s i n g und P e t e r s¹ von der Fa. Bayer AG haben gezeigt, daß beim Übergang von einem runden zu einem eckigen oder gelappten Faserquerschnitt bei der gleichen Farbstoffkonzentration auf der Faser die Intensität der Färbung abnimmt. Als Maß für die Rundheit der Faser hat S t e i n l i n² einen Formindex definiert, der für kreisförmige Querschnitte gleich Null wird und umso größere Werte annimmt, je weiter der Faserquerschnitt von der Kreisform abweicht. Die Abbildung 15 zeigt diese Definition.

$$FX = \frac{50}{\sqrt{\pi}} \times \frac{U}{\sqrt{F}} - 100$$

Abb. 15: Formindex

Dieser Formindex wird für einen bestimmten Fasertyp aus mikroskopischen Umfangs- und Flächenmessungen des Faserquerschnitts berechnet.

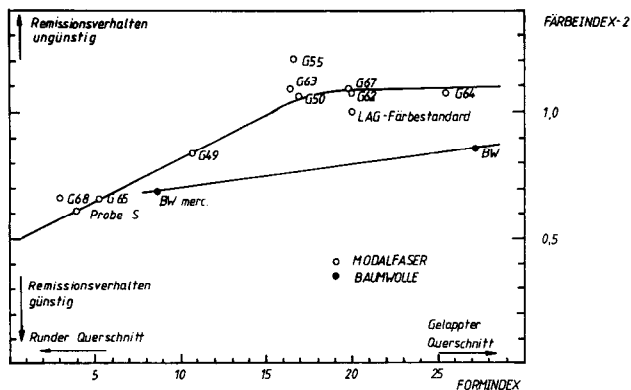


Abb. 16: Zusammenhang zwischen Remissionsverhalten und Faserquerschnitt

Trägt man nun den FX-2 Wert gegen den Formindex (FI) auf, so findet man für eine Reihe verschiedener Viskosefasertypen mit verschieden gelappten Querschnitten eine Zunahme der FX-2 mit zunehmenden FI (Abb. 16).

Im Klartext heißt dies, je gelappter der Querschnitt, umso ungünstiger das Remissionsverhalten, denn umso mehr Farbstoff benötigt man auf der Faser, um eine bestimmte Farbtiefe zu erzielen. Auf dieser Kurve findet man auch die früher erwähnte Probe „S“, sowie unseren Färbestandard wieder und man erkennt, daß der Grund für das unterschiedliche Remissionsverhalten dieser beiden Fasertypen in ihren verschiedenen Querschnitten liegt. Im selben Diagramm sieht man auch die Ergebnisse für native und für merzerisierte Baumwolle. Die Baumwollfaser bekommt bekanntlich beim Merzerisieren einen runderen Querschnitt, was man hier an der Abnahme des Formindex erkennt. Außerdem sieht man, daß der rundere Querschnitt auch bei der Baumwolle zu einem günstigeren Remissionsverhalten führt. Die Tatsache, daß die Punkte für die Baumwolle nicht auf der selben Kurve liegen wie die der Viskosefasern, bedeutet, daß der Formindex nicht die einzige Größe ist, die das Remissionsverhalten beeinflusst. Andere Faktoren, die dies tun, sind z.B. der Fasertiter, da mit zunehmendem Titer weniger Farbstoff für eine bestimmte Farbtiefe auf die Faser aufgebracht werden muß. Ebenso beeinflussen Hohlräume in der Faser, die wie ein Mattierungsmittel wirken, die Remission. Ein weiterer Faktor ist die Faserfeuchte. Auf diese Faktoren soll hier jedoch nicht mehr eingegangen werden. Das Beispiel des Faserquerschnittes möge genügen, um zu zeigen, wie sich die Fasergeometrie im FX-2 widerspiegelt.

Abschließend soll festgehalten werden, daß das hier geschilderte Verfahren zur Charakterisierung des Färbeverhaltens, bei dem wir uns im allgemeinen nur auf einen Farbstoff und auf ein Färbeverfahren beschränken, nicht die Aussagekraft einer umfangreichen Prüfung mit einer Reihe von Farbstoffen aus verschiedenen Klassen ersetzen kann. Aber man sieht, daß es mit dieser Methode doch gelingt, wesentliche Unterschiede im Färbeverhalten zu beleuchten und diese auch mit für die Praxis interpretierbaren Größen zu quantifizieren, so daß sie in Tabellenform leicht überschaubar festgehalten werden können.

Literatur

- 1) Dorsch, P., Wilsing, H., Peters, K.-H.; Melliand Textilber. **2**, 188 (1982)
- 2) Steinlin, F.; Melliand Textilber. **3**, 212 (1983)

Darstellung und Diskussion der ersten Betriebsphase der aeroben Reinigungsanlage für Zellstoff- und Papierfabriksabwässer der Lenzing AG*

Dr. Herbert Sixta, Lenzing AG, Lenzing, Austria

Die Abwasserfracht der Lenzing AG wird zu dreiviertel von der Zellstoff- und Papierfabrikation verursacht. In einer ersten Ausbaustufe der biologischen Reinigungsanlage werden die Zellstoff- und Papierfabriksabwässer behandelt. Anfang 1987 wurde die einstufig ausgeführte aerobe Kläranlage fertiggestellt und in Betrieb genommen.

Der vorliegende Bericht faßt die bisherigen Erfahrungen der Anfahr- und Vollbetriebsphase zusammen. Diese erste Ausbaustufe wird innerhalb der nächsten drei Jahre durch eine anaerobe Vorreinigung hochkonzentrierter Abwässer der Zellstoff- und Viskosefaserproduktion und durch eine Erweiterung der aeroben Stufe ergänzt werden. Damit können sämtliche Abwässer der Lenzing AG einer vollbiologischen Reinigung zugeführt werden.

Pulp and Paper production at Lenzing AG produces 75 % of the company's total waste water. In the first extension step of the biological purification plant pulp and paper waste waters are treated. At the beginning of 1987 the one step aerobic purification plant was completed and put into operation.

The following report summarizes our experience to date regarding the starting up and full operation phases. This first extension step will be extended within the next three years by the introduction of an anaerobic pre-purification phase for the purification of highly concentrated waste waters from pulp and viscose fibre production and by an extension of the aerobic phase. Thus all the waste water produced at Lenzing AG can be purified in a fully biological fashion.

1. Einleitung

1.1. Zellstoffproduktion

Die Zellstoffproduktion der Lenzing AG dient in erster Linie der Rohstoffversorgung für die angeschlossene Viskosefaser- und Papierfabrikation. Für die Herstellung von Kunstfasern (BKZ) wird Buchenholz, für die der Papierzellstoffherstellung Fichtenholz (FPZ) eingesetzt.

Die ausreichende Versorgung der Viskosefaserfabrik mit Kunstfasern erfordert im Jahresmittel die Auslastung der Zellstofffabrik mit 90 % ihrer Gesamtkapazität.

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 Papierzellstoff und Kunstfasern erzeugt werden.

Das Holz wird nach dem sauren Mg-Bisulfitverfahren aufgeschlossen - für beide Zellstoffqualitäten mit derselben Kochsäurezusammensetzung.

Der gewaschene und sortierte Buchenrohstoff mit einem Kappwert von 7 wird nach der Sequenz OPE-H-P gebleicht, wobei eine Fertigzellstoffqualität von 90 % Weißgrad, 90,5 % Al-phegehalt, 3,5 % Holzgummi und einem Restkappa von 0,8 erreicht wird.

Im Gegensatz zur BKZ-Bleiche ist eine vollständige Substitution von Gaschlör bei der Fichtenpapierzellstoffbleiche noch nicht re-

isiert. Die hohen Ansprüche an die Fertigstoffqualität (Festigkeit, Weiße,...) erfordern nach wie vor den Einsatz von Gaschlör in der ersten Stufe. Die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Gaschlormenge konnte bereits in der zweiten Bleichstufe durch Peroxid substituiert werden. In zwei weiteren Bleichstufen wird Hypochlorit zum Fertigbleichen des Zellstoffs eingesetzt.

1.2. Charakterisierung der Abwässer

Die Abwässer der Zellstoff- und Papierfabrikation werden in einem gemeinsamen Sammelkanal erfaßt und der Abwasserreinigungsanlage zugeführt.

Die Zellstoffabwässer setzen sich aus einer organisch hochbelasteten Abwasserfraktion, dem „Erfassungsverlust“, dem „Bleichverlust“ und dem „Restbrüdenkondensat“ sowie aus einer verdünnten überwiegend anorganisch belasteten Fraktion aus der Chemikalienrückgewinnung zusammen.

a) Erfassungsverlust

Bei einem Verdünnungsfaktor D zwischen 1,35 und 1,50 beträgt der Wirkungsgrad der Phasentrennung von Aufschlußflüssigkeit (= „Dünnlauge“) und Rohzellstoff zwischen 98,6 und 99 %. In einer nachfolgenden mehrstufigen Wäsche wird die am Rohzellstoff anhaftende Dünnlauge stark verdünnt als Abwasser ausgeschleust. Die Zusammensetzung der Abwasserinhaltsstoffe entspricht daher weitgehend der konzentrierten, energetisch genutzten Fraktion (Dünnlauge), was in Tabelle 1 dargestellt ist.

Tabelle 1: Charakterisierung des Erfassungsverlustes

	TOC	CSB	BSB ₅	spektr. Ext. Koeff.	spez. Farbfracht	Methanol	Essigsäure	Furfural
	Kg/tZ*			€ ₄₂₀ (1/g.CSB.cm)	(m ² /m.tZ)	Kg/tZ		
spezif. Werte	7,3	22,0	5,5	0,484	700	0,14	1,16	0,21

* pro Tonne gebleichtem Zellstoff

b) Bleichverlust

Bei der Delignifizierung werden die im Rohstoff enthaltenen Reste an Lignin, Hemicellulose und Extraktstoffen herausgelöst und als Abwasserfraktion ausgeschieden.

Die qualitative und quantitative Beschaffenheit der Bleichereiabwässer hängt dabei in hohem Maße von Art und Zusammensetzung der Roh- und Fertigzellstoffe ab.

Die spezifische Abwasserbelastung der Fichtenpapierzellstoffbleiche (FPZ) unterscheidet sich demnach deutlich von der der Buchenkunstfaserzellstoffbleiche (BKZ), wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2: Charakterisierung der Bleichereiabwässer

a) Qualität BKZ

	TOC	CSB	BSB ₅	AOX	CHCl ₃	spektr. Ext. Koeff. (420nm)	spez. Farbfr.	Methanol	Essigsäure	Furfural
	Kg/tZ					1/g.CSB.cm	(m ² /m.tZ)	Kg/d		
spezif. Werte	30	65	25	0,23	0,012	0,328	2560	0,60	6,0	0,12

b) Qualität FPZ

	TOC	CSB	BSB ₅	AOX	CHCl ₃	spektr. Ext. Koeff. (420nm)	spez. Farbfr.
	Kg/tZ					1/g.CSB.cm	(m ² /m.tZ)
spezif. Werte	35	100	20	7,0	0,11	0,526	7190

* Vortrag gehalten im Rahmen der OEZEPA-Tagung am 8. 10. 1987 in Salzburg

c) Restbrüdenkondensat

Die bei der Eindampfung der „Dünnlauge“ entstehenden Brüden enthalten die leicht flüchtigen und wasserdampfflüchtigen Nebenprodukte aus dem Holzaufschluß.

Eine seit 1983 in Betrieb befindliche „Brüdenkondensatextraktionsanlage“ verringert die CSB-Konzentration um durchschnittlich 75 %, indem sie die beiden Hauptinhaltsstoffe Essigsäure und Furfural mit Hilfe eines polaren, wasserunlöslichen und nichtflüchtigen Stoffes aus dem Rohabwasser extrahiert und zu verkaufsfähigen Produkten aufarbeitet.

Das extrahierte Brüdenkondensat wird zu Spülzwecken in den Eindampfanlagen eingesetzt, ehe es in das Abwassersystem gelangt. In den Tabellen 3a und 3b ist die Zusammensetzung des Restbrüdenkondensates in Abhängigkeit der Zellstoffqualität dargestellt.

Tabelle 3: Charakterisierung des Restbrüdenkondensates

a) 78% BKZ/22% F PZ

TOC	CSB	BSB ₅	spektr. Ext.-koeff. (E ₄₂₀ , 1/gCSB.cm)	spez. Farbfracht (m ³ /m.tz)	Methanol	Athanol	Essigsäure	Acetol	Furfural
Kg/t					Kg/t				
16	47	25	0,031	155	12,0	0,3	17,8	2,0	2,5

b) 100% BKZ

TOC	CSB	BSB ₅	spektr. Ext.-koeff. (E ₄₂₀ , 1/gCSB.cm)	spez. Farbfracht (m ³ /m.tz)	Methanol	Athanol	Essigsäure	Acetol	Furfural
Kg/t					Kg/t				
19	57	30	0,029	148	11,5	0,5	23	1,8	4,2

Die hochkonzentrierten Prozeßabwässer werden durch die überwiegend anorganisch belasteten Abwässer aus der Chemikalienrückgewinnung verdünnt. Die Zusammensetzung dieser Abwässer ist der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Charakterisierung der Abwässer aus der Chemikalienrückgewinnung (Ballaststoffschleusen, Chemikalienverluste usw.)

	Q (m ³ /t)	CSB Kg/tZ	TOC	Sulfit Kg/tZ	Sulfat
spezifische Werte	13	8	<1	32	23

d) Abwässer der Papierproduktion

Zur Herstellung von graphischem Papier, Briefumschlag- und Etikettenpapier, Plakatpapier u.a. wird als Rohstoff Fichtenpapierzellstoff und in einem Ausmaß von 45 % Altpapier eingesetzt. Das Rohabwasser ist wegen des hohen Altpapiereinsatzes mit Feststoffen belastet. Mit Hilfe eines Trennvibrators gelingt es, die Feststofffracht im Mittel um 90 % zu reduzieren. Das mechanisch gereinigte Abwasser wird gemeinsam mit den Zellstoffabwässern der Reinigungsanlage zugeleitet.

Die Tabelle 5 zeigt die Beschaffenheit der Abwässer aus der Papierproduktion und der Altpapieraufbereitung.

Tabelle 5: Beschaffenheit der Abwässer

	Q m ³ /tP*	CSB	TOC	BSB ₅ Kg/tP*	TS	αTS
spez. Werte	20	15	5	5	11	6

* Pro Tonne fertigem Papier

e) Charakterisierung des Abwasserzulaufs zur Kläranlage

Neben den bereits detailliert dargestellten Prozeßabwässern der Zellstoff- und Papierfabrikation werden auch die häuslichen Abwässer des Werkes, das Filtrat der Schlammwässerung, das Dekantat der beiden Schlammwässerung und das Sickerwasser einer nahe befindlichen Aschedeponie der biologischen Kläranlage „Ausbaustufe 1“ zugeführt.

Der Anteil an gelöster organischer Fracht der letztgenannten Abwässer an der Gesamtwasserfracht beträgt zwischen 1 und 5 %, der Anteil der Feststofffracht zwischen 10 und 80 %. Eine genaue Charakterisierung dieser Abwässer ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, nicht zuletzt deswegen, weil eine starke Abhängigkeit nur schwer kalkulierbarer Größen (Menge des eingedickten Schlammes, Zustand der Filterpressen, Anzahl der Mitarbeiter in Abhängigkeit der Tageszeit, Niederschlagsmenge u.a.) erwartet werden kann.

Das der Kläranlage zufließende Mischabwasser ist auf Basis repräsentativer Tagesmischproben befunden, wobei zwischen den Perioden reiner BKZ-Produktion und Perioden partieller FPZ-Produktion differenziert werden muß (Tab. 6).

Tabelle 6: Quantitative und qualitative Zusammensetzung des neutralisierten Mischabwassers „Kläranlagezulauf“

Parameter	Einheit	a) PRODUKTIONSPERIODE BKZ		b) PRODUKTIONSP.F PZ	
		Mittelwert	Stabw.	Mittelwert	Stabw.
Q	m ³ /h	1328	144	1622	99
CSB	mg/l	2185	217	1655	135
TOC	mg/l	729	73	550	48
BSB ₅	mg/l	1118	120	900	90
oTS	mg/l	142	76	105	60
aTS	mg/l	101	54	93	32
AOX	mg/l	2,89	0,75	12,7	2,8
Kjeld-N *	mg/l	38	12,6	44	13
o-PO ₄ ³⁻ -P *	mg/l	9	4,7	9,5	6,5
spektr. Abs. Koeff. (420 nm)	l/m	41,0	7,3	40,2	5,8
T	°C	34,0	0,5	35	0,6
Lf	µs/cm	2621	223	2189	153
pH	-	7,1	0,3	7,5	0,15
Xylose	mg/l	-	-	238	-
Furfural	mg/l	31	7	-	-
Furfurylalkohol	mg/l	8,5	6,2	-	-
Essigsäure	mg/l	335	66	-	-
Methanol	mg/l	150	34	-	-
Athanol	mg/l	1,5	0,2	-	-
Acetol	mg/l	3,7	4,2	-	-
Klason-Lignin	mg/l	185	-	196	-

* nach Nährmitteldosierung

Während der teilweisen Herstellung von Papierzellstoff ist im Vergleich zur Produktionsperiode von ausschließlich Kunstfasernstoff die Konzentration an gelösten Abwasserinhaltsstoffen, gemessen am CSB, um 25 % verringert, die Abwassermenge hingegen um 22 % erhöht.

Das Verhältnis der Summenparameter CSB, TOC und BSB ist, wie die Tabelle 7 zeigt, nahezu unabhängig von der jeweiligen Produktionsperiode.

Wie nicht anders zu erwarten, ist das CSB/AOX-Verhältnis sehr stark vom Einsatz an Gaschlör und Hypochlorit abhängig:

Siehe Gleichung (1): Spezifische AOX-Bildungsrate in Abhängigkeit der spezifischen Einsatzmengen Chlor und Hypochlorit.

$$(1) \text{ AOX} = 0,183 \cdot \text{Cl} + 0,036 \cdot \text{OCl} + 0,85$$

(kg/t) (kg/t) (kg/t)

r = 0,64

Tabelle 7: Verhältnisse der wichtigsten Summenparameter

PROD. PERIODE	BKZ	F PZ
CSB TOC	3,00 r(LIR) = 0,975	3,00 r(LIR) = 0,945
CSB BSB ₅	1,95 r(LIR) = 0,633	1,84 r(LIR) = 0,481
CSB AOX	756	109

Gleichung (1) ist das Ergebnis einer multiplen, linearen Regressionsanalyse aus 64 Tagesmittelwerten.

Christmann und Erzmann¹ haben in ihrer Studie über die „Abwassersituation der deutschen Zellstoffindustrie“ eine experimentelle Abhängigkeit der AOX-Bildungsrate vom spezifischen Gesamtchloreinsatz festgestellt. Ein direkter Vergleich mit unseren Werten ist nicht möglich, da Christmann nicht zwischen Gaschlör und Hypochloritchlor unterscheidet.

Neben den Analyseergebnissen von Summenparametern enthält die Tabelle 6 auch Ergebnisse aus Einzelstoffanalysen. Relativ umfassend untersucht wurde die flüchtige bzw. wasserdampfflüchtige Fraktion mit den Hauptkomponenten Furfural, Furfurylalkohol, Essigsäure, Methanol, Äthanol und Hydroxyaceton (Produktionsperiode BKZ). Gemessen am „Gelöst-CSB“ beträgt ihr Anteil 30,3 % oder 661 mg/l CSB von insgesamt 2185 mg/l CSB. (m/CSB: Furfurylalkohol = 1,67; Furfural = 1,80; Essigsäure = 1,067; Methanol = 1,50; Äthanol = 2,09; Hydroxyaceton = 2,27).

Diese Inhaltsstoffe sind schnell und quantitativ abbaubar und repräsentieren zusammen mit den monomeren Zuckern (Xylose, Glucose u.a.) die im Simulationsmodell von Henze, Gujer et al.² angegebene gelöste und leicht verfügbare Abwasserfraktion S₅.

Die in diesem Modell angegebene biologisch langsam abbaubare Abwasserfraktion X₅ wird von den Polyosen (Xylane) repräsentiert. Ligninverbindungen und Extraktstoffe bilden die dritte und biologisch refraktäre Abwasserfraktion S₁.

2. Verfahrenstechnisches Konzept der Abwasserreinigung

Die erste Ausbaustufe der biologischen Reinigungsanlage für Abwasser der Zellstoff- und Papiererzeugung umfaßt eine einstufige Belebung ohne Vorklärung, jedoch in zweistraßiger Ausführung.

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 sog. Mischschacht, gepumpt. Dort münden auch die häuslich kommunalen Abwässer, das Filtrat der Schlammpresse, das Dekantat und die Sickerwässer einer nahen Aschedeponie ein.

Die häuslichen Abwässer und das Filtrat der Schlammpresse werden durch Feinrechen und Sandfang einer mechanischen Grobreinigung unterzogen.

Die Stickstoffquelle Harnstoff und die Phosphorquelle Kalziumphosphat werden als verdünnte Lösungen (Suspension) in der für das Gesamtabwasser erforderlichen Menge dem häuslich kommunalen Abwasserstrang beigemischt. 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 und Becken. Die

Sauerstoffversorgung der Bakterien erfolgt mit Hilfe eines Zweistoffsystems nach dem Prinzip der Mischstrahldüse. In einer radialen Anordnung befinden sich 45 cm oberhalb der Beckensohlen je 167 Düsen mit einem minimalen Düsendurchmesser von 20 mm.

In einem Winkel von 90° zur Treibstrahlenebene (Treibstrahlgeschwindigkeit durch die Düse 12 - 14 m.s⁻¹) wird Luft mit Hilfe eines Turbogeblasses der Mischstrahldüse zugeführt. Insgesamt beträgt das Verhältnis Luft zu Treibstrahlmenge 1,8 bis 4,7. Regelbar ist allerdings nur die Luftmenge, die Treibstrahlmenge bleibt konstant.

Die beiden Belebungsbecken sind in Rundbauweise ausgeführt, sie sind 10 m tief und haben einen Durchmesser von 31 m und damit ein Gesamtvolumen von je 7500 m³ (Abb. 1).

Das beschriebene Belüftungssystem ermöglicht zusammen mit der relativ großen Einblastiefe von 9,5 m eine Sauerstoffausnutzung zwischen 25 und 55 %.

Nach einer mittleren Aufenthaltszeit von 13 Stunden gelangt die Suspension „Gereinigter-Abwasser-Belebtschlamm“ über ein zentrales Bauwerk mit seitlich angebrachten Tauchwänden in die ebenfalls zweistraßig ausgeführte Nachklärung.

Die Nachklärbecken sind im Mittel 4,6 m tief und haben je eine Oberfläche von 2165 m². Die mittlere Oberflächenbeschickung beträgt somit 0,3 m/h, die maximale 0,45 m/h. Der in den Nachklärbecken abgesetzte 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.

Der Überschussschlamm wird mit Kalk konditioniert und für jede Straße separat in die Eindicker abgepumpt. Der auf 1,8 bis 3,2 % Trockengehalt konzentrierte Schlamm wird zur Schlammwässerung gepumpt. Dort wird er mit cellulosehaltigem Primärschlamm aus der Zellstoff-, Papier- und Viskosefasererzeugung gemischt, mit organischen und anorganischen Flockungshilfsmitteln versetzt und schließlich mit Hilfe zweier Siebdruckpressen auf einen Mindesttrockengehalt von 23 % entwässert. Der Schlammkuchen wird zusammen mit Rinde und Kohle in einem Wirbelschichtkessel verfeuert (Tab. 8).

Tabelle 8: Dimensionen der wichtigsten Bauwerke

	Tiefe (m)	Durchmesser (m)	Gesamtvolumen (m ³)
Belebungsbecken	10	31	15 000
Nachklärbecken	4,6	52,5	19 820
Eindicker	4,0	20	2 480

3. Betriebsergebnisse

3.1. Anfahrbetrieb

Nachdem alle Funktionstests erfolgreich abgeschlossen waren, wurde am 5. Februar 1987 mit dem Abwasserbetrieb begonnen. Folgende Rahmenbedingungen waren zu beachten:

- Belebungs- und Nachklärbecken der Straße 1 bleiben bis zum Ende der Frostperiode wegen der noch ausstehenden Kontrolle der Oberflächenbeschickung außer Betrieb.
- Der Wirbelschichtkessel zur Verbrennung ist frühestens Anfang April einsatzbereit. Die produzierte Menge an Überschussschlamm sollte daher bis zur Inbetriebnahme der Verbrennungsanlage 1 t atro pro Tag nicht übersteigen.

Das Belebungsbecken 2 wurde einen Tag lang mit etwa 50 m³/h Mischabwasser beschickt, ehe 40 m³ Kommunalschlamm zudosiert wurden. Erstaunlich war, daß bereits von Beginn an ein Schlammzuwachs zu beobachten war.

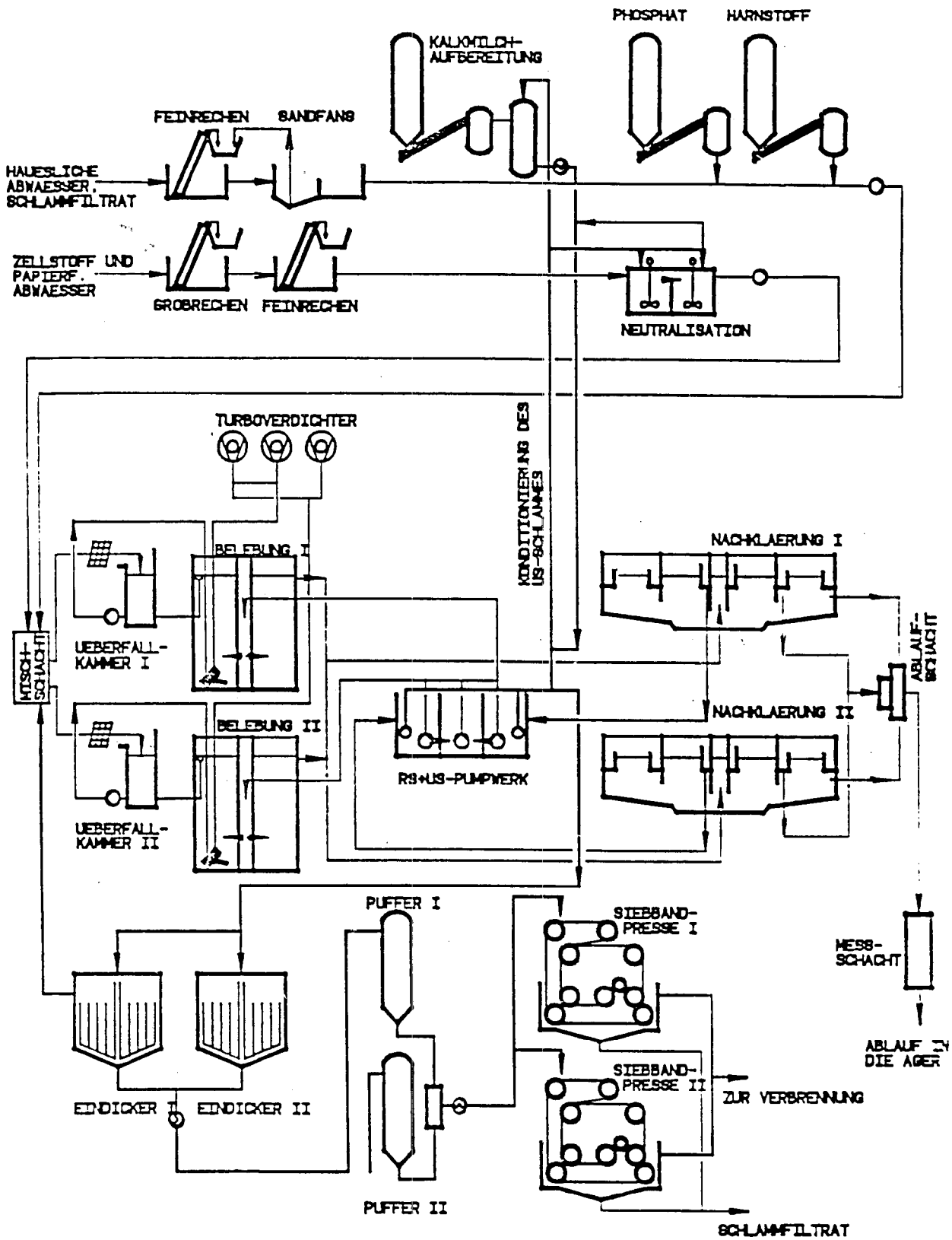


Abb. 1: Schlammwässerung

In Laborversuchen wurde die Abhängigkeit des spezifischen Überschussschlammwachstums von der Schlammabbauleistung bei einer Temperatur von 36°C untersucht. Das Ergebnis der Regressionsanalyse ist in Gleichung (2) angegeben.

$$(2) \quad \frac{US-R}{TS-R} = 0,79 \cdot 10^{0,78 \cdot B_{TS, TOC}} - 0,025$$

Die Gleichung (2) zeigt eine gute Übereinstimmung mit der von Hopwood und Daaning³ veröffentlichten Beziehung - siehe Gleichung (3).

$$(3) \quad \frac{US_R}{TS_R} = 1,1 \cdot 10^{0,78 \cdot B_{TS, BSB_5}} - 0,04$$

Mit der Kenntnis der belastungsabhängigen Schlammzuwachsrate konnte nun ein „Anfahrprogramm“ mit einer „Anwachphase“ bis etwa Ende März und einer „Belastungsphase“ ab der Inbetriebnahme des Wirbelschichtkessels fixiert werden.

Eine deutlich erhöhte Abwasserzufuhr knapp 14 Tage nach der Inbetriebnahme hatte, wie zu erwarten war, ein sehr rasches Schlammwachstum zur Folge. Bereits wenige Tage später stieg die Belebtschlammkonzentration von 1 auf mehr als 2,5 g/l an. Diese Entwicklung war gekoppelt mit einem dramatischen Anstieg der Schlammaktivität. Das nun in steigenden Dosen eingesetzte Entschäumungsmittel wirkte bald als Flotationshilfsmittel, sodaß Abwasser- und Luftzufuhr unterbunden werden mußten. Während des zweitägigen Stillstands wurde das Schlammflotat abgezogen und entsorgt.

Binnen 14 Tagen nach Wiederinbetriebnahme erhöhte sich die Belebtschlammkonzentration von 1 g/l auf über 4 g/l (Abb. 2).

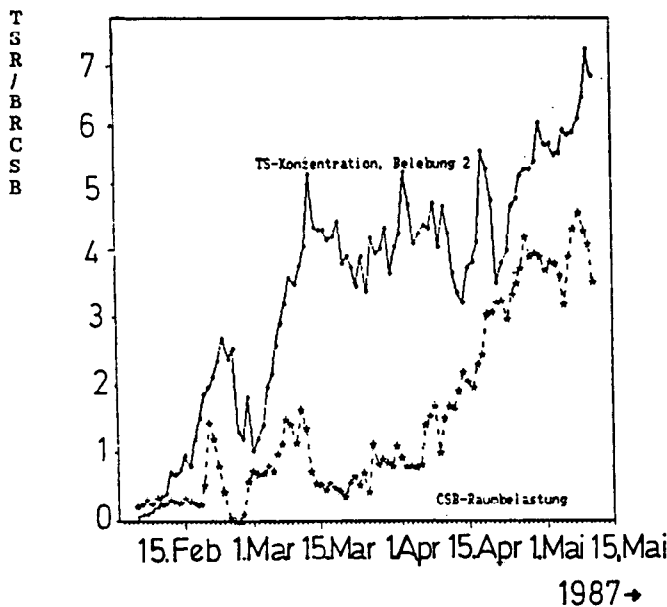


Abb. 2: Verlauf der Belebtschlammkonzentration, der Raumbelastung während des Anfahrbetriebes

Dabei bestätigte sich das sehr hohe Schaumvermögen der Belebtschlamm-Abwassersuspension bei TS-R-Werten um 2,5 bis 3 g/l. Durch den Einsatz geeigneter Entschäumer konnte diese Situation jedoch gut beherrscht werden.

Die Phase des hohen Schlammzuwachses war begleitet von einem hohen Anstieg des Schlammindex (Abb. 3). Erst mit Beginn der Schlammstabilisierung (CSB-Schlammbelastung zwischen 0,1 und 0,2 - Abbildung 4) ab Mitte März verbesserte sich das Absetzverhalten des Belebtschlammes. Die Phase der Schlammstabilisierung dauerte schließlich bis zur Inbetriebnahme des Wirbelschichtkessels am 10. April 1987. Bis zu diesem

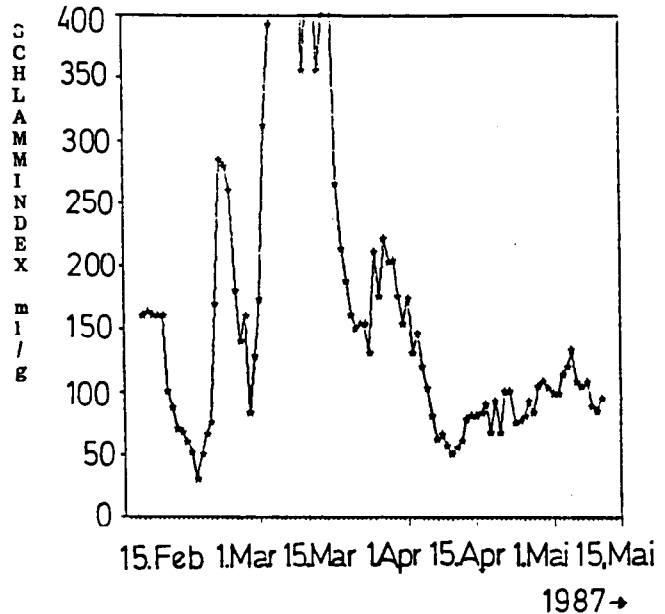


Abb. 3: Verlauf des Schlammindex während des Anfahrbetriebes

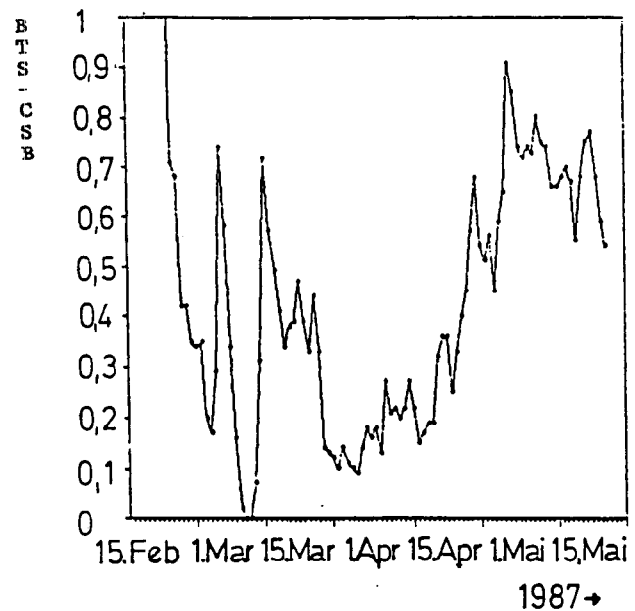


Abb. 4: Verlauf der Schlammbelastung, Belebung 2, während der Inbetriebnahmephase

Zeitpunkt wurden täglich nur etwa 500 bis 700 kg atro Schlamm als Überschussschlamm abgezogen und nach einer mechanischen Entwässerung in den bestehenden Verbrennungseinrichtungen entsorgt (Abb. 5).

Mit der Erhöhung des spezifischen Überschussschlammabzuges verbesserte sich auch der Schlammindex, sodaß eine weitere Anhebung der Belebtschlammkonzentration auf 6 bis 7 g/l möglich wurde.

Gegen Ende April 1987 wurde auch die der Auslegung zugrunde liegende mittlere CSB-Raumbelastung von 4,1 erreicht und zum Teil auch überschritten.

In der Tabelle 9 sind die wichtigsten Ergebnisse der letzten Betriebsphase mit nur einem Belebungsbecken (25. 4. bis 11. 5. 1987) zusammengefaßt.

Aufgrund der inzwischen durchgeführten Kontrolle und Ausbesserung der Oberflächenbeschichtung konnten am 12. Mai Belebungsbecken und Nachklärbecken der Straße 1 ihren Betrieb

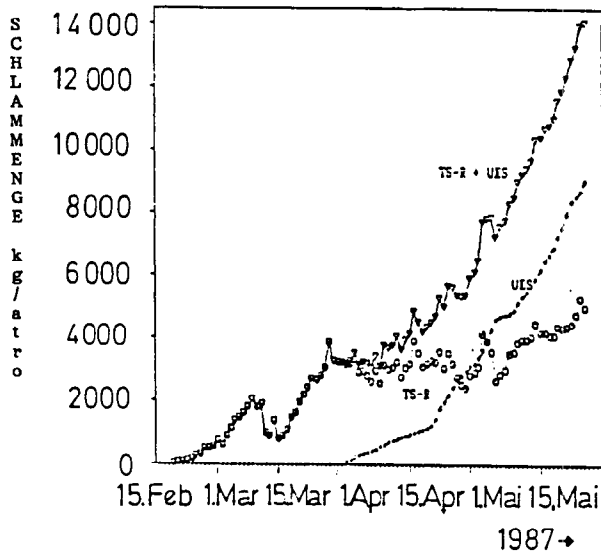


Abb. 5: Schlammzuwachs im Belebungsbecken 2 während des Anfahrbetriebes

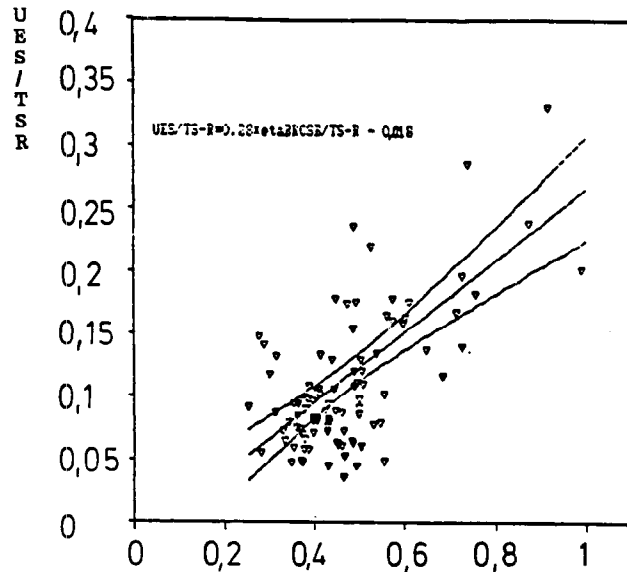


Abb. 6: Spez. Überschussschlamm Bildung in Abhängigkeit der CSB-Schlammabbauleistung

Tabelle 9: Betriebsergebnisse der letzten Phase des einstraßigen Betriebes (Anteil FPZ-Produktion: 10 %)

	$B_{R,CSB}$	$B_{TS,CSB}$	CSB-Abbau	BSB ₅ -Abbau	Schlamm	TS-R	o.TS _R	ISV	RV
	Kg/m ³ d	Kg/Kg.d	%	%	alter	Kg/m ³	Kg/m ³	mg/l	%
Mittelwert	3,90	0,66	80,5	98,0	15	5,9	4,3	105	115

aufnehmen. Zu diesem Zweck wurde der gesamte Inhalt des Belebungsbeckens 2 in das Belebungsbecken 1 umgepumpt. Das Belebungsbecken 2 wurde schließlich völlig entleert, um eine Funktionskontrolle der insgesamt 167 Belüftungsdüsen und eine weitere Überprüfung der Oberflächenbeschichtung durchführen zu können.

Ohne weitere Verzögerung begann am 25. Mai 1987 der zwei-sträßige Betrieb, eine Woche später schließlich der Vollbetrieb der biologischen Kläranlage.

Gemäß unseren Erfahrungen sollten folgende Punkte bei der Inbetriebnahme einer biologischen Kläranlage beachtet werden:

- Untersuchung des Impfschlammes auf Absetzverhalten (Blähschlamm) und Aktivität (Schlammatmung).
- 0,5 % der Zielschlammmenge im Belebtschlammreaktor sind als Impfschlammmenge ausreichend.
- Kontinuierliche und hohe Nährstoffversorgung (Harnstoff/Phosphat) sind die Voraussetzung für das Wachstum eines gut absetzbaren Belebtschlammes.
- Eine hohe aber möglichst wenig schwankende Schlammbelastung führt zu einem raschen Schlammzuwachs und bietet günstigere Wachstumsbedingungen für die Bakterienkultur mit kompakter Flockenbildung.
- Bereits während des Schlammzuwachses sollte mit dem Schlammabzug begonnen werden. Zu beachten ist dabei die Einhaltung eines möglichst konstanten Schlammalters.
- Bei einer Belebtschlammkonzentration zwischen 2 und 3,5 g/l neigt die Abwasser-Schlamm suspension zu sehr starker Schaumbildung. Eine gezielte Oberflächenentschäumung (maximale Dosiermenge 5 ppm, bezogen auf die Zulaufmenge) gemeinsam mit der Limitierung der Sauerstoffzufuhr auf 1,5 mg/l Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken verhinderten das Überschaumen des Beckeninhaltes.
- Die spezifische Überschussschlamm Bildung (ÜS/TS-R) in Abhängigkeit der CSB-Schlammabbauleistung wird in Abbildung 6 gezeigt. Sie entspricht weitgehend unseren Erfahrungen aus Labor- und Pilotversuchen.

3.2. Vollbetrieb

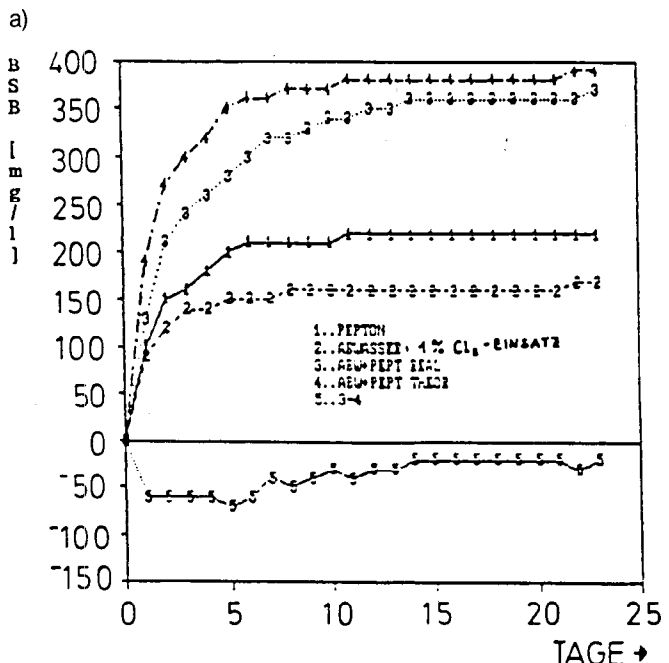
3.2.1. Betriebsergebnisse in Form von Massenbilanzen

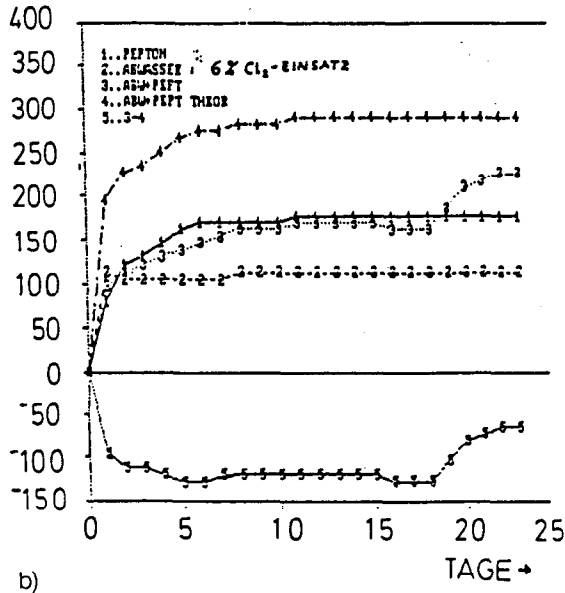
3.2.1.1. Gelöste Abwasserinhaltsstoffe

Nach der von uns gewählten Definition gelten diejenigen organischen Abwasserinhaltsstoffe als gelöst, die im Filtrat einer rotbandfiltrierten Abwasserprobe (Porenweite 3 µ) enthalten sind. Die Summenparameter CSB, BSB₅ und TOC charakterisieren die heterogenen oxidierbaren (organischen) Stoffgemische im Abwasser vor und nach biologischer Reinigung.

Bestimmend für das Abbauverhalten des Mischabwassers ist einerseits die Konzentration refraktärer Ligninverbindungen und andererseits die Konzentration chlororganischer Verbindungen.

Beide Stoffklassen sind nicht oder nur kaum bakteriell abbaubar. Im Gegensatz zu den nicht chlorierten Ligninverbindungen („Erfassungsverlust“) hemmen die im Abwasser der Chlorbleiche enthaltenen Organochlorverbindungen die mikrobielle Umsetzung gut abbaubarer Substrate (Abb. 7); B ö t t g e r et al⁴.





b)

Abb. 7: Hemmung der mikrobiellen Umsetzung gut abbaubarer Substrate durch Organochlorverbindungen

So ist der CSB- und TOC-Abbau der „AOX-reichen“ Mischabwässer der Produktionsperiode mit partieller Papierzellstoffherstellung (FPZ-Abwasser) mit 75,4 bzw. 74 % niedriger als der des „AOX-armen“ Mischabwassers einer ausschließlichen Kunstfasierzellstoffproduktion (BKZ-Abwasser) mit 82,7 bzw. 81,5 % bei unverändertem BSB₅-Abbau (Abb. 8 - 11).

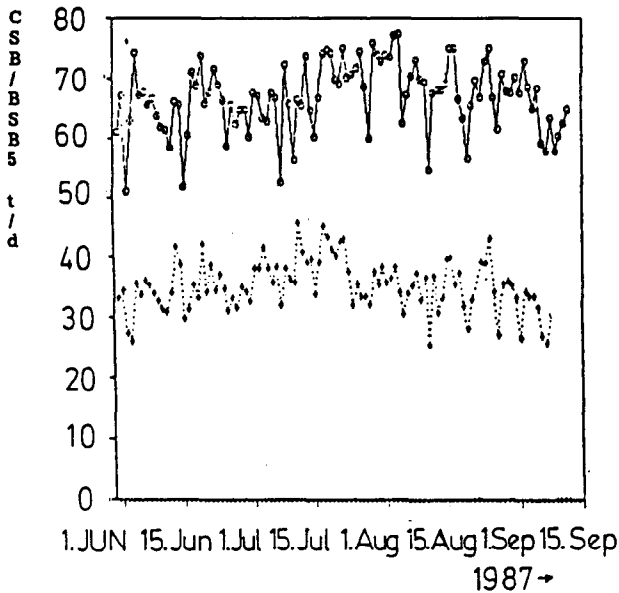


Abb. 8: Verlauf der CSB und BSB₅-Tagesmittelwerte: ARA-Zulauf

Die Tabelle 10 enthält die zusammenfassende Auswertung der Tagesmittelwerte einer dreieinhalbmonatigen Untersuchungsperiode.

Betrachtet man die Abwasserkonzentration, so sind beim FPZ-Abwasser von 1675 mg/l CSB, 1270 mg/l CSB abbaubar, beim BKZ-Abwasser von 2165 mg/l CSB, 1790 mg/l CSB abbaubar, wie es in Tabelle 11 zusammengefaßt ist.

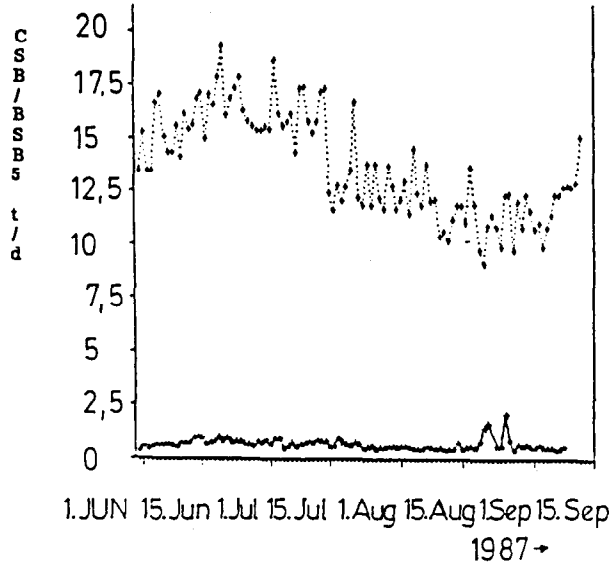


Abb. 9: Verlauf der CSB- und BSB₅-Tagesmittelwerte: Kläranlagen-ablauf

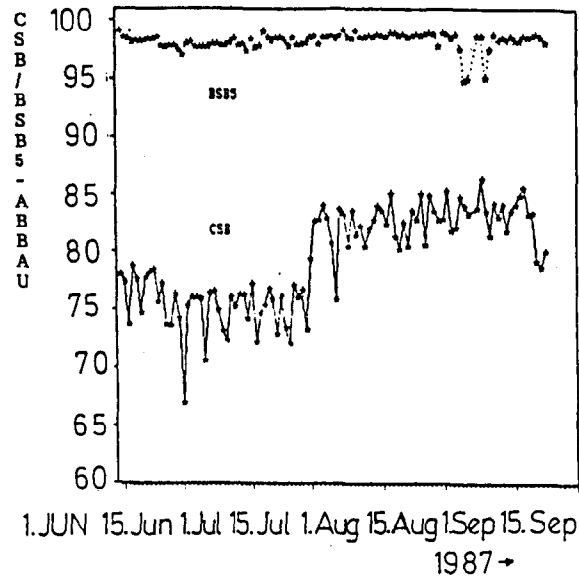


Abb. 10: Verlauf der CSB- und BSB₅-Abbauraten (Prozent)

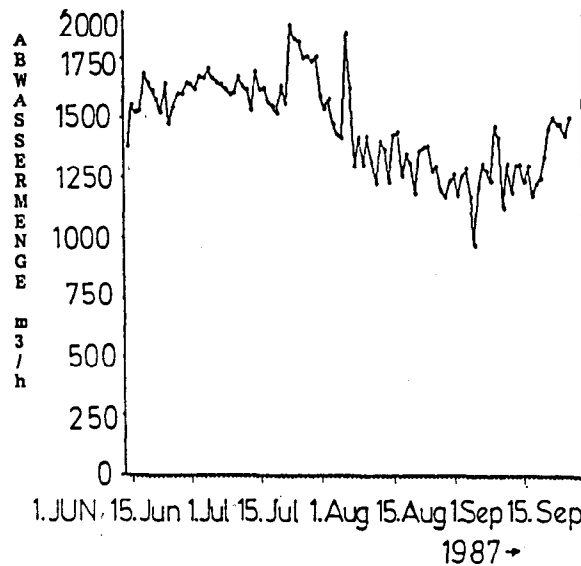


Abb. 11: Verlauf der Abwassermenge: ARA-Zulauf (Angabe als TMW)

Tabelle 10: Tagesmittelwerte einer 3 1/2 Mon. Untersuchungsperiode

Parameter	Periode	GESAMTZEITRAUM		FPZ-PERIODE		BKZ-PERIODE	
		Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Abwassermenge m ³ /h		1466±190		1625±98		1328±144	
CSB-Fracht t/d		66,7±5,7	13,7±2,4	64,5±5,3	15,8±1,5	69,1±5,1	11,9±1,3
TOC-Fracht t/d		22,2±1,8	4,9±0,9	21,5±1,6	5,6±0,5	23,1±1,7	4,3±0,5
BSB ₅ -Fracht t/d		35,1±4,3	0,6±0,3	34,9±4,2	0,7±0,2	35,3±4,4	0,6±0,3
CSB-Abbau %		79,3±4,2		75,4±2,4		82,7±1,9	
TOC-Abbau %		78,0±1,3		74,0±0,8		81,5±0,7	
BSB ₅ -Abbau %		98,2±0,07		98,0±0,04		98,3±0,08	

Tabelle 11: Gelöste abbaubare, gelöste nicht abbaubare Abwasserfraktion (S_s, S₁)

	FPZ-Abwasser	BKZ-Abwasser
S _s +X _s (mg/l)	1270	1790
S ₁ (mg/l)	405	375

Analysenergebnisse von ARA-Ablaufproben der in Tabelle 6 angegebenen Einzelverbindungen ergeben keine nachweisbaren Konzentrationen an Furfural, Furfurylalkohol, Essigsäure, Methanol, Äthanol, Acetol und Xylose. Auch die Konzentration an Klasonlignin ist in Proben des Kläranlagenablaufs im Mittel mit 70 ppm deutlich niedriger als in den Zulaufproben.

Neben kohlenstoffhaltigen, organischen Verbindungen erfaßt die CSB-Bilanz auch oxidierbare anorganische Stoffe, wie etwa Sulfid. Die Bisulfitkonzentration des FPZ-Abwassers wurde eingeschulfit. Im Mittel beträgt sie 5,4 % des Gesamt-CSBs oder 7,30 % des abbaubaren CSBs.

3.2.1.2. Ungelöste Abwasserinhaltsstoffe

Die Rohabwässer sind stark sedimentbelastet. Hochkonzentrierte Teilabwasserströme sowohl der Zellstoff- als auch der Papiererzeugung werden deshalb unmittelbar an der Anfallstelle mit Hilfe mechanisch arbeitender Abscheidevorrichtungen (Trennvibrator) mit einem durchschnittlichen Wirkungsgrad zwischen 85 und 90 % gereinigt. Die Produktionsabwässer gelangen nun zusammen mit dem Filtrat der Schlammpresse, dem Dekantat der Eindicker und den häuslichen Abwässern (3000 E.G.W.) ohne weitere Behandlung direkt in die Belebungsbecken.

Während die Produktionsabwässer eine relativ konstante Konzentration an ungelösten Stoffen aufweisen, sind Filtrat und Dekantat sehr stark unterschiedlich feststoffbelastet (siehe Tab. 12 u. Abb. 12).

Ein unterschiedliches Bild zeigt die Betrachtung der Feststoffverluste im Ablauf der Kläranlage. Bis Mitte August waren die Verluste ungelöster Stoffe vernachlässigbar gering (< 10 - 20 mg/l). Die dramatische Verschlechterung des Schlammabsetzverhaltens in den ersten Augusttagen führte periodisch wiederkehrend zu hohen Schlammverlusten (Abb. 12).

Die Überschußschlammernahme ist ebenso hohen Schwankungen unterworfen. Diese Labilität im Schlammhaushalt liegt einerseits in technischen Mängeln des Fördersystems (Rücklaufschlammes (siehe Abschnitt 3.2.2.) und andererseits in (derzeit noch) unberechenbaren Schwankungen des Schlammindex begründet, die in der Folge zu Veränderungen der Belebtschlammkonzentration führen.

Der Anteil organischer Sedimente (Glühverlust) im Abwasserzulauf beträgt 55 %, der des Kläranlagenablaufs und des Belebtschlammes 73 %. Diese Werte sind trotz der hohen Streuung der absoluten Feststoffmengen außerordentlich konstant.

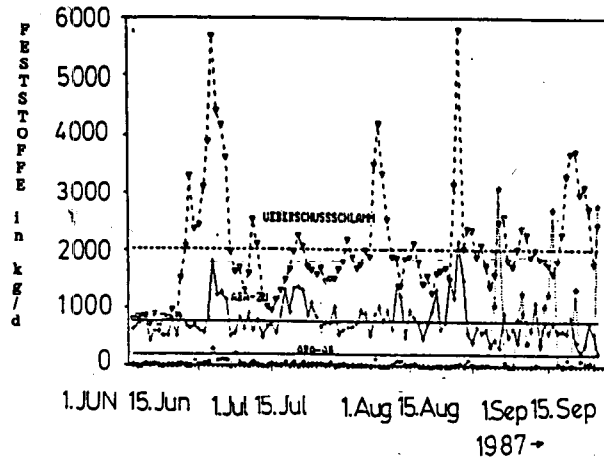


Abb. 12: Verlauf der Feststofffrachten: ARA-ZU/Zuwachs/ARA-AB

In Tabelle 12 sind die Bilanzwerte (Mittelwerte) der Feststofffrachten zusammengefaßt.

Tabelle 12: Bilanzwerte der Feststofffrachten

	Fracht Kg/d	Anteil Glühverlust %
Sedimente im Zulauf (X _i)	7629 ± 3252	55
Sedimente im Ablauf (X _e)	1846 ± 5309	73
Überschußschlammmenge (ÜS)	20286 ± 9640	73
Änderung der mittleren tgl. Schlammmenge in den Belebungsbecken (ΔTS _R)	- 508	73

Da der Überschußschlamm auch inerte Feststoffe enthält, muß dieser Anteil bei der Berechnung des Bioschlammzuwachses berücksichtigt werden.

Es gilt daher (Gleichung 4):

$$(4) \quad X_H = \text{ÜS} + \Delta TS_R + X_e - X_i$$

a) o. TS + a. TS X_H = 13 995 Kg/d

b) o. TS X_H = 11 590 Kg/d

- ÜS — Überschußschlammmenge
- X_e — Sedimente im Ablauf
- X_i — Sedimente im Zulauf
- Δ TS_R — Änderung der mittleren, täglichen Schlammmenge in den Belebungsbecken

Für die CSB-Bilanz der Feststoffe wurden folgende spezifische Werte herangezogen:

$$\begin{aligned} \text{ÜS, } X_e &: 950 \text{ mg CSB/g atro} & X_{H, \text{CSB}} &= 19\,271 + 1754 - 5111 - 483 \\ X_i &: 670 \text{ mg CSB/g atro} & X_{H, \text{CSB}} &= 15\,431 \text{ Kg CSB/d} \end{aligned}$$

Das Verhältnis $\frac{X_{H, \text{CSB}}}{X_H}$ beträgt 1,33. Berücksichtigt man die allgemein angewandte Biomassesummenformel C₅H₇NO₂P_{0,16} (5) so erhält man ein $\frac{X_{H, \text{CSB}}}{X_H}$ - Verhältnis von 1,56 (keine P- und N-Oxid).

Eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz wäre die Annahme einer Mitfällung und/oder Adsorption von gelösten, oxidierbaren Abwasserinhaltsstoffen (etwa höhermolekulare polare Verbindungen).

Aus den Schlammbilanzen errechnet man eine spezifische Überschussschlammproduktion von 0,29 kg CSB-ÜS/kg abgebautem CSB und einem spezifischen Gesamtschlammanfall (US + ΔTS_R + X_e = 21624 kg/d) von 0,41 kg TS/kg abgebautem CSB.

3.2.1.3. Sauerstoffbilanz

In beiden Belebungsbecken wird die Sauerstoffkonzentration der Abluft kontinuierlich gemessen. In Kombination mit der ebenfalls registrierten Luftmenge läßt sich der Sauerstoffverbrauch aktuell berechnen (Abb. 13). In der Tabelle 13 sind die spezifischen Sauerstoffverbrauchswerte als Mittelwerte zusammengefaßt.

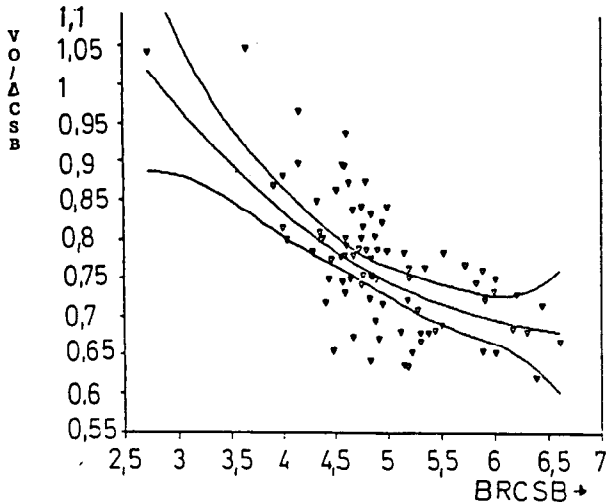


Abb. 13: Abhängigkeit des spez. O₂-Verbrauches von der Raumbelastung

Tabelle 13: Spezifische Sauerstoffverbrauchswerte (Mittelwerte)

	OV / ΔCSB	OV / CSB	OV / BSB ₅	OV / ΔBSB ₅
Mittelwert	0,75	0,59	1,14	1,16
Standardabw.	0,077	0,047	0,12	0,12

Der Sauerstoffverbrauch ist in den beiden Belebungsbecken aufgrund der unterschiedlichen Belastung verschieden hoch (Abb. 14).

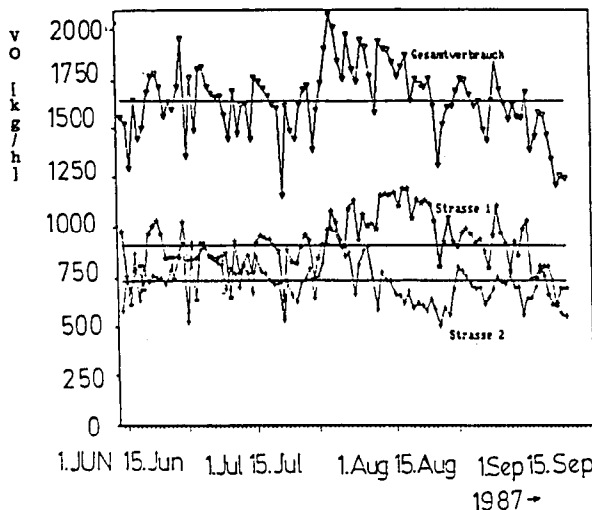


Abb. 14: Verlauf des Sauerstoffverbrauches in Belebungs-1 und Belebungs-2

Die Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs von den Summenparametern CSB, ΔCSB₅ und ΔBSB₅ wurde untersucht.

Als überraschendes Ergebnis zeigte sich, daß von allen Parametern die CSB-Fracht des ARA-Zulaufs am besten mit dem Sauerstoffverbrauch korreliert. Damit ist die Gleichmäßigkeit der Abwasserzusammensetzung, insbesondere was das Verhältnis der gut abbaubaren zu den refraktären Inhaltsstoffen betrifft, dokumentiert.

$$\begin{aligned} \text{OV} &= 0,68 \cdot \text{CSB} + 253 \text{ (kg/h)} & r &= 0,68 \\ \text{OV} &= 0,41 \cdot \Delta \text{CSB} + 748 \text{ (kg/h)} & r &= 0,62 \\ \text{OV} &= 0,57 \cdot \text{BSB}_5 + 818 \text{ (kg/h)} & r &= 0,58 \end{aligned}$$

Der spezifische Sauerstoffverbrauch ist abhängig von Temperatur und Schlammbelastung. Da die Temperatur zwar sehr hoch, aber konstant ist, wurde lediglich die Abhängigkeit von der Schlammbelastung untersucht. Wie aus den Abbildungen 13, 14 und 15 zu erkennen ist, nimmt der spezifische O₂-Verbrauch (kg O₂/Δ kg CSB) von 0,9 bei B_{TS} 0,4 auf 0,65 bei B_{TS} um 1,0 ab. Gemäß der CSB-Bilanz erhöht sich dabei gleichzeitig die spezifische Überschussschlammproduktion.

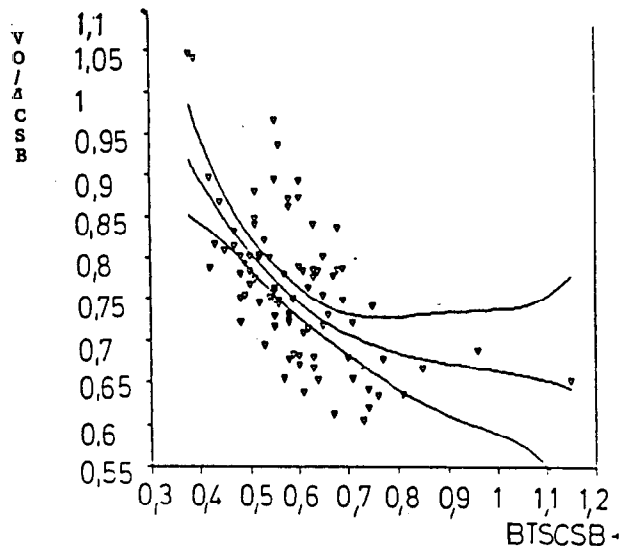


Abb. 15: Abhängigkeit des spez. Sauerstoffverbrauches von der Schlammbelastung

3.2.1.4. Nährmittelbilanz

Harnstoff wird dem Abwasser als Stickstoffquelle, Apatit als Phosphorquelle zudosiert.

Die Einsatz- und Verbrauchsbilanz der Nährstoffe ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Stickstoff- und Phosphormengen, die mit dem Überschussschlamm zur Entsorgung gelangen (Tab. 14).

Tabelle 14: Nährmittelbilanz (Mittelwerte aus 90 TMW)

	Kg N/d	Kg P/d
Chemikalieneinsatz	1170	431
ARA-Zulauf (exp)	1406	420
ARA-Ablauf (exp)	320	85
ARA-Zulauf - ARA-Ablauf	1086	335
Überschussschlamm	1094	330

Entscheidend für die Schlammabsetzeigenschaften ist das C:N:P-Verhältnis⁶.

Obwohl das mittlere C:N:P-Verhältnis mit 21,5 : 3,3 : 1 nach W a g n e r⁶ die Schlammabsetzeigenschaften relativ günstig beeinflussen sollte, können wir bisher keine direkten Auswirkungen dieser Kenngröße auf den Schlammindex erkennen.

Nachdem ab Mitte August der Schlammindex drastisch angestiegen war, wechselten wir von wasserlöslichem Phosphat auf wasserunlösliche Phosphatmodifikationen und erhöhten gleichzeitig die Dosiermenge. Selbst bei P/N-Werten zwischen 35 und 40 % blieb die schlechte Absetzbarkeit des Schlammes weitgehend erhalten (siehe Kapitel 3.2.2.).

Berechnet man auf Basis der Stickstoffanalysen (54 g/kg atro) des Schlammes die spezifische Bioschlammproduktion gemäß der Summenformel C₅H₇NO₂P_{0,16} so erhält man 0,186 kg/kg abgebautes CSB oder 0,29 kg CSB-ÜS/kg abgebautes CSB (f_{CSB/TS} = 1,56).

$$(5) \text{ Biouberschußschlammproduktion} = \frac{(\dot{U}S + \Delta TS_R + X_e) \cdot N\text{-Gehalt, exp.}}{N\text{-Gehalt, theoret.}}$$

3.2.1.5. AOX-Bilanz

Die bei der Bleiche mit Chlor und Hypochlorit entstehenden Organochlorverbindungen werden mit Hilfe des Summenparameters „AOX“ charakterisiert. Die Bilanzierung der AOX-Analysendaten im Zu- und Ablauf der Kläranlage läßt eine 30%ige Eliminierung bei FPZ-Abwasser und eine 60%ige Eliminierung bei BKZ-Abwasser erkennen. (Tab. 15).

Tabelle 15: AOX-Konzentration im Abwasser vor und nach biologischer Reinigung

AOX (mg/l)	FPZ-Abwasser	BKZ-Abwasser
Vor ARA	12,68	2,89
Nach ARA	8,85	1,16
Eliminiert	3,83	1,73

Als AOX-Eliminationsmechanismen kommen in Frage:

- a) Sorption am Belebtschlamm,
- b) Strippung in die Gasphase.

Ein biochemischer Abbau unter aeroben Bedingungen als dritter Eliminationsmechanismus ist eher von untergeordneter Bedeutung⁷.

Der Anteil an Organochlorverbindungen, der durch Sorption am Belebtschlamm aus der gelösten Phase eliminiert wird, beträgt gemäß Gleichung (6) für FPZ-Abwasser 74 % und für BKZ-Abwasser 51 %.

$$(6) E_{sorp, AOX} = \frac{C_{s, AOX} \cdot \dot{U}S}{(C_{o, AOX} - C_{e, AOX})} \times 100 (\%)$$

E_{sorp, AOX} = Anteil von AOX, der am Schlamm absorbiert wurde
 C_{s, AOX} = Konzentration von AOX im Schlamm (µg/g)
 C_{s, AOX}(FPZ) : 5900 µg/g C_{o, AOX} : AOX-Zulaufkonzentration
 C_{s, AOX}(BKZ) : 1330 µg/g C_{e, AOX} : AOX-Ablaufkonzentration
 FPZ : ÜS = 0,48 g/l Abwasser
 BKZ : ÜS = 0,66 g/l Abwasser

Diese Ergebnisse bestätigen somit indirekt, daß Hypochlorit die Bildung eines hohen Anteils niedermolekularer, flüchtiger Organochlorverbindungen bewirkt (Haloformreaktion).

3.2.1.6. Reaktionsbilanz des aeroben biochemischen Abbaus auf der Basis von Summenformeln

FPZ - Abwasser einer Produktionsperiode vor und nach biologischer Behandlung wurde als Tagesmischprobe gesammelt und rotbandfiltriert, ehe folgende Analysen durchgeführt wurden:

- C-, H-, N-, O-Analysen vom Abdampfrückstand (ATS),
- CSB-, TOC-, SO₂-, OTS-Analysen vom Abdampfückstand und Kondensat (flüchtige Fraktion).

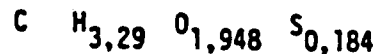
Berechnung einer einfachen Summenformel am Beispiel: C_nH_xO_y

$$x = \frac{CSB + OTS - 3,67 \cdot TOC}{y} \quad y = \frac{CSB - 37n - 8x}{16} \quad n = \frac{TOC}{12}$$

ARA - ZULAUF:

ATS	C _{0,856}	H _{2,735}	O _{1,439}
FLÜCHTIG	C _{0,144}	H _{0,559}	O _{0,144}
GESAMTPROBE	C	H 3,29	O 1,58

Bei der Schwefelanalyse wurde nun der Schwefel mit der Oxidationsstufe IV berücksichtigt: 0,184 mol SO₂ pro mol organischer Kohlenstoff wurden befundet. Damit ergibt sich folgende Summenformel:



Der N-Gehalt im ARA-Zu- und Ablauf war vernachlässigbar gering.

ARA - ABLAUF:

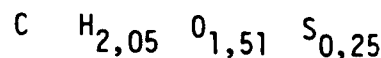
ATS	C _{0,815}	H _{3,32}	O _{1,606}
FLÜCHTIG	C _{0,185}	H _{0,646}	O _{0,185}
GESAMTPROBE	C	H 3,97	O 1,79

In der ARA-Ablaufprobe konnte erwartungsgemäß kein S (IV) nachgewiesen werden.

ARA-Abbau:

Von den 45,8 mmol organischen Kohlenstoffverbindungen pro Liter unbehandeltem Abwasser verbleiben 11,8 mmol im Ablauf in der Kläranlage; 32 mmol organische Kohlenstoffverbindungen pro Liter Abwasser werden veratmet bzw. zu Biomasse umgewandelt. Dies entspricht einem Abbau von 74 %, bezogen auf den organischen Kohlenstoff.

Abgebaut werden demnach organische Verbindungen folgender Summenformel:



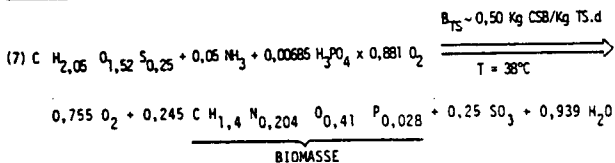
OTS	= 46,21 g/mol
CSB	= 36,24 g/mol
CSB/TOC	= 3,02

Reaktionsbilanz:

Die Reaktionspartner der Abwasserinhaltsstoffe im Belebtschlammreaktor (Sauerstoff, Stickstoff- u. Phosphorverbindungen) wurden während der genannten FPZ-Produktionsperiode exakt bilanziert:

Pro mol abgebauter organischer Kohlenstoffverbindung wurden 0,5 mol Stickstoff, 0,00685 mol Phosphor und 0,881 mol Sauerstoff verbraucht:

REAKTIONSGLEICHUNG:



Die „Biomasse“ ist quasi die Resultierende der Reaktionsbilanz. Sie ist selbst als einzige Reaktionskomponente nicht experimentell erfaßt, weil nicht erfaßbar.

Die bilanzierte „Biomasse“ $C_5H_7N_{1,02}O_{2,05}P_{0,14}$ entspricht überraschend genau der aus der Literatur bekannten „Biomassensummenformel“ $C_5H_7NO_2$ (McCarthy⁵) und $C_5H_9,7N_{1,2}O_{1,5}P_{0,1}S_{0,03}$ (Schlegel⁶). In der Tabelle 16 sind weitere Kenndaten der Reaktion zusammengefaßt:

Tabelle 16: Kenndaten der Reaktion

CSB-BILANZ	Edukte	Produkte
Organ. C-Verbindungen	36,24 g/mol	0
Nährstoffe	1,36 g/mol	0
Sauerstoff	- 28,19 g/mol	0
Biomasse	0	9,41 g/mol
Summe	9,41 g/mol	9,41 g/mol

Die Energiebilanz der Reaktionsgleichung:

$$\frac{\text{CSB-Biomasse}}{\Delta \text{CSB}} = 0,25 \quad \frac{O_2}{\Delta \text{CSB}} = 0,75$$

ermöglicht auch die Berechnung der Reaktionswärme und damit auch der Temperaturerhöhung, die die Reaktion begleitet. Es gilt folgende Energiebilanz (dargestellt als CSB-Äquivalent):

$$(8) \quad \alpha \Delta \text{CSB}_S - \beta \cdot \text{CSB} - O_2 = \gamma \cdot \text{CSB}_{BM}$$

$$\beta \cdot \text{CSB} - O_2 = \alpha \cdot \Delta \text{CSB}_S - \gamma \cdot \text{CSB}_{BM}$$

$$\alpha = 0,034 \text{ MOL/L}$$

$$\gamma = 0,00833 \text{ MOL/L}$$

$$\beta \cdot \text{CSB} - O_2 = 0,0299 \text{ MOL/L} \hat{=} 0,120 \text{ Val e}^\theta / l$$

Die Reaktionswärme pro Val e^θ, die bei der Oxidation von organischen Molekülen dem Sauerstoff abgegeben wird, beträgt 113 KJ (siehe auch 9).

Bei den durchschnittlich registrierten Konzentrationen des FPZ-Abwassers vor und nach biologischer Behandlung entsteht eine Reaktionswärme von 13,5 KJ oder 3,2 Kcal/l Abwasser, was einer theoretischen Temperaturerhöhung von etwa 3,2°C entsprechen würde.

Die experimentell ermittelte Temperaturerhöhung im Belebtschlammreaktor kommt mit 2,8°C dem theoretischen Wert sehr nahe (Tab. 17).

Tabelle 17: Experimentell ermittelte Temperaturerhöhung

T (°C)	Zeitraum 1.6.-15.7.87 (n=45)
ARA-Zulauf	34,0
Reaktor	36,8
ARA-Ablauf	34,9

3.2.2. Betriebserfahrung

Die vollbiologische Reinigung der Zellstoff- und Papierfabriksabwässer bei mittleren Raumbelastungen um 4 kg CSB/m³. d erfordert die Einhaltung eines minimalen Schlammalters von drei bis vier Tagen.

Nachdem wir mittlerweile wissen, daß unter den Bedingungen, konstante Temperatur in der Belebung und CSB-Schlammbelastungen kleiner als 0,8, der spezifische Überschußschlammanteil um 0,35 kg TS pro abgebautem kg CSB beträgt, ist das Kriterium für eine vollbiologische Reinigung in erster Linie die Belebtschlammkonzentration: Bei einer CSB-Raumbelastung von 4,0 beträgt die Mindestbelebtschlammkonzentration 5 g/l (o.TS > 70 %); bei der maximalen CSB-Raumbelastung von 5,5 knapp 7 g/l (= 5 g/l o.TS_R).

Um für alle Betriebssituationen eine maximale biologische Reinigung zu ermöglichen, ist es unser Bestreben, die Belebtschlammkonzentration zwischen 6,5 und 7,5 g/l zu halten.

Diese Bedingungen garantieren, daß die CSB-Schlammbelastung stets kleiner als 0,8 ist. Wie aus den nachfolgenden Abbildungen zu erkennen ist, besteht keine Abhängigkeit zwischen CSB/BSB₅-Abbau und der CSB-Schlammbelastung im Bereich zwischen 0,3 und 0,8. Erst bei Schlammbelastungen über 1,1 zeigt sich eine beginnende Abbauverminderung (Abb. 16 - 19).

Entscheidend für das gesicherte Halten der oben angeführten Belebtschlammkonzentrationen sind die Parameter Oberflächenbeschickung der Nachklärbecken und Schlammindex. Die höchste hydraulische Belastung von 1900 m³/h entspricht einer Oberflächenbeschickung von 0,45 m/h. Berücksichtigt man als oberen Wert eine Schlammvolumenbeschickung von 0,4 m³/m² · h, so dürfen bei den angenommenen Belebtschlammkonzentrationen Schlammindizes zwischen 130 und 170 ml/g nicht bzw. nicht wesentlich überschritten werden.

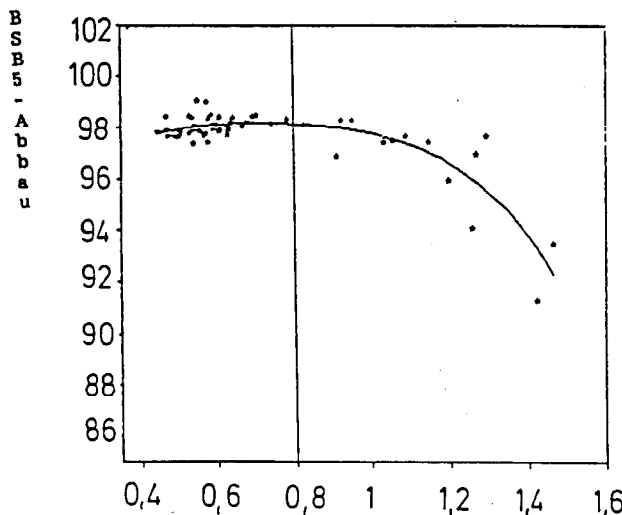


Abb. 16: BSB₅-Abbau in Abhängigkeit der CSB-Schlammbelastung (FPZ-Abwasser)

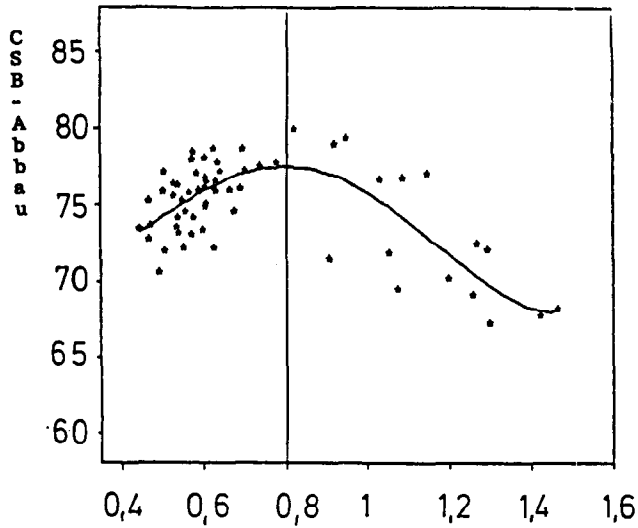


Abb. 17: CSB-Abbau in Abhängigkeit der Schlammbelastung (FPZ-Abwasser)

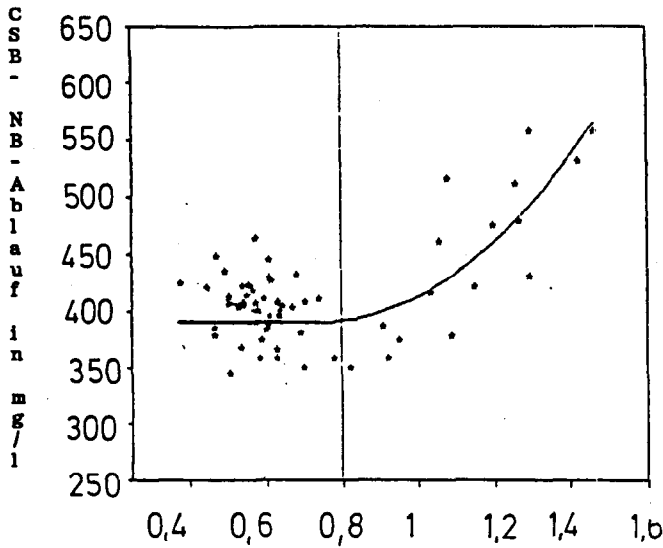


Abb. 18: CSB-Konzentration im ARA-Ablauf in Abhängigkeit von der BTS-CSB (FPZ-Abwasser)

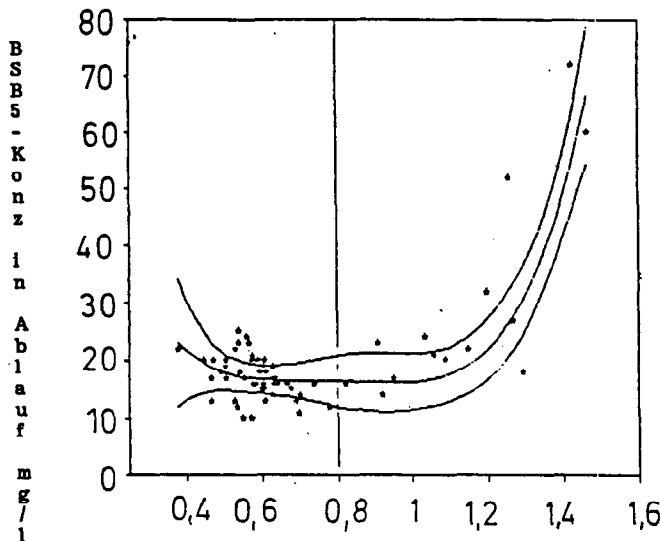


Abb. 19: BSB-Konzentration im ARA-Ablauf in Abhängigkeit von BTS-CSB (BKZ-Abwasser)

Nach der Aufnahme des Vollbetriebes nahm der Schlammindex in beiden Reaktoren sehr rasch ab und erzielte Werte zwischen 50 und 70 ml/g. Untner diesen Bedingungen war es selbstverständlich kein Problem, die angestrebte Belebtschlammkonzentration zu halten und auch zu überschreiten (Abb. 20 u. 21).

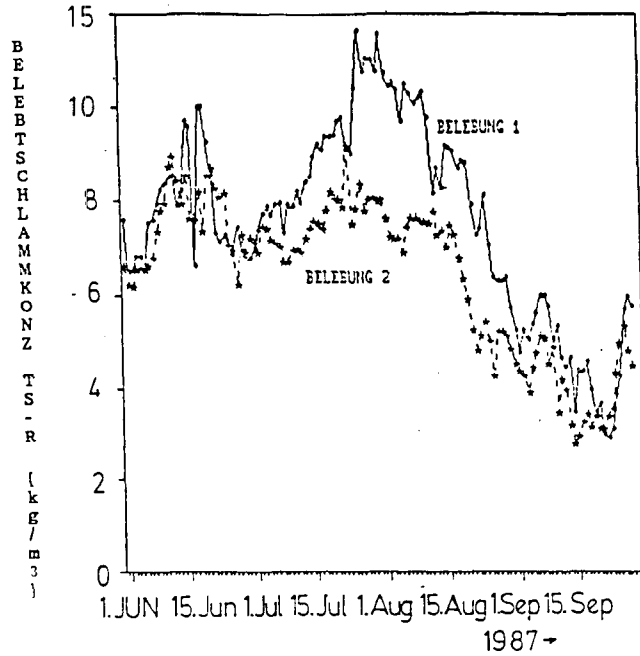


Abb. 20: Verlauf der Belebtschlammkonzentrationen

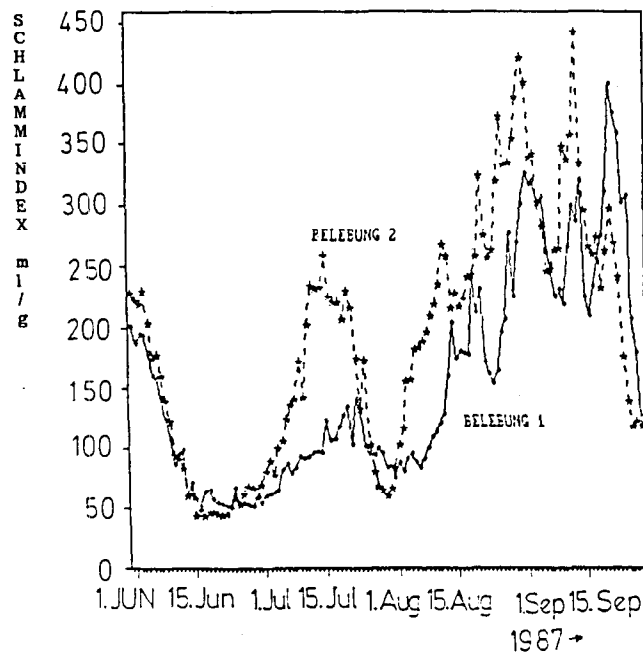


Abb. 21: Verlauf der Schlammindices seit dem Volltrieb der ARA

Nach etwa einem Monat verschlechterten sich die Absetzeigenschaften des Schlammes von Reaktor 2 bis zu einem maximalen Schlammindex von 250 ml/g. Die Belebtschlammkonzentration konnte wegen der niedrigen hydraulischen Belastung mühelos gehalten werden. Eine Woche später war der Schlammindex wieder unter Werten von 100 ml/g gesunken.

Im Rahmen eines Versuchsprogramms wollten wir klären, ob die weitere Erhöhung des Schlammalters auf etwa 10 Tage mit einer Zunahme des CSB-Abbauwirkungsgrades einhergeht. Der Weg, bei unveränderter Raumbelastung eine Erhöhung des Schlammalters zu bewirken, ist ausschließlich die Konzentrierung des Belebtschlammes in beiden Reaktoren. Dieser Weg schien angesichts der guten Schlammabsetzeigenschaften möglich zu sein.

Der TS-Gehalt wurde in beiden Reaktoren angehoben (Reaktor 1 bis 11,5 g/l und Reaktor 2 bis 10 g/l). Unter den nun herrschenden hohen hydraulischen Belastungen war das Rücklaufverhältnis mit 110 % begrenzt. Damit stiegen auch die TS-Werte der Rücklaufschlamm auf Werte bis über 20 g/l an. Dies führte schließlich zu einem Ausfall der Saugräumer und „Heber“ für den Rücklaufschlamm im Nachklärbecken. Der Schlamm setzte sich in der Folge am Boden des Nachklärbeckens ab und begann zu faulen. Zur Wiederinbetriebnahme dieser Schlammförderereinrichtung mußte nun der am Boden liegende hochkonzentrierte Schlamm durch gezieltes Einbringen von Rohwasser verdünnt werden. Erst drei Tage später war die Rücklaufschlammförderung wieder störungsfrei. Zur Unterstützung des störungsfreien Betriebes der Rücklaufschlammförderung wurden bis zu 30 % des Abwasseranfalles der Straße 2 in die Stufe 1 umgeleitet.

Die Nebeneffekte dieser Maßnahme waren nun ein Belebtschlammzuwachs im Reaktor 1 und die Zunahme der hydraulischen Belastung des Nachklärbeckens 1. Beide Effekte führten schließlich ebenfalls zum Ausfall der Saugräumer samt Heber des Nachklärbeckens der Straße 1.

Die Unterbrechung der Rücklaufschlammförderung und die damit verbundene partielle Anfaulung des Schlammes führten schließlich in beiden Belebtschlammssystemen (Reaktor 1, Reaktor 2) zu einem drastischen Anstieg der Schlammindizes (Abb. 22).

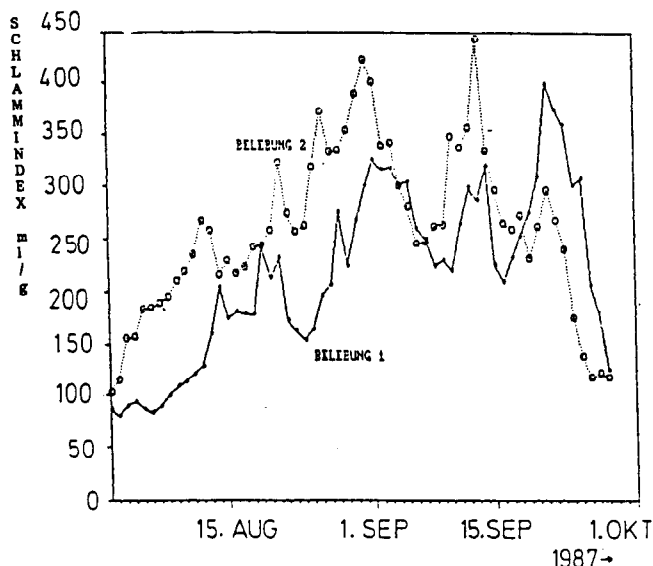


Abb. 22: Periode mit massivem Blähschlamm: Bekämpfungsstrategie (siehe Text)

Die nun massiv einsetzende Blähschlamm-Bildung erwies sich als extrem hartnäckig. Folgende Maßnahmen wurden zur Blähschlamm-Bekämpfung eingeleitet (siehe Abb. 22):

- Dosierung von 60 bis 80 ppm Eisen(II)sulfat in beiden Belebtschlammreaktoren vom 14. bis 25. August 1987. Der Schlammindex der beiden Belebtschlämme nimmt weiter zu. Der Glühverlust der Schlämme bleibt unverändert.

- Das Mittelbauwerk der Belebung 2 wird zwischen 26. und 27. August 1987 mit Hilfe von Provisorien als Hochlaststufe mit CSB-Raumbelastungen bis 30 kg/m³ · d betrieben. Aus technischen Gründen konnte diese Betriebsfahrweise jedoch nicht länger aufrecht erhalten werden. Der Schlammindex steigt weiter an, im Reaktor 1 bis 280 ml/g, im Reaktor 2 bis 400 ml/g, und in der Folge steigt auch der Schlamm Spiegel in den beiden Nachklärbecken an. Selbst bei maximaler Überschußschlamm-Entnahme und maximaler Rücklaufschlammförderung konnte ein Abfließen des Schlammes über den Ablauf der Nachklärbecken nicht verhindert werden.

- Am 3. September 1987 wurde das gesamte Abwasser zunächst 10 Stunden lang vollständig in das Belebungsbecken 2 eingeleitet. Daher stellte sich eine CSB-Raumbelastung von 8,7 und eine CSB-Schlammbelastung von 1,7 ein. Reaktor 1 wurde inzwischen als Schlammstabilisierungsbecken betrieben. Innerhalb eines Tages wurde die Abwasserzufuhr sukzessive auf das übliche Maß eingestellt (50 % Reaktor 1, 50 % Reaktor 2). Der Schlammindex des Belebtschlammes von Reaktor 2 nahm von 350 auf 250 ml/g ab.

- Einen Tag später wurde der Rücklaufschlamm der Straße 1 mit Chlorbleichlaugung behandelt. Als Dosiermenge wurde 3 g Hypochlorit-Chlor pro kg atro TS-Rücklaufschlamm eingestellt. Die Folge dieser Behandlung war ein Absinken des Schlammindex von 300 auf 220 ml/g.

- Der Schlammindex blieb nun etwa 3 bis 4 Tage konstant, ehe er abermals bis zu Höchstwerten von 450 ml/g anstieg. Diese dramatische Verschlechterung der Absetzeigenschaften führte wieder zu Schlammverlusten über den Ablauf der Nachklärbecken. Zur Blähschlamm-Bekämpfung wurde neben einer weiteren, diesmal länger andauernden Hypochloritdosierung (bis zu 8 g Hypochlorit-Chlor/kg TS atro) Eisen(II)sulfat in Dosen bis zu 300 ppm eingesetzt. Beide Belebtschlämme reagierten mit einer geringfügigen Verbesserung ihrer Absetzeigenschaften (I_{SV} von 300 bis 450 auf 270 bis 220).

Das hohe Schlammvolumen des Überschußschlammes in den Eindickern (und damit verbunden die verschlechterte Entwässerbarkeit) führte wiederholt zu massiven Überläufen der Eindicker. Der bereits angefaulte Schlamm wurde demnach wieder in das Belebtschlamm-System zurückgeführt.

Der nochmalige Anstieg des Schlammindex auf nahe 400 ml/g wurde lange Zeit durch nicht entdeckte Schlammüberläufe der Eindicker verursacht.

Nachdem bislang sämtliche Bemühungen zur Blähschlamm-Bekämpfung letztlich erfolglos blieben, setzten wir nun Calciumcarbonat in hoher Dosierung (1,1 bis 1,5 g/m³ Abwasser) als Schlammadsorbens ein.

Innerhalb von zwei Tagen sank der Schlammindex der Belebung 2 von 250 auf unter 130 ml/g, mit zwei Tagen Verspätung folgte der Belebtschlamm des Reaktors 1 (von 350 auf 120 ml/g).

Während der dreitägigen Behandlung erhöhte sich der anorganische Anteil im Belebtschlamm von 27 auf nahezu 50 %. Die seit Anfang des Monats erfolgte Dosierung von schwerlöslichen Phosphaten und die bereits erwähnte hohe Eisensulfatdosierung unterstützten die fortschreitende Erhöhung des mineralischen Anteils des Schlammes. Der Gehalt an organischem Stickstoff sank nun auf 40 % seines ursprünglichen Wertes (von 55 g/kg auf 23 g/kg). Das Schlammabsetzverhalten ist zwar durch den hohen Aschegehalt des Schlammes gut, dennoch zeigt das mikroskopische Bild nach wie vor eine hohe Fädiungsstufe.

Wie von Matschè und Kroiß¹¹ festgestellt wurde, handelt es sich vorwiegend um die Species *Nostocoidalmicola*. Es gilt nun abzuwarten, ob die zuletzt beschriebene Maßnahme erfolgreich bei der Bekämpfung der fadenförmigen Mikroorganismen sein wird.

3.2.3. Betriebskostenanalyse

Die reinen Betriebskosten werden durch Chemikalien, Stromverbrauch und Personal verursacht. Die mittleren spezifischen Chemikalienverbräuche und der spezifische Energieaufwand sind in den Tabellen 18 und die spezifischen Kosten und die relative Kostenaufteilung in der Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 18: Betriebsmittelverbräuche

Stickstoff	Kg/	Kg CSB	22
Phosphor	Kg/	Kg CSB	8
Kalk	g/m ³		130
Entschäumer	ppm		2
Flockungsmittel	Kg/t atro TS		2
Alaun	Kg/t atro TS		40 - 60
Strom	KWh/Δ	Kg CSB	0,50

Tabelle 19: Betriebskosten

	AS/Kg CSB	%
Chemikalien	0,60	38
Energie	0,52	32
Personal	0,48	30
Summe	1,60	100

Die drei kostenverursachenden Posten: Chemikalien, Energie und Personalaufwand sind in ihrem Aufwand gleichrangig, tendenziell ist eine Zunahme der Chemikalienkosten und eine Einsparung an Energiekosten zu erwarten.

4. Zusammenfassung

Nach sechsmonatigem Betrieb der biologischen Kläranlage können unsere Erfahrungen folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Beim Anfahren der Biologie (insbesondere bei TS-R-Werten zwischen 2 und 3 kg/m³) ist durch die geeignete Wahl eines Entschäumers und durch eine dem jeweiligen Sauerstoffverbrauch angepaßte Belüftungsrate (O₂ 1 ± 2 mg/l dafür zu sorgen, daß die Schaumbildung beherrscht werden kann.
2. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur ist die spezifische Überschussschlammproduktion niedrig. Es ist daher möglich, trotz vergleichsweise hoher Raumbelastung auch ein relativ hohes Schlammalter sicherzustellen.

Wie wir wissen, genügt ein mittleres Schlammalter von wenigstens drei Tagen, um eine vollbiologische Reinigung (BSB - Ablaufkonzentration < 15 mg/l) zu erreichen. Der CSB-, TOC- und BSB₅-Abbau ist von der CSB-Schlammbelastung im Bereich zwischen 0,3 und 0,8 kg/kg TS-R unabhängig.

3. Die in der Zellstoffbleiche entstehenden Organochlorverbindungen werden zu 30 % (FPZ-Abwasser) bis 60 % (BKZ-Abwasser) aus dem Abwasser eliminiert. Der bedeutendste Eliminationsmechanismus ist die Sorption am Belebtschlamm.
4. Die Belastungsschwankungsbreite beträgt zwischen Raumbelastung 3 und 5,5 kg CSB/m³ · d. Zur Sicherstellung eines vollbiologischen Abbaus ist eine Belebtschlammkonzentration von wenigstens 5 bis 7 g/l, entsprechend einer organischen Stickstoffkonzentration von 250 bis 390 g/l, erforderlich. Diese relativ hohe Belebtschlammkonzentration kann nur gehalten werden, wenn der Schlammindex unter 200 ml/g bleibt (Schlammvolumenbeschickung der Nachklärbecken sollte 450 bis 500 l/m² · h nicht überschreiten) - siehe Abbildungen 23 und 24.

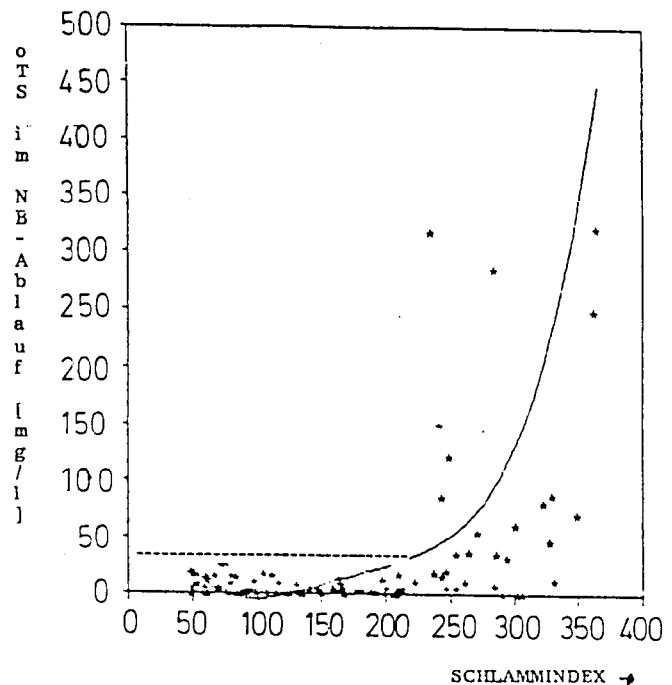


Abb. 23: Ablaufsedimente in Abhängigkeit vom Schlammindex

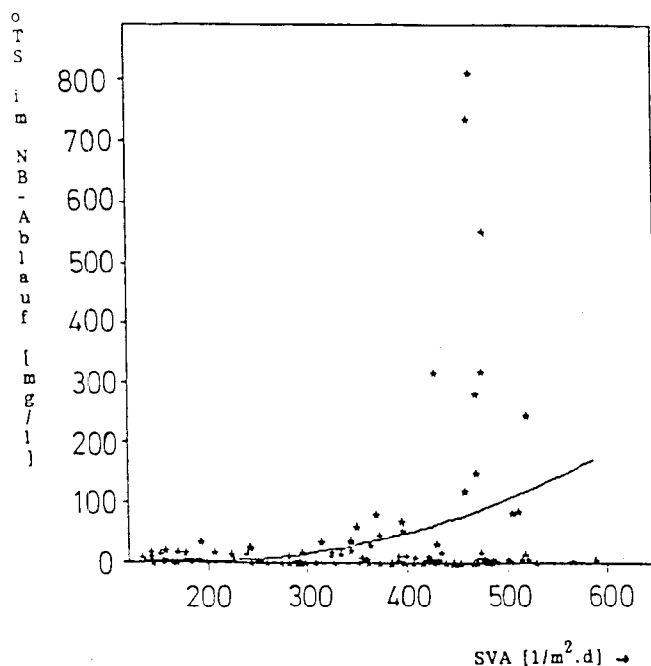


Abb. 24: Sedimente im NB-Ablauf in Abhängigkeit von der Schlammvolumenbeschickung

5. Nach zweieinhalbmonatigem Vollbetrieb der Anlage bildete sich massiver Blähschlamm mit Schlammindizes bis zu 400 ml/g aus. Eine der wahrscheinlichsten Ursachen für das Auftreten fadenförmiger Mikroorganismen dürfte das lokale Anfaulen des Schlammes im Bereich der Nachklärung sein.
6. Die Bekämpfung des Blähschlammes erwies sich als äußerst schwierig und bisher wenig erfolgreich. Keinen sichtbaren Erfolg brachte die hochkonzentrierte Dosierung von Eisensalzen und schlechtlöslichen Phosphorverbindungen. Selbst die Zugabe von Hypochlorit in einer Konzentration zwischen 3 und 8 g OCl⁰-Cl/kg atro Schlamm brachte nur eine vorübergehende Verbesserung des Absetzverhaltens bei gleichzeitig verminderter Schlammaktivität. Als Notmaßnahme wurde schließlich die Dosierung von gemahlenem Kalkstein gewählt (1,1 bis 1,5 g/m³ Abwasser). Die adsorptiven und „beschwerenden“ Eigenschaften von CaCO₃ bewirkten eine ausreichende Verbesserung des Absetzverhaltens (Schlammindex kleiner 110 ml/g). Die Nachteile dieser Behandlung sind eine wesentliche Verschlechterung der Atmungsaktivität durch Halbierung der Konzentration an aktiver Biomasse (N-Gehalt von 5,5 % auf 2,5 % abgesunken) und die erhöhte Gefahr von Kalkablagerungen in allen Systemen.
7. Als zukünftige Strategie zur Vermeidung und Bekämpfung von Blähschlamm wird versucht werden, durch Zerteilung der biologischen Stufen in einer extremen Hochlaststufe ($B_R > 110 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$) und einer Niederlaststufe ($B_R < 1,8 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$) verbesserte Wachstumsbedingungen für gut absetzbare Bioschlämme zu erzielen.

Literatur

- 1) Christmann, W., Erzmann, M., Irmer, H.: Abwassersituation der Zellstoffindustrie; WaBoLu 2/1985
- 2) Gujer, W.; Habitationsschrift 1985
- 3) Hopwood, A., Daaning, A.; J. Proc. Inst. Sew. Purif. (1965)
- 4) Böttger, J., Pätzold, R., Krause, Th.; Das Papier **40**, H. 10, V 25 (1986)
- 5) McCarthy, P.L.: Stoichiometry of Biological Reactions; 1. Int. Conf.: Toward a Unified Concept of Biological Treatment Design, Atlanta, GA, 1972
- 6) Wagner, F.: Ursachen, Verhinderung und Bekämpfung der Blähschlammbildung in Belebungsanlagen; Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 76
- 7) Leuberger, Ch., Conay, R.; Chimia **37**, 9, S. 345 (1933)
- 8) Schlegel, S.: Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft an der Technischen Universität Hannover, Heft Nr. 39 (1979)
- 9) Siekmann, K.: Einfluß unterschiedlich hoher Feststoffgehalte auf die aerob/anaerobe Verfahrenskombination und die einstufige Faulung; Forschungsseminar: Abwasser und Schlammbehandlung, 22., S. 277 (1987)
- 10) Panula, R., Kuvaja, A.-M.; Pui **59**, Nr.4a, 185-190 (1977)
- 11) Matsché, N., Kroiss, H.: private Mitteilungen

Abkürzungen

BKZ	Buchenkustfaserzellstoff
FPZ	Fichtenpapierzellstoff
ϵ_{420}	(...l/g.CSB cm)	Extinktionskoeffizient
		d in cm
		c in g/l CSB
spezifische Farbfracht	($\frac{\text{m}^3}{\text{m} \cdot \text{tZ}}$)	... spektral. Absorptionskoeff. a_{420} ($\frac{1}{\text{m}}$) multipliziert mit der spezif. Abwassermenge Q ($\frac{\text{m}^3}{\text{tZ}}$)
Q	($\frac{\text{m}^3/\text{d}}{\text{m}^3/\text{h}}$)	Abwassermenge
$o.TS$	(t/d)(mg/l)	organ. Trockensubstanz oder Glühverlust bei 550°C
$o.TS_R$	(g/l)	organ. Trockensubstanz des Belebtschlammes
TS_R	(g/l)	Trockensubstanz des Belebtschlammes
X_i	(g/l) (t/d)	Primärsedimente im Rohabwasser
X_e	(g/l) (t/d)	Sedimente im Ablauf der Biologie
$\ddot{u}s$	(g/l Abw.)	Überschußschlammmenge a) bezogen auf Abwassermenge
	(g/l.d)	b) bezogen auf Reaktorvolumen und Tag.
λ_H	(g/l)	Heterogene Bakterienkonzentration
λ_S	(g/l)	Langsam abbaubare Abwasserfraktion

Bewertung der Umweltverträglichkeit und Chemikalienerfassung in der Lenzing AG

Dr. Dipl.-Ing. Gerhard Meister, Lenzing AG, 4860 Lenzing, Austria

Der Vortrag behandelt einleitend die Problematik der Beurteilung der Umweltverträglichkeit und stellt im Anschluß einige Konzepte vor, die für die ökotoxikologische Bewertung von Stoffen entwickelt worden sind. In der Lenzing AG soll, basierend auf diesen Konzepten, ein eigenes Bewertungsschema erarbeitet werden. Mit der Speicherung aller umweltrelevanten Stoffdaten in einer Datenbank wird eine wichtige Voraussetzung für eine effiziente Anwendung dieses Bewertungsschemas geschaffen werden.

Following a short description of some difficulties concerning the estimation of hazards for the environment, the paper discusses in its main part some models for the ecotoxicological assessment of substances. Based on these models Lenzing AG intends to develop its own assessment scheme. An important requirement for the efficient application of this scheme, will be accomplished with the processing of all the ecotoxicological data of applied chemicals in a database.

1. Einleitung

Der Einfluß von Chemikalien auf ökologische Systeme ist äußerst komplex, ja teilweise überhaupt nicht überschaubar. Aber selbst bei der Berücksichtigung der bekannten Fakten wären komplizierte mathematische Modelle nötig, um die Auswirkungen der Freisetzung von Stoffen einigermaßen abschätzen zu können.

Für die Praxis wurden daher vereinfachte Konzepte erarbeitet, von denen einige im folgenden kurz erörtert werden sollen. Die Ökotoxikologie steckt noch in den Kinderschuhen, sodaß mit einer ständigen Verfeinerung der Konzepte und Testmethoden gerechnet werden muß.

2. Umweltverträglichkeit

Der Begriff *Umweltverträglichkeit* bedarf einer Interpretation: Jede Emission beeinflusst die benachbarten Ökosysteme. Diese sind jedoch i.a. sehr flexibel und stellen sich auf geringfügig veränderte Umweltbedingungen ein. Werden Konzentrationen in der Umwelt erreicht, bei denen ihnen das nicht mehr gelingt, die also zu einer Schädigung von Wasser, Luft, Boden bzw. der darin lebenden Organismen führen, können die Emissionen nicht mehr als umweltverträglich bezeichnet werden.

Nach einem Vorschlag der EG-Kommission wird „ökotoxisch“ als Gefährlichkeitsmerkmal für Stoffe wie folgt definiert:

Substanzen und Zubereitungen, die ein unmittelbares oder verzögertes Risiko für einen oder mehrere Teile der Umwelt bedeuten oder bedeuten können.

Die Abteilung Biotechnologische Forschung wird sich zunächst nur mit der aquatischen Umweltverträglichkeit beschäftigen.

3. Ausgewählte Konzepte

3.1. Wassergefährdungsklasse (WGK) (Lit. 2 - 7)

Das Konzept zur Einstufung von Stoffen in WGK wurde 1979 vom Beirat „Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe“ beim Bundesinnenminister der Bundesrepublik Deutschland vorgelegt. Ziel der Einstufung ist allerdings nicht primär der Schutz des Gewässers bzw. aquatischer Lebewesen, sondern ein Hilfsmittel zur Beurteilung der Gefährdung des Menschen durch das Wasser zur Verfügung zu stellen.

Ursprünglich wurden die WGK eingeführt, um abgestufte Sicherheitsvorkehrungen für den *anlagenbezogenen* Umgang mit wassergefährdenden Stoffen festzulegen; in der Zwischenzeit

haben sie aber schon Eingang in andere Bereiche gefunden, z.B. als Beurteilungshilfe bei Sanierungsmaßnahmen bei Schadensfällen und Altlasten, zur Stoffkennzeichnung in Sicherheitsdatenblättern, als Kriterium zur Störfallvorsorge, zur Festsetzung von Versicherungsprämien, für Werbezwecke u.ä.

WGK sind *nicht* zur Reglementierung der bestimmungsgemäßen Anwendung oder Beseitigung von Stoffen vorgesehen.

Die WGK gehen von 0 bis 3:

- 0...i.a. nicht wassergefährdend,
- 1...schwach wassergefährdend,
- 2...wassergefährdend,
- 3...stark wassergefährdend.

Zur Einstufung werden 4 Tests herangezogen. Ursprünglich waren zwar 15 bis 20 Tests vorgesehen, im Sinne einer Vereinfachung und leichteren Durchführbarkeit wurde schließlich folgendes Schema gewählt:

- a) akute orale Toxizität an der Ratte: LD₅₀ (Dosis, bei der 50 % der Versuchstiere sterben) in mg/kg,
- b) akute Bakterientoxizität (*Pseudomonas putida*): EC₀ (Konzentration, bei der das Bakterienwachstum gerade noch nicht gehemmt wird) in mg/l,
- c) akute Fischtoxizität (Goldorfe): LC₀ (Schwellenwert der Fischtoxizität - Konzentration, bei der noch kein Fisch stirbt) in mg/l,
- d) biologische Abbaubarkeit: die Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe erkennt nur den modifizierten OECD-Screening-Test (OECD 301E) an, im VCI-Selbsteinstufungskonzept sind auch der Geschlossene-Flaschen-Test (OECD 301D), der Sturm-Test (OECD 301B), der Respirometertest, der ISO-Abbautest ISO 7827 und der Zahn-Wellens-Test (OECD 302B) genannt.

Aus a) bis c) wird über Bewertungszahlen (BWZ) durch arithmetische Mittelung die Wassergefährdungszahl (WGZ) errechnet.

Für a) sind die BWZ in Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1

		BWZ
LD ₅₀	≤ 25	7
	> 25 - 200	5
	> 200 - 2000	3
	> 2000	1

Die BWZ von b) und c) entsprechen dem negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration in mg/l (ppm).

Aus der so erhaltenen WGZ kann man anhand der Tabelle 2 die (vorläufige) WGK ermitteln:

Tabelle 2

WGZ	WGK
0 - 1,9	0
2 - 3,9	1
4 - 5,9	2
≥ 6	3

Die biologische Abbaubarkeit wird lediglich im Rahmen einer Bonus/Malus-Regelung, die eine Korrektur der vorläufigen WGK nach oben oder unten ermöglicht, berücksichtigt.

Darüber hinaus kann auch für „Sonstige Kriterien“ ein Bonus/Malus vergeben werden.

Unter „Sonstigen Kriterien“ sind vor allem die physikalisch-chemischen Eigenschaften, cancerogene oder mutagene Eigenschaften, der Verteilungskoeffizient n-Oktanol/H₂O (Maß für die Bioakkumulierbarkeit) und die Toxizität für Wasserorganismen (Daphnien, Grünalgen) zu berücksichtigen.

Die „offizielle“ Einstufung, die in der BRD auch Gesetzeskraft hat, wird ausschließlich von der „Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe“ (KBwS) vorgenommen. Die Kommission wird entweder von sich aus oder auf Antrag aktiv. Sie geht teilweise recht freizügig mit den Bonus/Malus-Bestimmungen um und kann auf diese Weise auch „politische“ Zielsetzungen realisieren (z.B. Reduktion der Anwendung von Cd-Verbindungen).

Die Kommission hat in acht Jahren erst ca. 650 Stoffe eingestuft. Deshalb wurde vom Verband der Chemischen Industrie in der Bundesrepublik Deutschland ein Selbsteinstufungskonzept erarbeitet, das auch von der KBwS gebilligt wurde.

Wichtigste Unterschiede: eher restriktive Anwendung der Bonus/Malus-Regelung und Berücksichtigung „Sonstiger Kriterien“ nur dann, wenn Daten dazu vorliegen (bereits getestet oder aus der Literatur bekannt).

Zwei Beispiele sollen einerseits die Vorgangsweise näherbringen und gleichzeitig Aufschluß über die Problematik der Einstufung geben:

1) Das nach der Brüdenkondensat-Extraktionsanlage der Lenzing AG vorliegende Brüdenkondensat hat folgende Toxizitätskennzahlen (Tab. 3):

Tabelle 3

			BWZ
LD ₅₀ (Ratte)	> 5000	mg/kg	1
EC ₀ (Bakterien) ^{x)}	< 5,7	ml/l	> 2,2
LC ₀ (Regenbogenforelle)	50	ml/l	1,3

x) Die Bakterientoxizität wurde nicht nach Bringmann & Kühn (wie im WGK-Konzept vorgesehen), sondern mit Hilfe der Microtox-Methode (Beckman), die als sehr sensibel bekannt ist, ermittelt.

Die Abbaubarkeit wurde zwar noch nicht in standardisierten Untersuchungen ermittelt, ist aber aufgrund von Erfahrungen aus aeroben und anaeroben Abbauprüfungen als *sehr gut* zu bezeichnen.

Aus der daraus erhaltenen WGZ von etwas über 1,5 ergibt sich, auch ohne Berücksichtigung des Bonus für die Abbaubarkeit, eindeutig WGK 0.

Würde man aber vom WGK-Konzept abgehen und zusätzliche Daten für Daphnien- und Grünalgentoxizität in die numerische Bewertung einbeziehen, resultierte ein etwas anderes Bild (Tab. 4):

Tabelle 4

			BWZ
EC ₀ (Daphnien) ^{xx)}	30	ml/l	1,5
EC ₀ (akute Algentoxizität) ^{xxx)}	0,05	ml/l	4,3

xx) Konzentration, bei der gerade noch keine Daphnien (Kleinkrebse) schwimmunfähig werden.

xxx) Schwellenwert für die Algentoxizität (noch keine Hemmung der Zellvermehrung).

Das arithmetische Mittel aus allen fünf genannten BWZ ergäbe 2,1 und somit WGK 1 (ohne Berücksichtigung eines Bonus).

Die willkürliche Hinzuziehung zusätzlicher Untersuchungen verfälscht somit einerseits die Gewichtung der drei im WGK-Konzept genannten Testmethoden und böte andererseits die Möglichkeit, lediglich günstige (oder ungünstige) Resultate für die Bewertung heranzuziehen. Die hohe Algentoxizität könnte allerdings in Form eines Malus-Punktes für die Giftwirkung auf Wasserorganismen Berücksichtigung finden.

In diesem Zusammenhang darf nicht unerwähnt bleiben, daß alle Untersuchungen (Ausnahme: Ratte) mit *nicht neutralisiertem* Brüdenkondensat (pH 2,3) durchgeführt wurden, sodaß eine eventuelle toxische Wirkung sehr wahrscheinlich von einer stärkeren noxischen Wirkung (noxisch = krankmachend; d.h. in diesem Fall: ausgelöst durch den unphysiologischen pH-Wert und nicht durch eine Giftwirkung des Brüdenkondensats) überlagert war, die durch Neutralisation zu eliminieren gewesen wäre.

2) Der bei dem zur Zinkentfernung verwendeten FMP-Verfahren eingesetzte Diethylhexyldithiophosphorsäureester ist gemäß Tabelle 5 charakterisiert:

Tabelle 5

			BWZ
LD ₅₀ (Ratte)	2140	mg/kg	1
EC ₀ (Bakterien) ^{x)}	> 3	mg/l	< 5,5
LC ₀ (Regenbogenforelle)	1,5	mg/l	5,8

x) Die Bakterientoxizität wurde nicht experimentell ermittelt, sondern stellt einen Analogieschluß aus Laborkläranlagenversuchen, in denen 3 mg/l keine negativen Auswirkungen zeigten, dar.

Abbaubarkeit: Die Substanz ist potentiell abbaubar (nicht persistent)

Die resultierende WGZ von <4,1 führt zu einer Wassergefährdungskategorie im Grenzbereich zwischen 1 und 2; aufgrund der nicht abgesicherten Bakterientoxizität und der nur mäßigen Abbaubarkeit dürfte der Stoff eher in WGK 2 zu klassieren sein.

Würde man hingegen nur Fisch-, Daphnien- und Grünalgentoxizität heranziehen, bekäme man wiederum ein verfälschtes Bild (Tab. 6):

Tabelle 6

			BWZ
EC ₀ (Daphnien)	1,7	mg/l	5,8
EC ₀ (Grünalgen)	0,03	mg/l	7,5
LC ₀ (Fisch)	1,5	mg/l	5,8

Das arithmetische Mittel ergibt 6,4, woraus sich Wassergefährdungskategorie 3 ableiten ließe.

Die beiden Beispiele sollten deutlich machen, daß die Selbsteinstufung in WGK nicht unproblematisch ist, weshalb sie dem Fachmann vorbehalten bleiben muß. Darüber hinaus ist zu se-

hen, welche Verzerrungen ein Abgehen vom Konzept zur Folge haben kann; speziell der Grünalgentest ist so sensibel, daß sich dieses Bewertungsschema kaum auf ihn anwenden läßt.

3.2. Vorschläge der EG-Kommission, des wissenschaftlichen Berater-Komitees der EG-Kommission, des Vereinigten Königreiches und der CEFIC (Lit. 1)

Von der EG-Kommission wurde die Einführung des Begriffes „ökotoxisch“ für Stoffe und Zubereitungen vorgeschlagen, die folgende Anforderungen erfüllen:

- 1.a) Der LC₅₀-Wert für Fische (96 h) oder der EC₅₀-Wert für Daphnien (48 h) ist $\leq 0,1$ mg/l.
- 1.b) Der Stoff (die Zubereitung) ist nicht gut biologisch abbaubar und der LC₅₀-Wert (Fisch: 96 h) oder der EC₅₀-Wert (Daphnien: 48 h) ist $\leq 1,0$ mg/l.
- 1.c) Der Stoff (die Zubereitung) ist nicht gut abbaubar, bioakkumulierbar ($\log P_{o/w} \geq 3,5$) und der LC₅₀-(Fisch) oder EC₅₀-Wert (Daphnien) ist $\leq 10,0$ mg/l.
- 1.d) Der Stoff ist zwar nicht unter a, b oder c klassifiziert, stellt aber aufgrund verfügbarer Hinweise auf Toxizität, Persistenz oder Bioakkumulation und prognostizierten bzw. beobachteten Verhaltens und Schicksals in der Umwelt ein sofortiges oder verzögertes Risiko für die Struktur und/ oder Funktion aquatischer Ökosysteme dar.

- 2. Stoffe, die ein unmittelbares oder verzögertes Risiko für die Struktur und/oder Funktion natürlicher Ökosysteme, die sich von den unter 1.) erfaßten unterscheiden, aufweisen, und zwar aufgrund verfügbarer Hinweise auf Toxizität, Persistenz oder Bioakkumulation und prognostizierten bzw. beobachteten Schicksals und Verhaltens in der Umwelt.

Der *wissenschaftliche Beratungsausschuß* hatte zuvor eine etwas umfassendere Vorgangsweise empfohlen:

- Eine Substanz gilt als gefährlich für alle drei Kompartimente der Umwelt (Wasser, Boden, Luft), wenn eine der folgenden Toxizitätsgrenzen unterschritten wird:
 - orale Akuttoxizität (Ratte): LD₅₀ = 25 mg/kg
 - inhalative Akuttoxizität (Ratte): LC₅₀ = 0,5 mg/l
 - Akuttoxizität für aquatische Organismen:
 - Fische: LC₅₀ = 0,1 mg/l
 - Daphnien: EC₅₀ = 0,1 mg/l
- Als für bestimmte Umweltbereiche gefährlich sollen Stoffe gelten, die folgende Bedingungen erfüllen (mehrstufige Vorgangsweise: die jeweils nächste Stufe wird nur erreicht, wenn die Bedingung der vorhergehenden erfüllt worden ist):
 - sie sind nicht (biologisch) abbaubar,
 - die Berechnung der potentiellen Verteilung in der Umwelt PED (potential environmental distribution; basiert auf den Daten: Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, relatives Molekulargewicht, Verteilungskoeffizient n-Oktanol/Wasser und Adsorptionskoeffizient) ergibt, daß 1 % oder mehr der Chemikalie in dieses Kompartiment eindringen,
 - der dekadische Logarithmus des Verteilungskoeffizienten n-Oktanol/Wasser ist $\geq 3,5$,
 - folgende Grenzen der Akuttoxizität werden unterschritten (Tab. 7):

Der *britische Vorschlag* bezog sich auf die Bewertung des unmittelbaren und verzögerten Risikos von Stoffen auf die Umwelt und kam zu dem Schluß, daß die Abschätzung einer unmittelbaren Gefährdung mit den Daten der Grundprüfung (diese ist im EG-Bereich im wesentlichen gleich wie im Österreichischen Chemikaliengesetz) nur für die aquatische Umwelt möglich sei: Als Kriterium dient die Akuttoxizität gegenüber Fischen und Daphnien (Tab. 8):

Für die Bewertung einer späteren Gefahr müssen zusätzliche Untersuchungen durchgeführt werden, die Daten der Grundprüfung können jedoch entscheiden helfen, ob eine Klassifizie-

Tabelle 7

<u>Wasser:</u>		
LC ₅₀ , Fisch		≤ 10 mg/l
EC ₅₀ , Daphnien		≤ 10 mg/l
<u>Luft:</u>		
LC ₅₀ , inhalativ, Ratte		≤ 2 mg/l
<u>Boden:</u>		
EC ₅₀ , Daphnien		≤ 10 mg/l
LD ₅₀ , oral, Ratte		≤ 200 mg/l

Tabelle 8

LC ₅₀ und/oder EC ₅₀ (mg/l)			
$\leq 0,1$	sehr giftig	} für aquatische Organismen	
$> 0,1 \leq 1$	giftig		
$> 1 \leq 10$	schädlich		

rung als Substanz mit verzögertem Umweltrisiko in Betracht gezogen werden soll. Die Vorgangsweise entspricht im großen und ganzen dem Stufenplan des wissenschaftlichen Beratungsausschusses der EG-Kommission.

Der CEFIC (Conseil europeen des federations de l'industrie chimique)-Vorschlag ähnelt ebenfalls sehr stark dem Schema der EG-Kommission für aquatische Organismen [1.a) bis 1. d)] - siehe Tabelle 9:

Tabelle 9

Klasse	Toxizitätslevel ^{x)}	Abbaubarkeit	Bioakkumulation ^{xx)}
1 (a)	$\leq 0,1$ mg/l	abbaubar	nicht bioakkumulierbar
1 (b)	≤ 1 mg/l	nicht abbaubar	nicht bioakkumulierbar
2	≤ 10 mg/l	nicht abbaubar	akkumulierbar

x) LC₅₀ (Fisch, 96 h) oder EC₅₀ (Daphnien); der niedrigere Wert wird verwendet.

xx) $\log P_{o/w} \geq 3,5$ oder Akkumulationsfaktor aus Akkumulationsuntersuchungen > 1000 .

3.3. Schweizer Giftgesetz und Umweltschutzgesetz (Lit. 8, 9)

Gifte: sind unbelebte Stoffe und daraus hergestellte Erzeugnisse, die, vom Körper aufgenommen oder mit ihm in Berührung gebracht, schon in verhältnismäßig geringen Mengen durch chemische oder chemisch-physikalische Wirkung das Leben oder die Gesundheit von Menschen und Tieren gefährden können und deren Handhabung daher besondere Vorsicht verlangt.

Kernstück des Schweizer *Giftgesetzes* ist die Giftliste; erst nach Aufnahme in diese Liste darf ein Gift in den Verkehr gebracht werden. Grundlage für die Einteilung in Giftklassen ist die orale, akute LD₅₀ an Ratten oder anderen Tieren (Tab. 10):

Erzeugnisse mit LD₅₀ $> 15 000$ mg/kg werden i.a. nicht in die Giftliste aufgenommen, Stoffe mit LD₅₀ > 5000 mg/kg nur dann, wenn eine Vergiftungsgefahr besteht.

Tabelle 10

Giftklasse	LD ₅₀ (mg/kg)
1	bis 5
2	5 - 50
3	50 - 500
4	500 - 2000 für Erzeugnisse
4	500 - 5000 für Stoffe
5	> 2000 für Erzeugnisse
5	5000 - 15000 für Stoffe

Zusätzlich sollten berücksichtigt werden:

- subakute oder chronische Toxizität, cancerogene oder teratogene Wirkungen,
- Gefährlichkeit bei parenteraler Aufnahme, Haut, Inhalation,
- Erfahrungen beim Menschen,
- Erhöhung oder Herabsetzung der Gefährlichkeit durch besondere Art oder Form oder besonderes Aussehen der Produkte oder der Verpackung oder durch andere Eigenschaften (Geruch, Geschmack).

Die Aufnahme erfolgt nach Anmeldung beim Gesundheitsamt nach Begutachtung durch das Eidgenössische Amt für Umweltschutz (bei Stoffen, die bestimmungsgemäß ins Wasser gelangen).

Das *Umweltschutzgesetz* trat im Juni 1986 in Kraft. Kernstück ist die Stoffverordnung, die die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Stoffen und den Umgang mit Stoffen, welche die Umwelt und mittelbar über die Umwelt den Menschen gefährden können, regelt.

In der Stoff-Verordnung ist kein allgemeines Anmelde- oder Bewilligungsverfahren vorgesehen. Einige besonders erwähnte Stoffgruppen sind jedoch anmelde- bzw. zulassungspflichtig.

Bei der Anmeldung sind vorzulegen:

- Umweltverträglichkeitsbericht,
- Sicherheitsdatenblatt,
- Unterlagen, die die Angaben belegen,
- Etiketten und dgl.

Der Hersteller trägt die Hauptlast für die Kontrolle.

Die Beurteilung erfolgt nach:

- dem Abbau-, Akkumulations-, Umwandlungs- und Ausbreitungsverhalten in der belebten und unbelebten Umwelt,
- der Auswirkung auf Mikroorganismen, höhere Pflanzen und Tiere sowie auf ganze Ökosysteme,
- mittelbaren langfristigen Wirkungen über die Umwelt auf die Menschen.

3.4. Österreichisches Chemikaliengesetz (Lit. 10)

Am 25.6.1987 wurde das Österreichische Chemikaliengesetz beschlossen, das am 1.2.1989 in Kraft tritt. Im Gesetz sind als „gefährliche Stoffe“ oder „gefährliche Zubereitungen“ solche Stoffe und Zubereitungen definiert, die eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:

- explosionsgefährlich,
- brandfördernd,
- hochentzündlich,
- leicht entzündlich,
- entzündlich,
- sehr giftig (hochgiftig),
- giftig,
- mindergiftig (gesundheitsschädlich),
- ätzend,
- reizend,
- *umweltgefährlich*,
- krebserzeugend,
- fruchtschädigend,
- erbgutverändernd (genotoxisch),
- chronisch schädigend.

Eine nähere Bestimmung erfolgt durch Verordnung. Im bereits vorliegenden Entwurf zur Chemikalien-Verordnung findet man folgende Definition des Begriffes „umweltgefährlich“:

Stoffe und Zubereitungen werden als „umweltgefährlich“ eingestuft, wenn ihre Verwendung oder Beseitigung sofortige oder spätere Gefahren für die Umwelt (Wasser, Luft, Boden) sowie für die Lebewesen (Pflanzen, Tiere, Mikroorganismen) im einzelnen, auf deren Beziehungen untereinander oder zum Menschen darstellen oder darstellen können.

Das Gefährlichkeitsmerkmal „umweltgefährlich“ ist gegeben, wenn Stoffe oder Zubereitungen selbst, deren Verunreinigungen oder ihre Zersetzungsprodukte infolge der in den Verkehr gebrachten Menge, der Verwendung, der geringen Abbaubarkeit, der Akkumulationsfähigkeit oder der Mobilität in der Umwelt auftreten, insbesondere sich anreichern können und aufgrund der Prüfnachweise oder anderer wissenschaftlicher Erkenntnisse schädliche Wirkungen auf den Menschen oder auf Tiere, Pflanzen, Mikroorganismen, die natürliche Beschaffenheit von Wasser, Boden oder Luft und auf die Beziehungen unter ihnen sowie auf die Umwelt haben können, die erhebliche Gefahren oder erhebliche Nachteile für die Allgemeinheit herbeiführen.

Eine genauere Spezifikation soll erst erfolgen, wenn eine EG-Begriffsbestimmung vorliegt.

Im Chemikaliengesetz besteht eine Anmeldepflicht für *neue* Stoffe (Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie), wobei der Anmelder umfangreiche Unterlagen, u.a. auch über die schädlichen Wirkungen und die schadlose Beseitigung, vorzulegen hat.

Die Daten der sogenannten Grundprüfung sind bei jeder Anmeldung vorzulegen.

Grundprüfung:

- Ermittlung der physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften, Art und Gewichtsanteile der Hilfsstoffe, der toxikologisch bedeutsamen Verunreinigungen sowie der übrigen dem Hersteller oder Importeur bekannten Verunreinigungen, Zersetzungs- und Abbauprodukte,
- Prüfung auf akute Toxizität (eine Nagetierart, orale und eine zusätzliche Verabreichungsart),
- Prüfung auf Anhaltspunkte für krebserzeugende oder erbgutverändernde Eigenschaften,
- Prüfung auf reizende (Augen, Haut), ätzende oder Überempfindlichkeitsreaktionen auslösende Eigenschaften,
- Prüfung auf subakute Toxizität (eine Nagetierart, mindestens 28 Tage),
- Prüfung auf Anhaltspunkte für Eigenschaften des Stoffes, die allein oder im Zusammenwirken mit anderen Eigenschaften des Stoffes umweltgefährlich sind (abiotische Abbaubarkeit, biotischer Abbau, Toxizität am Regenwurm, akute Fischtoxizität, Akuttoxizität an einer Wasserflohart).

Zusätzliche Prüfnachweise werden auf Verlangen der Behörde für Stoffe benötigt, deren in Verkehr gesetzte Menge 10 t jährlich oder 50 t insgesamt übersteigt:

- subchronische Toxizität (eine Tierart, mindestens 90 Tage),
- fruchtbarkeitsverändernde Eigenschaften,
- krebserzeugende, fruchtschädigende und erbgutverändernde Eigenschaften,
- Eigenschaften, die allein oder im Zusammenwirken mit anderen Eigenschaften des Stoffes umweltgefährlich sind (Grünalgentoxizität; langfristige Toxizität am Wasserfloh *Daphnia magna*; langfristige Fischtoxizität; Phytotoxizität an einer einkeimblättrigen und einer zweikeimblättrigen Pflanzenart; Bioakkumulation, möglichst am Fisch; langfristige biotische Abbaubarkeit).

Übersteigen die Mengen 100 t jährlich oder 500 t insgesamt, kann die Behörde weitere Prüfungen verlangen:

- biotransformatorische und toxikokinetische Eigenschaften,
- akute und subakute Toxizität (eine bzw. zwei andere Tierarten),
- chronische Toxizität (Tierversuch),

- kreberzeugende Eigenschaften (Langzeitierversuch),
- verhaltensstörende Eigenschaften (Tierversuch),
- fruchtbarkeitsverändernde und fruchtschädigende Eigenschaften,
- Eigenschaften, die allein oder im Zusammenwirken mit anderen Eigenschaften des Stoffes umweltgefährdend sind (Bioakkumulation, Abbaubarkeit und Mobilität in zusätzlichen Untersuchungen; langfristige Fischtoxizität, einschließlich Auswirkungen auf die Fortpflanzung; akute und subakute Vögeltoxizität; Toxizität an anderen Organismen; Adsorption und Desorption).

Alte Stoffe (diese finden sich im europäischen Altstoffinventar EINECS oder wurden fristgerecht nachgemeldet) müssen nur bei begründetem Verdacht angemeldet werden.

Darüber hinaus enthält das ChemG einen eigenen Abschnitt über den Verkehr mit *Giften*, in der auch die Erstellung einer Giftliste durch den Bundeskanzler gefordert wird (über Verordnung).

3.5. Verordnung über bewilligungspflichtige wassergefährdende Stoffe (Lit. 11)

Das österreichische Wasserrecht wird generell novelliert werden; bevor dies aber geschieht, soll eine neue Verordnung zum § 31a Abs. 1 WRG 1959 die Bewilligungspflicht für wassergefährdende Stoffe regeln (der Entwurf liegt bereits vor).

Bewilligungspflichtig sind:

- ungebrauchte und gebrauchte Mineralöle oder Mineralölprodukte (Stockpunkt < 25 °C, Menge > 1000 l),
- halogenierte leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe,
- organische Sulfide,
- N-hältige KW,
- aromatische und heterocyclische Verbindungen,
- Pflanzenschutzmittel,
- sonstige organische Halogenverbindungen,
- wasserlösliche Verbindungen von: As, Ba, Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Se, Sn, Chromate, Cyanide und Nitrite,
- Phenole,
- Aldehyde,
- Ester,
- Alkohole,
- organische Säuren,
- Tenside,
- Gemenge, Gemische und Lösungen, die einen oder mehrere der unter den vorstehenden Punkten angeführten Stoffe enthalten, bei Überschreitung einer der den einzelnen Stoffgruppen zugehörigen Mengenschwellen.

Menge > 10 kg
(bei Bioziden 10 kg
Wirkstoffe)

Menge > 100 kg

Menge > 1000 kg

(Die Menge bezieht sich auf das Fassungsvermögen der gesamten Anlage einschließlich der Leitungen.)

Andere Regelungen in wasserrechtlich besonders geschützten Gebieten sind möglich.

Diese Verordnung ist deswegen besonders interessant, weil hier erstmals das WGK-Konzept der Bundesrepublik Deutschland auch in Österreich angewendet wird, und zwar anhand von Hauptvertretern der angeführten Stoffgruppen:

WGK 3	10 kg	Mengenschwellenwert
WGK 2	100 kg	- " -
WGK 1	1000 kg	- " -

Eine auch im Detail nachvollziehbare Zuordnung von Einzelsubstanzen zu Gefährdungsklassen wird erst nach einer Novellierung des § 31a WRG 1959 möglich sein.

4. Chemikalien-Datenbank

Als eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Bewertung der Umweltverträglichkeit wird in der Abteilung Biotechnologische Forschung an der Einrichtung einer Datenbank für Chemikalien gearbeitet.

4.1. Anforderungen

Die Datenbank für in der LAG eingesetzte Chemikalien soll einen genauen Überblick über die Stoffströme, und zwar in qualitativer wie quantitativer Hinsicht ermöglichen. Die Daten sollen sowohl von der Abteilung Biotechnologische Forschung selbst als auch von den Sparten, den Stabsstellen - Werkssicherheit, Umweltschutz, Werksärztlicher Dienst - sowie von anderen Abteilungen (z.B. Einkauf, Qualitätskontrolle und Physik) genutzt werden können.

In der Datenbank werden einerseits sicherheitstechnische und ökotoxikologische Daten über den Stoff selbst enthalten sein, andererseits auch quantitative Aspekte über die Verwendung in der LAG.

Ein wichtiger Punkt ist der Schutz der Daten: Wo derart viele Daten gespeichert sind, ist die Gefahr eines Mißbrauchs groß. Deshalb sollen nur ausgewählte Personen mittels Keyword auf die Daten zugreifen können, und zwar nur auf die von ihnen benötigten. Zumindest in der ersten *Ausbaustufe* wird der Datentransfer über Disketten oder Ausdrucke erfolgen, wodurch die Gefahr eines Mißbrauchs leicht auszuschalten ist.

4.2. Aufbau

Die Datenbank wird aus zwei Grundbausteinen bestehen:

- „Stoff-Datenblatt“
- LAG-Daten

Das Stoff-Datenblatt orientiert sich dabei primär an einer CEFIC-Empfehlung zur Gestaltung von Sicherheitsdatenblättern, obwohl es auch Elemente des DIN-Sicherheitsdatenblattes enthält. Diese Art der Gliederung erscheint klarer und übersichtlicher, als sie im DIN-Sicherheitsdatenblatt enthalten ist.

Die LAG-Daten enthalten wichtige firmenspezifische Daten. Im Gegensatz zum Stoff-Datenblatt, das nur beim Vorliegen neuer Daten geändert wird, soll diese Datei stets auf dem aktuellen Stand gehalten werden, was ein monatliches (eventuell auch vierteljährliches) Updating erfordern wird.

Zusätzlich zu den beiden Dateien werden noch Dateien mit „Phrasen“, Höchstwerten u.ä. benötigt:

- R (Risiko)- und S (Sicherheits)-Sätze,
- Immissionsrichtlinien,
- Emissionsrichtlinien,
- Standard-Phrasen u.a.

Diese Angaben sollen zum einen die Eingabe erleichtern und zum anderen einen Vergleich von Mengenangaben mit Höchstwerten ermöglichen.

Kernstück des Stoff-Datenblattes wird das DIN-Sicherheitsdatenblatt sein, das für jeden Stoff vorhanden sein muß. Daher muß eine der wichtigsten Forderungen sein, daß - *spätestens*, wenn ein Produkt zum ersten Mal ins Haus kommt - ein DIN-Sicherheitsdatenblatt mitgeliefert wird. Zusätzliche Daten aus dem Bereich Ökotoxikologie kommen vor allem aus der BIFO. Andere Datenquellen sind beispielsweise Literatur, Datenbanken, CD-ROM. Als Fernziel ist die lückenlose Bewertung aller Einsatzstoffe aus der Sicht des Umweltschutzes anzusehen.

5. Bewertung

Parallel zur Erstellung der Datenbank wird an einem LAG-eigenen Bewertungskonzept für die Ökotoxizität gearbeitet, das sich zwar an die vorgenannten Konzepte, vor allem das der Wassergefährdungsklassen anlehnen, allerdings auch die spezifische Umweltsituation unserer Firma berücksichtigen wird.

Literatur

- 1) Materialien zur Sitzung des Generaldirektorats XI der EG-Kommission, Ad-hoc Sub-Gruppe zur Behandlung der Fragen zur Kennzeichnung von Substanzen/Präparaten als gefährlich für die Umwelt
- 2) Beirat beim Bundesminister des Inneren: Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe: „Bewertung wassergefährdender Stoffe“, Herausgeber: Umweltbundesamt, 1979
- 3) Verband der Chemischen Industrie e. V.: „Konzept zur Selbsteinstufung von Stoffen und Zubereitungen in Wassergefährdungsklassen“, 1987
- 4) Korrespondenz mit dem Vorsitzenden der Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe, ChD Dr. W. Amann, München
- 5) Nader; persönliche Mitteilungen (Diskussion mit Prof. Nader vom VCI anlässlich seines Vortrages über wassergefährdende Stoffe in Wien, 15. 4. 1988)
- 6) Roth: „Wassergefährdende Stoffe“, Ecomed, 1982
- 7) Diesel, Lühr: „Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe“, Erich Schmidt Verlag, 1982
- 8) Frauerwieser: „Grundlagen für die Ausgestaltung des österr. Chemikalienrechts und der Vollziehung“, Österreichisches Bundesinstitut für Gesundheitswesen (Hrsg.), 1986
- 9) „Verkehr mit Giften“, Bundeskanzlei Bern (Hrsg.), 1977
- 10) Bundesgesetz vom 25. Juni 1987 über den Schutz des Menschen und der Umwelt vor Chemikalien, Verordnungsentwürfe dazu
- 11) Entwurf zur Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über bewilligungspflichtige wassergefährdende Stoffe, Juli 1988

XOMOX

GULDE · NAEGELEN · TUFLIN**GULDE-Produkte:**

Stellarmaturen, Ventile und Klappen, pneumatische und elektrische Stellantriebe, Spezialantriebe, Meß-, Steuer- und Regelgeräte, pneumatische, elektropneumatische und elektrische Stellungsregler,

Kompaktregler, Meßwertnehmer, komplette Steuer- und Regelkreise.

NAEGELEN-Produkte: Kugelhähne, Dichtungen, Tauchrohre, Rohrleitungen, Fittings.

TUFLIN-Produkte: Küchenhähne, Kugelhähne, Absperrklappen, Regelarmaturen, Nukleararmaturen, Antriebe, Sicherheitsverschlüsse, Berstscheiben

**Verkaufsbüro Österreich:**

XOMOX Gesellschaft m.b.H. Niederlassung Linz · Leharstraße 4 · A-4020 Linz/Donau
 Telefon: 0732/52400 und 661086 · Telefax: 0732/665541 · Telex: 22132

Fortschritte bei der Herstellung von Großsäcken und anderem Verpackungsmaterial aus Bändchengeweben

Dr. B. Haider, Lenzing AG, Lenzing, Austria

Der Trend zu flexiblen Großsäcken als Verpackungseinheit und 25 oder 50 kg-Säcken nimmt deutlich zu.

Drei Hauptgruppen unterscheidet man bei den flexiblen Containern:

- Einweggroßsack mit einer Sicherheit von 5 : 1,
- beschränkt wiederverwendbarer Großsack, Sicherheit 6 : 1,
- wiederverwendbarer Schwerlastsack, Sicherheit 8 : 1.

Die Institutionen, die sich vorwiegend mit Großsäcken und dafür notwendigen Testverfahren und Normvorschriften, in Zusammenarbeit mit den British Standards, beschäftigen (FIBCA; EFIBCA), sind sehr an der Versorgung mit Massengutsäcken für Lasten über 1/2 to interessiert.

Die Entwicklung flexibler Großsäcke stieg vom Jahre 1979 von 750 000 Stück pro Jahr auf 20 Mio. im Jahre 1987. Es wird erwartet, daß dieser jährliche Zuwachs von 10 - 15 % bis in die frühen 90er Jahre konstant bleiben wird, bis das Sättigungsniveau erreicht ist.

Ein weiteres, sehr interessantes Verpackungsprodukt ist der Kunststoff-Ventilsack:

Dieser Sack zeichnet sich speziell durch seine Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse, Regranulierbarkeit bei reiner Kunststoffausführung, optimale Sackfestigkeit durch Schlauchgewebe und andere wichtige Vorteile aus. Der Kunststoffventilsack ist ein geschlossener, aus Polypropylenbändchengewebe hergestellter Flachsack mit Seitenfalten. Er dient zur rationellen Verpackung von Schüttgütern.

Flexible large sacks as a packaging unit and 25 - 50 kg sacks are becoming more and more popular.

Regarding flexible containers, these break down into three main groups:

- one-way large sacks with a security rate of 5 : 1,
- large sacks with limited re-use, security rate 6 : 1,
- re-usable sacks for large loads, security rate 8 : 1.

The institutions which occupy themselves principally with large sacks and the necessary test procedures and regulations for these working together with British Standards (FIBCA, EFIBCA) are very interested in the provision of bulk good sacks for loads over 1/2 to.

The development of flexible large sacks increased from the year 1979 by 750,000 sacks per year to 20 million in 1987. We expect, that this annual increase of 10 - 15 % will continue till the beginning of the 1990s at which time the demand will be satisfied.

A further, very interesting packaging product is the plastic valve sack. This sack is characterized particularly by its high resistance to external agents, cover can be recycled (pure plastic model), optimal sack resistance due to tubular fabric and other important advantages. The plastic valve sack is a closed product made of polypropylene tape fabrics with side folds. It can be used for effectively packaging bulk goods.

Übersicht

1) Faden- und Gewebeerstellung:

- Festigkeit und Dehnung von Bändchen
- Festigkeit und Dehnung von Containergeweben
- Einfluß der Strichlänge auf die Nahtfestigkeit

2) Großsäcke:

- Was sind Großsäcke?
- Vorteile von Großsäcken
- Gegenüberstellung flexibler Container - feste Container
- Marktentwicklung flexibler Container
- Materialien, die in flexiblen Containern transportiert werden
- Ausführungen von flexiblen Containern
- Spezieller Container für Wollverpackung

3) Ventilsack:

- Vorteil des Kunststoffventilsackes
- Ausführung des Ventilsackes
- Falltests:
 - Vergleich Kunststoff - Papierventilsack
 - Vergleich Rundgewebesack - Flachgewebesack

1. Faden- und Gewebeerstellung

Je nach Anforderung und Einsatz verwendet man PP, HDPE, LLDPE oder Mischungen zur Herstellung von Folienbändchen auf Blasanlagen, Chill-Roll-Anlagen oder Wasserbadanlagen.

Blasanlagen eignen sich, durch limitierte Blasen Kühlung und damit begrenzter Ausstoßleistung, vorwiegend für dünne PE-Bändchen. Die Verwendung von Wasserbadanlagen ist lediglich bei dicken Folien durch Auftreten von Dampfblasen an der Folie eingeschränkt. Ohne Einschränkungen und universell einsetzbar sind die Chill-Roll-Anlagen.

Gewebe werden entweder auf Flach- oder Rundwebmaschinen hergestellt. Bei Verwendung von Flachgeweben für Säcke treten Festigkeitsverluste von 40 - 60 % im Nahtbereich auf.

In den Abbildungen 1 - 7 sieht man die möglichen Faden- und Gewebespezifikationen und die Festigkeit und Dehnung bei der Herstellung von Bändchen sowie den Einfluß der Naht an einem Containergewebe bzw. die Abhängigkeit der Nahtfestigkeit von der Stichlänge.

MATERIALS : PP / HDPE / LLDPE / BLENDS

MANUFACTURING PROCESSES

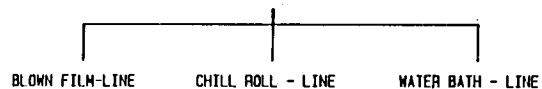


Abb. 1: Fadenherstellung

TAPE WIDTH	1,5 mm - 6,0 mm
TAPE THICKNESS	0,04 mm - 0,13 mm
TITER	800 den - 3000 den
STRENGTH	4 p/den - 7 p/den
ELONGATION	15 % - 30 %

Abb. 2: Fadenspezifikationen - je nach Anforderung

FLAT LOOM	CIRCULAR LOOM
HIGH FABRIC DENSITIES POSSIBLE	LIMITED FABRIC DENSITY
PRODUCT : FLAT FABRIC	PRODUCT : FABRIC TUBE
STRENGTH LOSS AT THE SEAM	CONTINUOUSLY THE SAME STRENGTH

Abb. 3: Gewebeerstellung - je nach Anforderung

	FLAT LOOM	CIRCULAR LOOM
GSM	70 - 400 g / qm	70 - 240 g / qm
WARP DENSITIES	5,0 - 9,0 Fd. / cm	3,0 - 4,5 Fd. / cm
WEFT DENSITIES	4,0 - 6,0 Fd. / cm	3,0 - 4,5 Fd. / cm
STRENGTH	1400 - 3000 N	1200 - 2500 N
UV - STABILITY	150 kLy	150 kLy

Abb. 4: Gewebespezifikationen

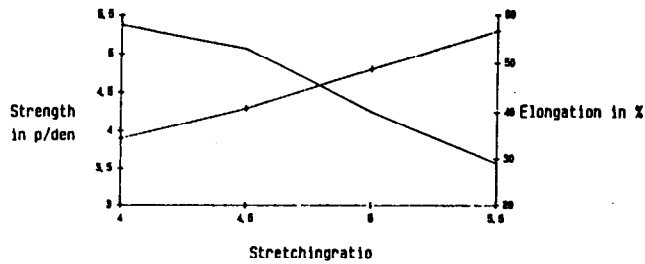


Abb. 5: Festigkeit und Dehnung in Abhängigkeit vom Reckverhältnis

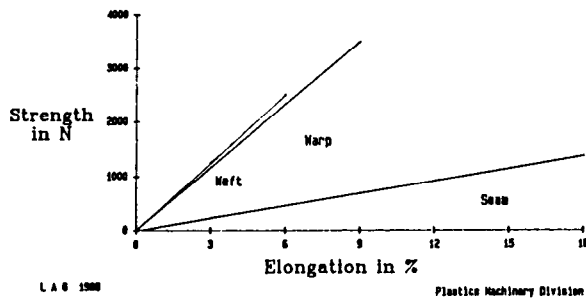


Abb. 6: Kraft-Dehnungsdiagramm - Containergewebe

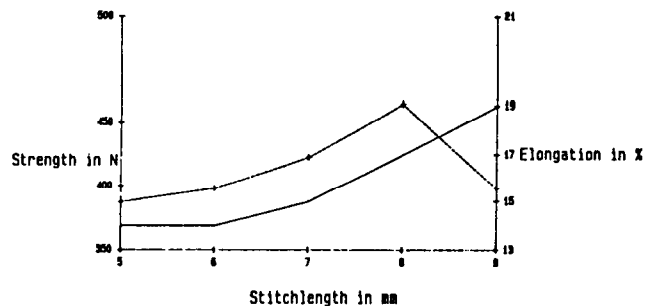


Abb. 7: Nahtfestigkeit über Stichlänge

2. Großsäcke

Großsäcke sind ein sicheres, kostengünstiges System für die Verpackung, Verladung, den Transport und die Lagerung einer großen Anzahl verschiedener Massengüter. Man kann sie als Mittelding zwischen der Verwendung von 50 kg-Säcken einerseits bzw. der Benützung fester Container für Massengüter andererseits bezeichnen.

Großsäcke sind daher dann zu empfehlen, wenn 25 kg- oder 50 kg-Säcke aus Gründen des Volumendurchsatzes nicht mehr wirtschaftlich sind, aber Massengutsendungen noch nicht gerechtfertigt erscheinen. Bei richtigem Einsatz von Großcontainern, auch FIBC (flexible intermediate bulk containers) genannt, stellen diese die kostengünstigste Transportmethode sowohl für Materialien von geringem Wert, wie Sand oder Kies, als auch für hochwertige Produkte, wie z.B. Nahrungsmittelkonzentrate, dar.

Großcontainer bieten folgende Vorteile:

- niedrige Anfangsinvestitionen (die Transportabwicklung mit Großcontainern erfordert keine spezielle Ausrüstung),
- ein Lagerhaus oder Silo ist nicht erforderlich, da sie im Freien gelagert werden können,
- Produktverlust, Verunreinigungs- oder Diebstahlsrisiko sind erheblich herabgesetzt,
- die Abgabe des Inhalts kann leicht und genau dosiert werden, da Großcontainer die Funktion eines mobilen Fülltrichters erfüllen können.

Man kann also sagen, daß die Großcontainer ein effektives Verpackungs-, Hebe-, Lagerungs-, Transport- und Dosiersystem in einem sind. Dies ist besonders für jene Verwender interessant, die ein Material zu mehreren verschiedenen Zielen liefern müssen.

Auch der herkömmlichen Verwendung von Säcken sind die FIBCs, wie im folgenden genannt, überlegen:

Sie sind weniger arbeitsintensiv, und der Einsatz menschlicher Kraft ist nicht erforderlich.

Sie sind schneller und ohne Staubentwicklung zu entleeren. Da sie schneller ver- bzw. entladen werden können als entsprechende Packungseinheiten von schrumpfverpackten oder mit Trageschlaufen versehene 50 kg-Säcke, sind sie bei einer Waggon- und Lastwagenverladung fast immer wirtschaftlicher.

Vorteile flexibler Container gegenüber festen IBCs:

- Sie sind bedeutend billiger und beanspruchen im Leerzustand weniger Frachtraum.
- Sie stehen für niedrige Kosten pro Volumeneinheit.
- Die Frachtgebühren sind für die retournierten Großsäcke durch die niedrig gehaltene Tara sehr gering.

So wie sich feste Container von den flexiblen Großsäcken unterscheiden, so unterscheiden sich die Großsäcke untereinander durch Einwegsäcke und solche mit beschränkter Wiederverwendbarkeit deutlich von den wiederverwendbaren Schwerlastgroßsäcken.

Das Hauptunterscheidungsmerkmal der zuvor genannten Säcke ist die Sicherheitsarbeitslast. Bei Einwegsäcken beträgt die Sicherheit 5 : 1, bei beschränkt wiederverwendbaren Säcken 6 : 1 und bei Schwerlastsäcken 8 : 1.

Für die Herstellung von Testverfahren und Normvorschriften für FIBCs ist die FIBCA (flexible intermediate bulk container association) bzw. die EFIBCA (europäische FIBCA) in Zusammenarbeit mit den British Standards zuständig. Die FIBCA ist ein Verband von Unternehmern, der an der Versorgung mit Massengut für Lasten über einer halben Tonne interessiert ist.

Im Bereich der Entwicklung von Großsäcken haben die europäischen Länder die Führung übernommen. In den letzten Jahren verzeichneten die FIBCs in Europa einen jährlichen Zuwachs von 10 - 15 %, und man erwartet, daß diese Entwicklung mindestens bis in die frühen 90er Jahre konstant bleiben wird, bevor das Sättigungsniveau erreicht ist. Die gesamteuropäische Großcontainerproduktion des vergangenen Jahres wird auf über 20 Mio. Einheiten geschätzt (Abb. 8).

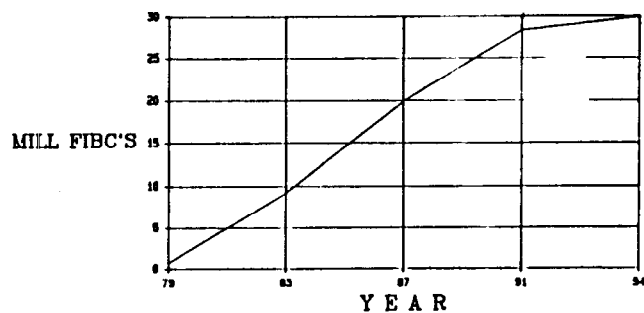


Abb. 8: FIBC - Marktentwicklung

Materialien, die in FIBCs transportiert werden können

Achtung - nicht jede dieser Substanzen kann ohne Risiko in herkömmlichen Polypropylensäcken (mit oder ohne Polyethylenlage) transportiert werden!

ABS-Harze, Aktivkohle, Adipinsäure, Luzerne-Saatgut, Luzerne-Kügelchen, Alaun, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumhydroxid, Ammoniumnitrat-Prillen, Ammoniumsulfat, wasserfreie Maleinsäure, Futtermittel, Antimonpulver, Asbestgestein, Asche.

Bagasse, Bariumcarbonat, Bariumchlorid, Bariumhydroxid, Bariumnitrat, Gerste, Schwerspat, Basalt, Bauxit, Bentonit, Bisphenol, Gebläsesand, Knochenmehl, Kalkborat, Borax, Borsäure, Bor, Kleie, Brotkrumen, Treber, Bronzespäne, Buchweizen.

Kuchenmischungen, Kalzit, Kalziumkarbid, Kalziumcyanamid, Kalziumfluorid, Kalziumlaktat, Kalziumphosphat, Kalziumstearat, Ruß, Karborundum, Kasein, Cashewnüsse, Gußeisenspäne, Natriumhydroxid, Celit, Cellulose, Zement, Keramik, Kreide, Holzkohle, Kunstdünger, Hühnermischfutter, Kaolin, Schokolade, Chromerz, Chromsand, Ton, Tonpulver, Kleesaat, Kakaobohnen, Kaffee, Abfallkoks, Kompost, Mischdünger, Kupferkonzentrat, Kupfererz, Kupferschlacke, Kupfersulfat, Kopro, Kork, Maiskolben, Maisölkuchen, Maismehl, Baumwollsaat, Asphaltbruch, Bruchkeks, Bruchkohle, Kryolit.

Waschmittel, Kieselgur, Dimethylterephthalat, Dinatriumphosphat, DMT, Dolomit, Trockenblut, Trockenhefe, Färbemittel, Ebonit, Eipulver, Bittersalze.

Feldspat, Manganeisen, Eisensilikat, Siliziumeisen, Eisensulfat, Eisensulfid, Filtersand, Fischmehl, Flachssamen, Mehl, Flußspat, Flugasche, Nahrungsmittelzusätze, Nahrungsmittel, Giebereisand, Talkum, Gefriergemüse, Bleicherde, Gelatine, Gilsonit, Glaubersalz, Leim, Glutenmehl, Glasgranulat, Kupfergranalien, Zinkgranalien, Graphit, Gips, Hatacidkristalle, Herbizide, Hopfen, Eis, Titaneisenerz, Eisenerzkonzentrat, Eisenoxidpigment, Schwefelkies, Isocyanat.

Milchzucker, Bleiarzenit, Bleiarzenat, Bleierz, Bleioxid, Bleischrot, Bleistabilisatoren, Bleistearat, Kalziumoxid, Kalkstein, Lithopone, Luzerne, Magnesit, Magnesiumkarbonat, Magnesiumschlacke, Maisstärke, Malz, Mangan, Mangandioxid, Manganoxid, Mangansulfat, Bruchmarmor, Margarine, Fleisch, Melamin, Metallpulver, Glimmer, Milchpulver, Milokorn (Sorghum), Mineralerden, Mineralsande, Molybdänkiespulver, Monazit, Mononatriumphosphat, Mörtel, Senfsaat.

Naphthalin, Niacin, Nickelkonzentrat, Kugelnickel, Salpetersäure, Nüsse, Nylonkügelchen, Hafermehl, Hafer, Ölkuchen, Bohrzement, Orangenschalen, Austernschalen.

Papierbrei, Paraffinkuchen, Pflastersteine, Erbsen, Pentaerythrit, Perlit, Pestizide, Tiernahrung, Phenolharz, Phosphatgestein, Pigmente, Pech, Verputz, Kunstharz, Polyethylenkunststoff, Polymere, Polypropylengranulat, Polystyrolperlen, Polystyrolpulver, Polyvinylchloridgranulat oder -pulver, Pottasche, Kaliumkarbonat, Kaliumchloridkügelchen, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Kartoffelmehl, Kartoffeln, Kokspulver, Flußspatpulver, Magnesiumpulver, Proteine, Bimsstein, Pyritkügelchen.

Quarzsand, Ätzkalk.

Wiedergewonnener Gummi, rotes Eisenoxid, feuerfeste Materialien, Reis, Reiskleie, Haferflocken, Gummichemikalien, Zwieback, Rutil, Roggen, Roggenkleie.


Safran, Salz, Sägemehl, Saatgut, Sesamsaat, Schellack, Kiesel-erde, Kieselmehl, Kieselgel, Kieselsäurepulver, Silikasand, Siliziumkarbid, Schlacke, gelöschter Kalk, Schieferpulver, Schlamm, Seifenschnitzel oder -granulat, Seifenpulver, Kristall-soda, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdisulfat, Nati-umchlorid, Natriumnitrat, Natriumsilikat, Natriumsulfat, Natriumsulfid, Natriumsulfit, Natriumtripolyphosphat, Suppenpulver, Soja-mehl, Stärke, Stärkeadditive, Stearinsäure, Styrolperlen, Zucker, Zuckerrübe, kristalline Sulfite, Schwefel, schwefelsaure Soda, Sonnenblumenkerne, Kalziumsulfat.

Talk, Talkumpulver, Tee, Terephthalsäure, Timothygrassaat,

Zinnchlorid, Zinnkonzentrat, Titanoxid, Titandioxid, Tabakabfall, Trikalziumphosphat, Trinatriumphosphat, Torf, Harnstoff, Urethanharz, Wicke, Vinylchlorid, Naturpolymer, Walnußschalen, Altpapier, Weizen, Bleiweiß, Kalktünche, Holz- wolle, Holzspäne, Zinkkonzentratrückstand, Zinkoxid, Zirkon.

Verschiedene Ausführungsbeispiele und Sackdimen- sionen von flexiblen Containern

1) Zweipunktcontainer:
Tragfähigkeit 500 - 2000 kg in den Größen 60 x 60 cm bis 97 x 97 cm an der Basis (Abb. 9)



Base dimensions

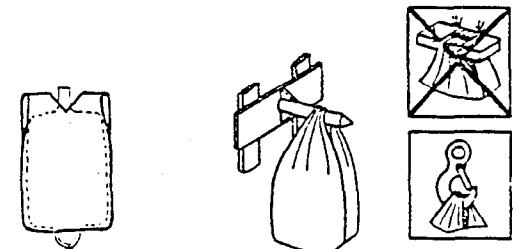
60 x 60 cm
70 x 70 cm
70 x 70 cm
90 x 90 cm
97 x 97 cm

Stock goods

75 x 95 cm
(900 liters - without discharge)

LOAD CAPACITY (SWL): 500 - 2000 kg with safety factor 5:1

This bag will be supplied with PE infill, with flat bottom or discharge nozzle.



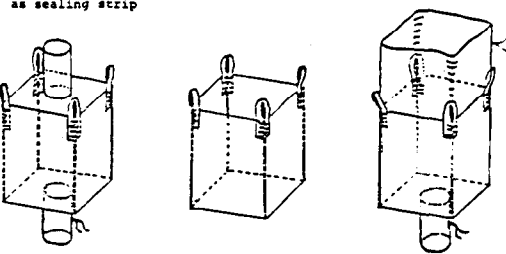
During loading: place the PE liner around the filling device an inflate it.

During lifting by fork lift truck: pay attention to round forks, lift only by one fork.

During lifting by crane hook: hook placed through the fabric sling, perhaps tie off the fabric previously.

Abb. 9: Zweipunktcontainer

The edge sewed-in belt serves simultaneously as sealing strip



STANDARD MODELS

Base dimensions cm	75 x 75	80 x 80	90 x 90	97 x 97
Load capacity (SWL)	500 - 1500 kg			
Lifting slings	4 pcs, standard 30 cm (or as required)			
Filling nozzle	Height abt. 50 cm, Ø 35 cm/45 cm/55 cm			
Discharge nozzle	Height abt. 50 cm, Ø 25 cm/35 cm/45 cm/55 cm			

OPTIONAL EQUIPMENT

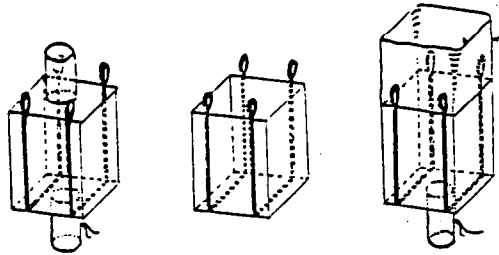
Safety factor	5:1, 6:1, 8:1
Overprint	single-colour, on one or two sides as requested
PP fabric	coated, PP 35 g/m ²
UV stabilized	

VOLUME	cm ³	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
75 x 75 cm	33	60	75	90	105	120	135	150	165	180	195	210	225	240	255	270	285	300	315	330	345	360	375	390
80 x 80 cm	33	60	75	90	105	120	135	150	165	180	195	210	225	240	255	270	285	300	315	330	345	360	375	390
90 x 90 cm	33	60	75	90	105	120	135	150	165	180	195	210	225	240	255	270	285	300	315	330	345	360	375	390
97 x 97 cm	33	60	75	90	105	120	135	150	165	180	195	210	225	240	255	270	285	300	315	330	345	360	375	390

Abb. 10: Gurtcontainer mit Kantgurten

- 2) Gurtcontainer mit Kantgurten:
Tragfähigkeit 500 - 2000 kg
Basismaße 75 x 75 cm bis 97 x 97 cm
Option: Einfüll- und Auslaufstutzen, PE-Innenfolie (Abb. 10)
- 3) Gurtcontainer mit umlaufenden Gurten:
Tragfähigkeit 500 - 2000 kg
Basismaße 75 x 75 cm bis 97 x 97 cm
Option: Einfüll- und Auslaufstutzen, PE-Innenfolie (Abb. 11)

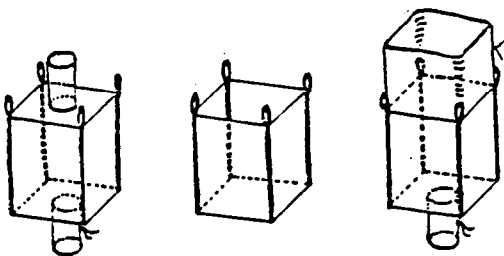
- 4) Gurtcontainer mit Kreuzgurten:
Tragfähigkeit 500 - 1500 kg
Basismaße 75 x 75 cm bis 97 x 97 cm
Option: Einfüll- und Auslaufstutzen (Abb. 12)



STANDARD MODELS	
Base dimensions cm	75 x 75 80 x 80 90 x 90 97 x 97
Load capacity (SWL)	500 - 2000 kg
Lifting slings	4 pcs, standard 30 cm (or as required)
Filling nozzle	Height abt. 50 cm, Ø 35 cm/45 cm/55 cm
Discharge nozzle	Height abt. 50 cm, Ø 25 cm/35 cm/45 cm/55 cm
OPTIONAL EQUIPMENT	
Safety factor	5:1, 6:1, 8:1
PE inner film	Thickness 90 to 115 µm (on request more)
Overprint	single-colour, on one or two sides as requested
PP fabric	uncoated, with or without inner film
UV stabilized	coated, PP 35 g/m ²

VOLUME	cm	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
75 x 75 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
80 x 80 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
90 x 90 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
97 x 97 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

Abb. 11: Gurtcontainer mit umlaufenden Gurten



STANDARD MODELS	
Base dimensions cm	75 x 75 80 x 80 90 x 90 97 x 97
Load capacity (SWL)	500 - 2000 kg
Lifting slings	4 pcs, standard 30 cm (or as required)
Filling nozzle	Height abt. 60 cm, Ø 35 cm/45 cm/55 cm
Discharge nozzle	Height abt. 50 cm, Ø 25 cm/35 cm/45 cm/55 cm
OPTIONAL EQUIPMENT	
Safety factor	5:1, 6:1, 8:1
PE inner film	Thickness 90 to 115 µm (on request more)
Overprint	single-colour, on one or two sides as requested
PP fabric	uncoated, with or without inner film
UV stabilized	coated, PP 35 g/m ²

VOLUME	cm	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
75 x 75 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
80 x 80 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
90 x 90 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
97 x 97 cm	5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

Abb. 12: Gurtcontainer mit Kreuzgurten

Spezifikation des Wollcontainers

Bändchen:
Breite: 2,5 mm
Titer: 2600 den
Festigkeit: 5,3 p/den DIN 53455
Dehnung bei Bruch: 28 % DIN 53455

Gewebe:
Festigkeit in Kett- u. Schußrichtung: 2300 N AWC TM30
Dehnung in Kett- u. Schußrichtung: 25 % AWC TM30
Weiterreißfestigkeit: 550 N AWC TM33
Gleitwert: 3,0 N AWC TM39

AWC = Australien Wool Corporation
TM = Testmethode

Großsäcke zur Schafwollverpackung - eine Entwicklung der Sparte Kunststoffmaschinen der Lenzing AG

Für den Transport von Schafwolle sind flexible Container aus PE-Geweben im Einsatz, die 200 kg Wolle so verpacken, daß Stapelbarkeit, Probenentnahme ohne Kontaminierung durch Fibrillate, Lagerung im Freien und Transport auf dem Seewege garantiert sind.

Die derzeitige teure Lösung, die Wolle in Containern aus PE-bzw. Jute-Flachgewebe zu verpacken, ist durch die Gefahr der Kontamination der Wolle mit Faserresten unbefriedigend.

Zur Lösung der Probleme wurde ein beschichtetes Rundgewebe aus PE-Bändchen mit hoher Festigkeit und Dehnung entwickelt, um

- hohe Weiterreißfestigkeit zu erlangen und
- durch die Beschichtung die Gefahr einer Verunreinigung der Wolle mit abgelösten Bändchen bzw. Fibrillaten zu vermeiden.

Geeignetes Beschichtungsmaterial bietet genügend hohen Gleitwiderstand (Gewebe gegen Gewebe), um eine gute Stapelbarkeit zu erreichen, andererseits wird die Reibung Gewebe gegen Stahl soweit reduziert, um beim Verdichten der gefüllten Container in Pressen ein Abgleiten des Gewebes an den Stahlwänden der Pressen gewährleisten zu können.

Die Verwendung von Rundgeweben vermeidet Nähte, d.h. gleichmäßige Festigkeit, ermöglicht eine vollautomatische Fertigung und spart 30 % an Rohmaterial, und das bedeutet weniger Abfall für die Entsorgung.

3. Ventilsack

Eine weitere sehr interessante Variante aus Polypropylen-Bändchengewebe ist der Kunststoff-Ventilsack (Abb. 13 - 15). Dieser ist ein geschlossener aus Polypropylen-Bändchengewebe hergestellter Flachsack mit Seitenfalten, bei dem sich, sobald der Abfüllvorgang beendet ist, das Ventil selbsttätig schließt. Je nach Füllgut und Einsatzzweck wird ein Gewebe aus verstreckten PP- oder PE-Bändchen, beschichtet oder unbeschichtet, mit oder ohne Perforierung, eingesetzt. Der Ventilsack dient zur rationalen Verpackung von automatisch abfüllbaren Schüttgütern.

ADVANTAGES OF THE LENZING VALVE SACK PLANT

Both valve sacks and open flat sacks can be manufactured.

High production safety of the plant due to three independently working units.

Simple handling and high degree of availability by use of a microprocessor control.

A universal plant design permits the processing of different plastic fabrics as well as the manufacture of various types of sacks for different applications.

No waste material or cuttings respectively from the manufacturing of Lenzing valve sacks.

DIMENSIONS OF THE LENZING VALVE SACK		
Sack length L	min. 680 mm	max. 1000 mm
Sack width B	min. 320 mm	max. 450 mm
Fusset depth T	min. 38 mm	max. 60 mm
Valve width VB	min. 80 mm	max. 125 mm
Cuff length ML	min. 100 mm	max. 200 mm

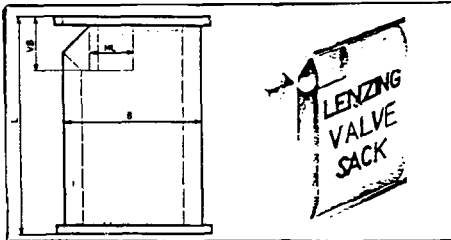


Abb. 13: Der Lenzing-Ventilsack

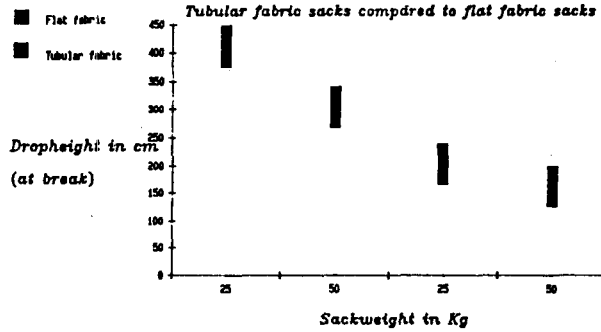


Abb. 14: Falltest nach DIN 55441

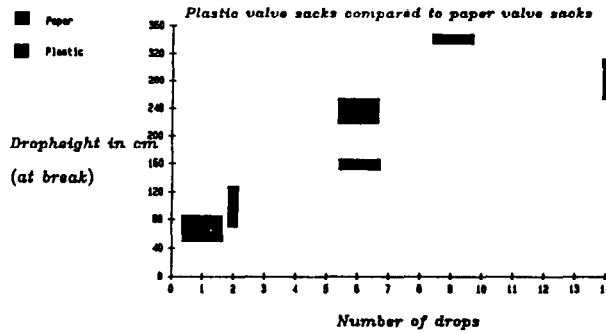


Abb. 15: Falltest nach DIN 55441

Die besonderen Vorteile dieses Sackes sind:

- Regranulierbarkeit bei reiner Kunststoffausführung,
- hohe Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse,
- minimaler Gewebeinsatz im Vergleich mit den derzeit marktüblichen Sacksystemen,
- automatische Aufsteckbarkeit auf Abfüllanlagen,
- optimale Sackfestigkeit durch Schlauchgewebe,
- gutes Abdichten beim Ventil durch spezielle Ventilgeometrie,
- der gefüllte Sack ist durch die spezielle Ventilform kastenförmig - dadurch ergibt sich eine sehr gute Stapelbarkeit.

Der mit Seitenfalten ausgestattete Sack aus Polypropylengewebe hat ein Ventil mit einer Kunststoffmanschette und ist am Sackboden und -mund durch eine Naht - wahlweise mit Reiterbandverstärkung oder einfacher Naht, die durch Umlegen des Materials erfolgt - verschlossen. Zusätzlich kann eine Perforie-

rung angebracht werden, um die entsprechende Entlüftung beim Abfüllvorgang zu gewährleisten.

Abhängig von Korngröße, Korngrößenverteilung, Verdichtungsfähigkeit und anderen Parametern des Füllgutes lassen sich die Sackdimensionen und Perforierungsstärken genauestens abstimmen. Ebenso läßt sich die Ventildimension an die vorhandene Abfüllanlage anpassen.

Neben Düngemitteln, Chemikalien, Granulaten, landwirtschaftlichen Produkten u.a. hat sich diese Sackart besonders bei der Verpackung von Zement bewährt.

Seit 1855 KORROSIONSSCHUTZ W. HÖHNEL LINZ



Stahlbrandschutz
F30, F60, F90
auch im Freien

Betonsanierung

A-4021 Linz/Donau, Bischofstraße 5
Tel. 0732/272606 Serie, Telefax DW 44, FS 02-1469
Postfach 202, Telegrammadresse: HÖHNEL KG
KORROSIONSSCHUTZWERK: LINZ, Zamenhofstraße 41
Eigene Abteilung für Malerei, Tapeten, Schilder

Inserentenverzeichnis

	Seite
Austria Faserwerke Ges.m.b.H. A-4860 Lenzing	9
HÖHNEL KG, Korrosionsschutz A-4021 Linz, Postfach 202	63
LENZING AG A-4860 Lenzing	
Lenzing Viscose für Nonwovens	35
Lenzing P84 - Staubfilter	4
Mayreder, Kraus & Co., Bauges.m.b.H. A-4020 Linz, Sophiengutstr. 20	52
MOBIL OIL Austria AG A-1015 Wien, Schwarzenbergplatz 3	52
SAFEMATIC Percha D-8130 Starnberg, Postfach 1329	16
W. Schlafhorst & Co. D-4050 Mönchengladbach 1, Postfach 205	17
Schubert & Salzer, Maschinenfabrik AG D-8070 Ingolstadt, Postfach 260	28
Chemische Fabrik STOCKHAUSEN GmbH D-4150 Krefeld 1, Postfach 570	21/22
SULZER RÜTI, Gebrüder Sulzer AG CH-8630 Rüti, Schweiz	51
XOMOX Int. GmbH, Tuffin Armaturen D-8990 Lindau/Bodensee, Postfach 3240	58

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

DIE REDAKTION