

CELLULOSA Konstfiber

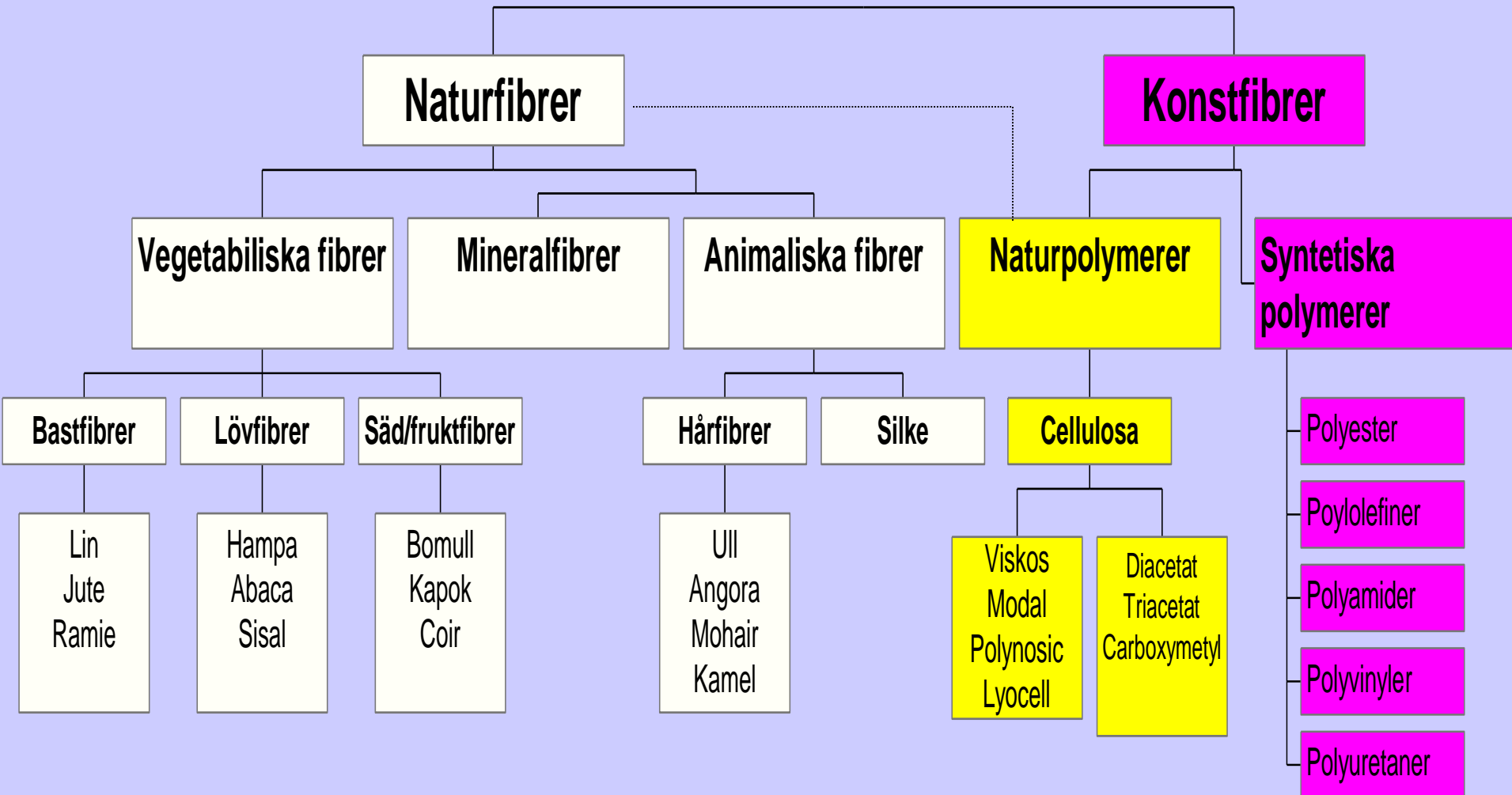
Viskosprocessen hos Svenska Rayon

Carl-Axel Söderlund

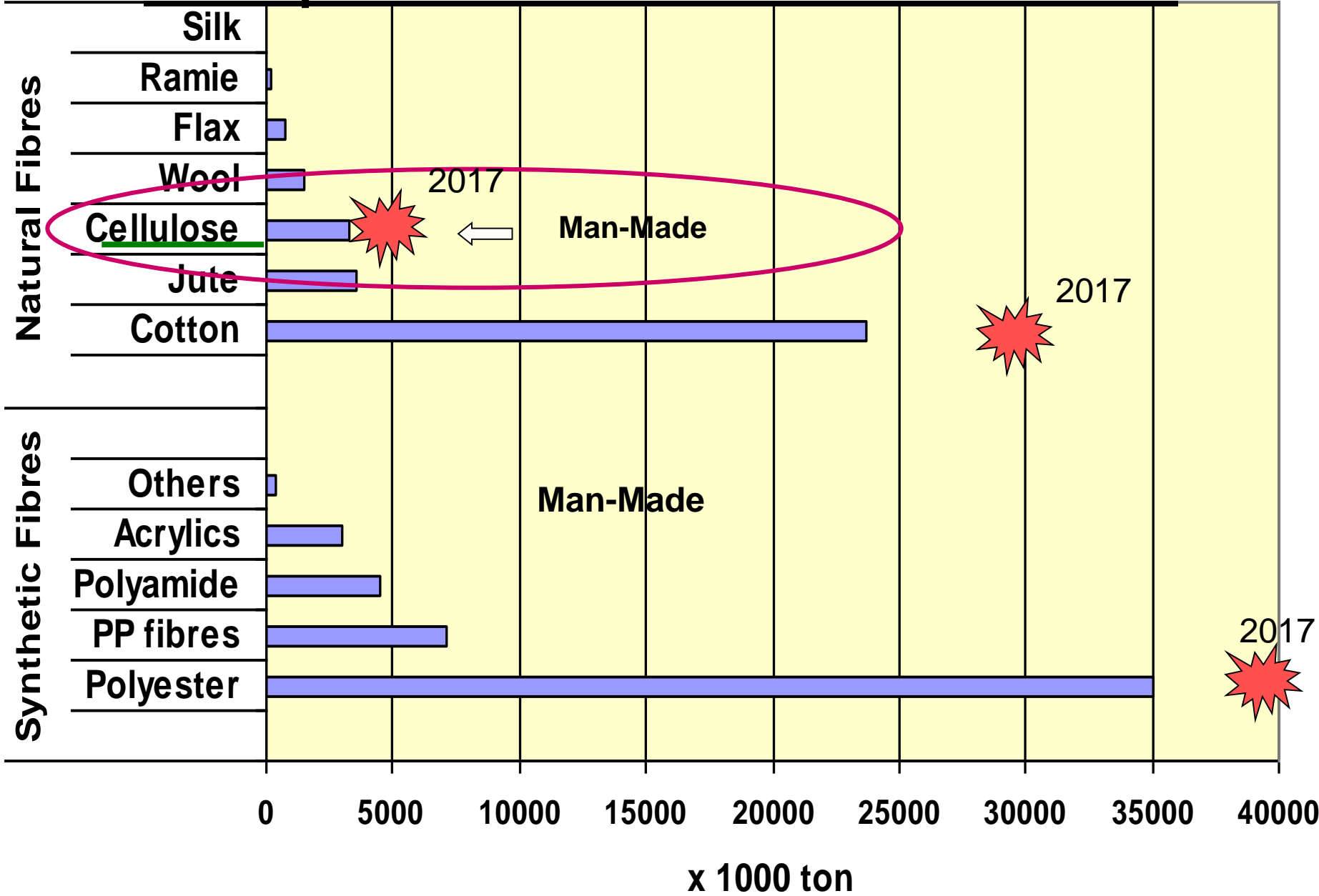
2019 – 10 - 01

CAS Fibre Consulting

Klassificering av fibrer



Världsproduktionen av textila fibrer år 2010



Konstfiber av cellulosa - utvecklingshistoria

1846 - C.F Schönbein utvecklade:

Cellulosa + salpetersyra = Nitrocellulosa

1857 - M.E. Schweitzer löste:

Cellulosa + kopparoxid + ammoniak = Cupro

1892 - Cross, Bevan, Beadle patenterade:

Cellulosa + natronlut + koldisulfid = Viskosprocessen

1904 - G. Miles utvecklade:

Cellulosa + ättiksyreanhydrid + aceton = Acetatfiber

1969 - Eastman Kodak och American Enka patenterar:

Cellulosa + N-Metylmorfolinoxid = LYOCELL

1982 - Neste utvecklar:

Cellulosa + urea + ammoniak = Carbamat processen

2003 - EU 6:e ramprogrammet utvecklar:

Cellulosa + enzym + natronlut = BIOCELSOL

2006 – BASF utvecklar:

Cellulosa + joniska lösningsmedel = Basil

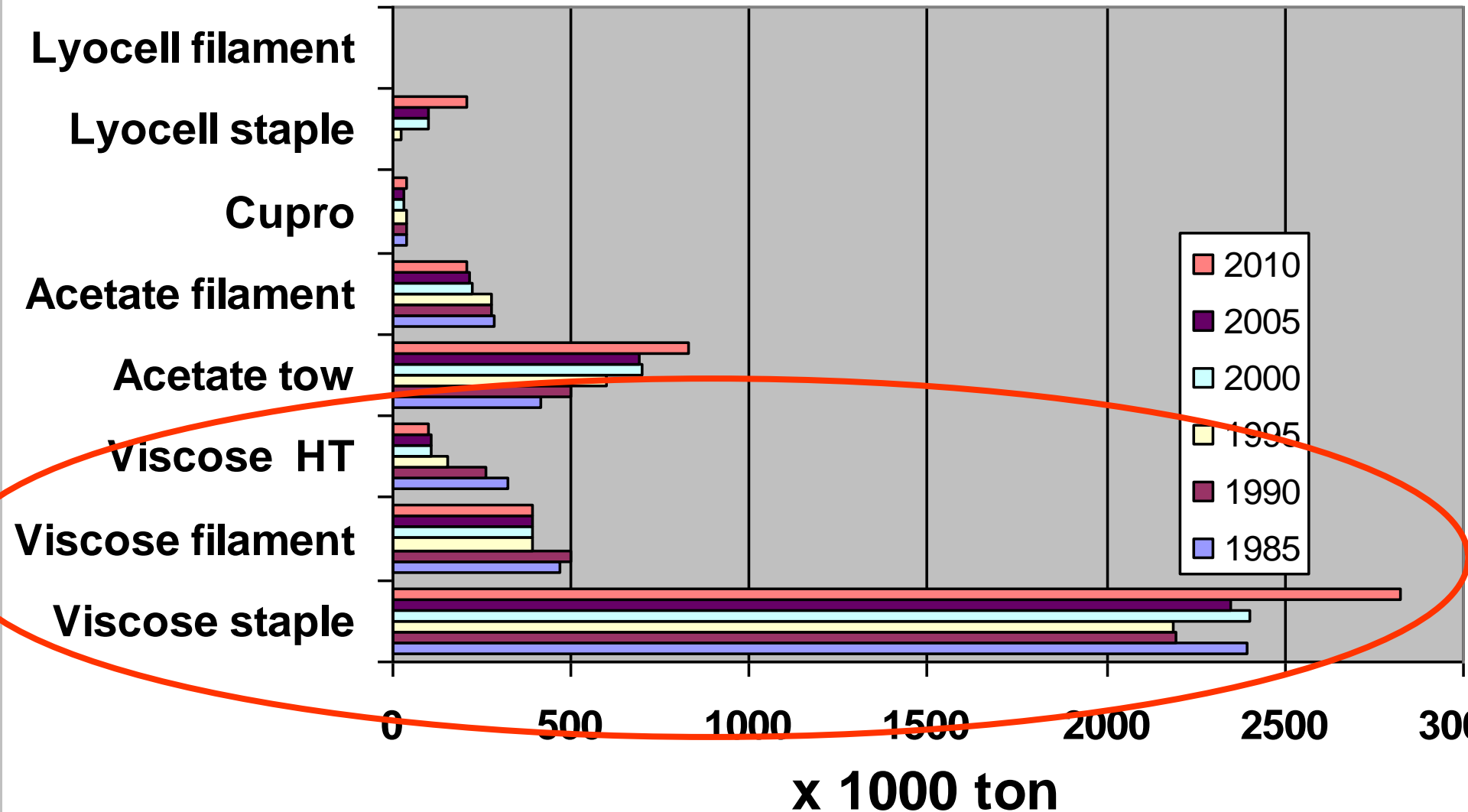
2011 – Södra utvecklar:

Cellulosa + urea/enzym/hydrotermisk + NaOH = CelluNova

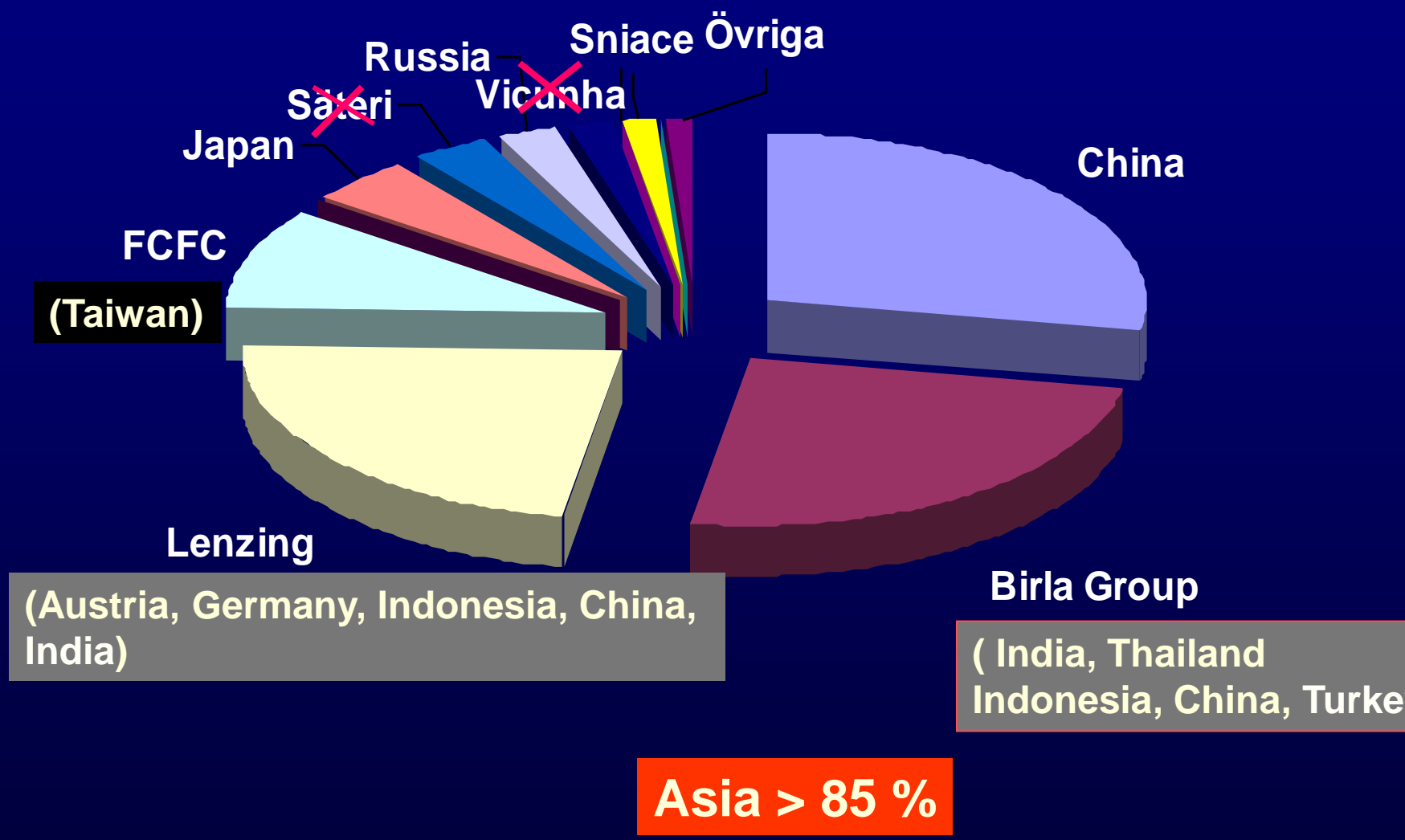
2019 - StoraEnso, IKEA, H&M, Kiram utvecklar:

Cellulosa + aktivering + kall NaOH = TTT

Produktionskapacitet för cellulosa konstfibrer 2010



World Producers of Viscose Staple Fibres year 2005



Råvaror i viskostillverkningen

För att tillverka 1 kg viskosfiber åtgår:

– Cellulosa	1.034 kg	Viskoslösning
– NaOH	0,633 kg	Viskoslösning
– CS ₂	0,174 kg	Viskoslösning
– Hjälpkemikalier	0,1 kg	Viskos + spinnbad
– H ₂ SO ₄	0,837 kg	Spinnbad
– Vatten	ca 600 l	Tvätt- och kylvatten
– Ånga	9,2 kg	Indunstning, tork
– El	1,75 kWh	Process
– Olja	0,95 kg	Ångtillverkning

Som biprodukt erhålles Na₂SO₄ som kalcinerat salt eller Glaubersalt. Utbyte ca 50-55%

Cellulosa som råvara

- Årlig återväxt av cellulosa 40 000 Milj. ton/ år
- Cellulosa som råvara (massa + 50% returfiber) 400 Milj. ton/år

Cellulosa använt som fiber och derivat 7 Milj. ton/år

– Viskos	65 %
– Acetat	13 %
– CMC	7 %
– MCC	5 %
– Nitro	5 %
– Övrigt	5 %

- Varför så lite cellulosa?
 - Inga smältprocesser
 - Problem med lösningsmedel
 - Låga cellulosakoncentrationer
 - Oljebaserade syntetiska produkter billigare än cellulosa
 - Pris / egenskaper är bättre för syntetiska polymerer än cellulosa

- Softwood
 - Norway spruce
 - Scots pine
 - Larch
 - White & black spruce
 - Jack & lodgepole pine
 - Balsam fir
 - Douglas fir
 - Southern pines
 - Hemlocks
- Hardwood
 - Aspen
 - Birch
 - Oak
 - Maple
 - Beech
 - Eucalyptus
 - Tropical Mix
 - Acacia
- Non wood
 - Cereal straws
 - Sugar cane bagasse
 - Bamboo
 - Cotton linters
 - Bast (Flax, jute, ramie)
 - Leaf (Hemp, Abaca, Sisal)
 - Grass

Krav på dissolvingcellulosa

Parametrar

(Minimum krav.)

– α -cellulose, %	>88
– R18,%	>90
– R10,%	>85
– Pentosan, %	<6
– Extrakt (EtOH),%	<0,06
– Extrakt DCM,%	<0,4
– Aska, %	<0,1
– SiO ₂ , ppm	<60
– Fe, ppm	<12
– Mn, ppm	<1
– Ca, ppm	<250
– Mg, ppm	<50
– Ljushet. ISO, %	>90
– Viskositet, TAPPI, cP	12-20-60
– Viskositet, I CED, ml/g	< 650

Hög renhet

- Askhalt låg, lågt metallinnehåll
- Hartser låg andel ,extraheras och tvättas ur
- Smuts lågt antal smutspartiklar
- Vithet hög

Cellulosa / hemicellulosa

- Hög alfa-cellulosa halt
- Små hemiförluster, R10, R18

Molekylära egenskaper

- Medel kedjelängd DP anpassas för processen
- Snäv molekylviktsfördelning Mw (DP spridning)
- Polydispersivitet (Mw / Mn) låg
- Kristallinitet och amorfa regioner

Hög reaktivitet

- Utbyte % (Fock's metod) högt
- Filtrerbarhet Kw (Treibers metod) låga värden

Some Dissolving Pulp producers on the world market

PRODUCERS

CAPACITY

Kt/a

Buckeye	(southern pine sulphate)	• 150
Rayonier	(southern pine sulphate)	• 150
Neucel	(90% hemlock + fir + spruce ECF sulphite)	• 100
Bacell	(TCF eucalyptus sulphate)	• 360
Saiccor	(eucalyptus (+ acacia) ECF sulphite)	• 600
Borregaard	(spruce sulphite)	• 140
Domsjoe	(TCF spruce + pine sulphite)	• 240
StoraEnso	(ECF birch sulphate)	• 400
Södra Mörrum	(ECF birch sulphate)	• 170
Tembec	(spruce, fir, hemlock, hardwood (aspen) sulphite)	• 350
AV Cell	(spruce, fir, hemlock, hardwood sulphite)	• 120
<u>SNIACE</u>	(TCF eucalyptus sulphite)	• 70
Toba Pulp	(mixed hardwoods sulphate)	• 180
Kotlas	(spruce sulphite)	• 70
Baykalsk	(larch sulphate)	• 50
<u>Lenzing</u>	(TCF beech sulphite)	• 220

Domsjö Biorefinery i Örnsköldsvik



Domsjö Affärsområden

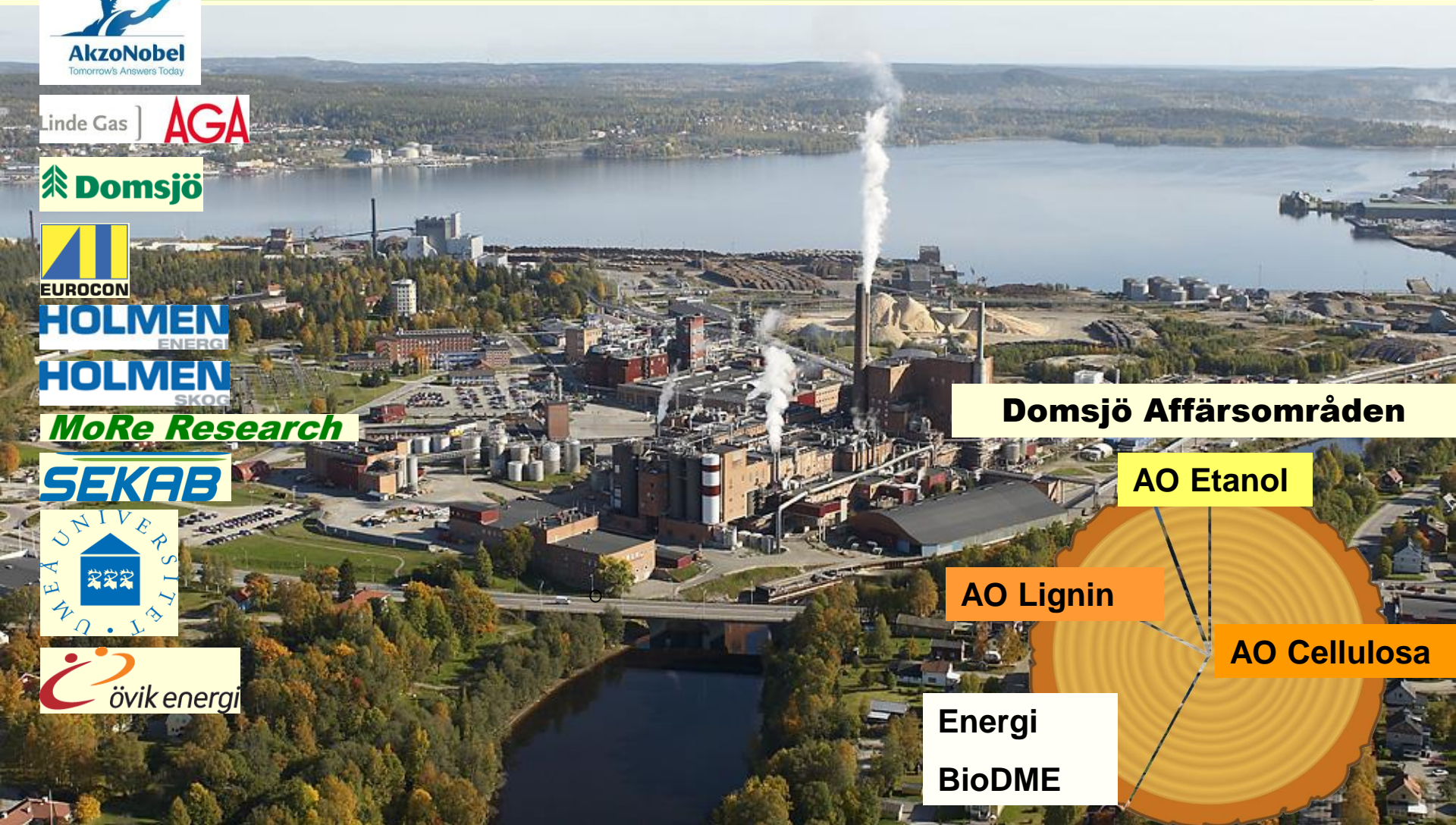
AO Etanol

AO Lignin

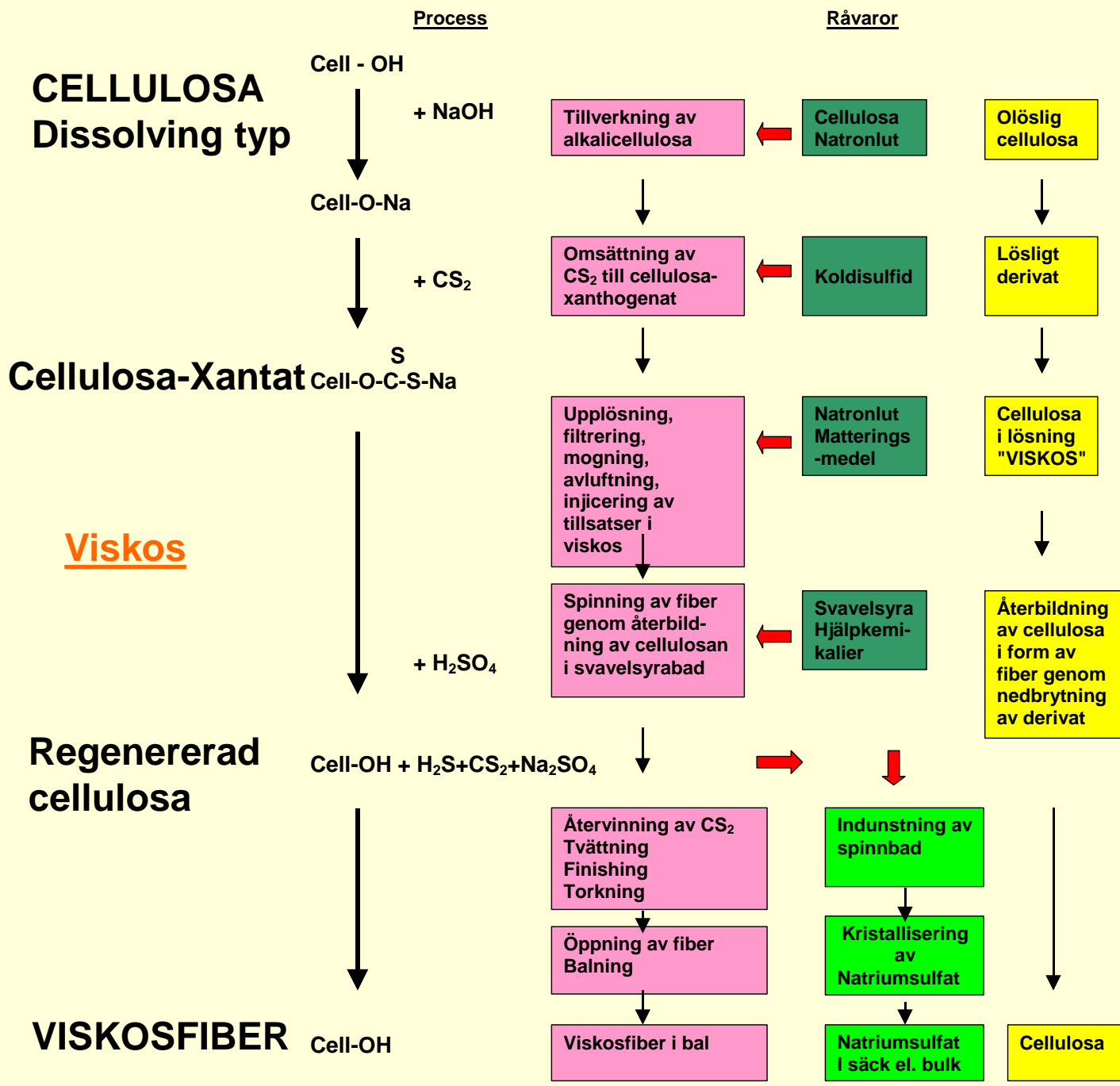
AO Cellulosa

Energi

BioDME



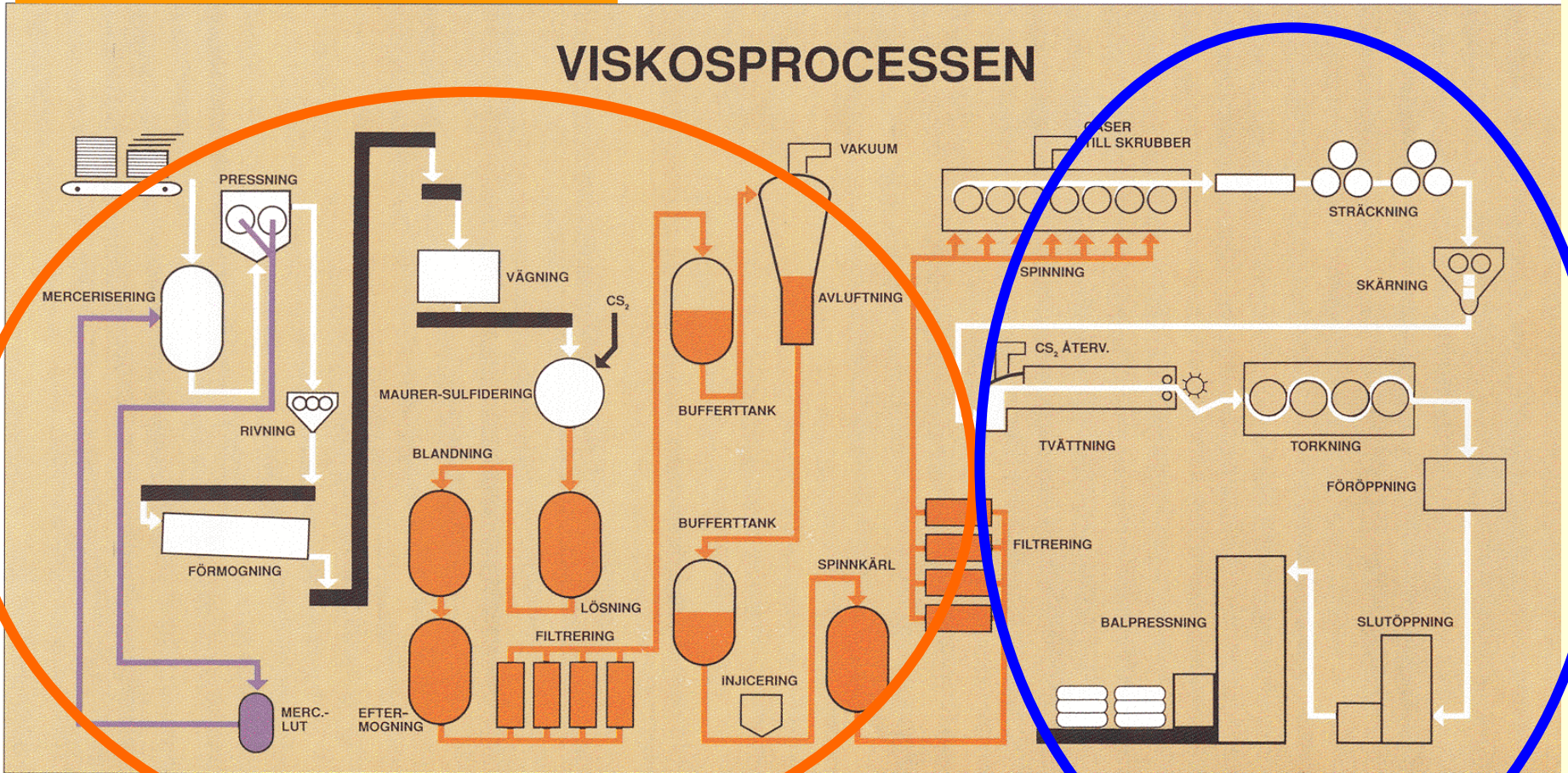
**V
i
s
k
o
s
p
r
o
c
e
s
s
e
n**



VISKOSPROCESSEN

Tillverkning av viskoslösning

Spinning av viskosfiber



1 kg dissolvingmassa ger 1 kg viskosfiber

Mercerisering

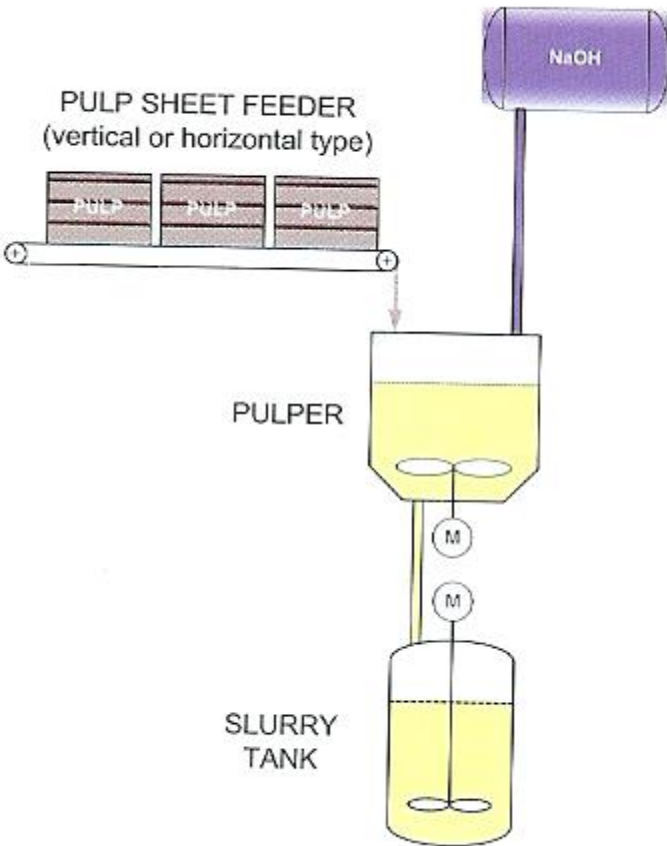
Processen startar med att ark av dissolvingmassan matas till en slurrytank med 18%-ig NaOH.

Under kraftig omrörning omvandlas massan till alkalicellulosa AC

Arkmatare

Slurry

Massabal



Rivning

Efter avpressning av överskottslut så rives alkal cellulosan AC i speciella pinn-rivare. Detta görs för att öka reaktionsytan på AC för jämnare O_2 fördelning i förmogning och bättre upptagning av CS_2 vid sulfideringen



Rivare

Riven
alkal cellulosa



Förmogning

Efter slurrypressarna påbörjas en kemisk nedbrytning av cellulosan genom att den får passera genom en roterande trumma. Det som händer i trumman är att luft (syre) reagerar med alkalicellulosan (så kallad oxidation). Under reaktionen med syre delas varje cellulosa kedja upp i ungefär 4 delar - d.v.s. genomsnittslängden på en cellulosa kedja blir fyra gånger kortare. Normalt tar denna process ca. 5 timmar i en temperatur av 40 grader.

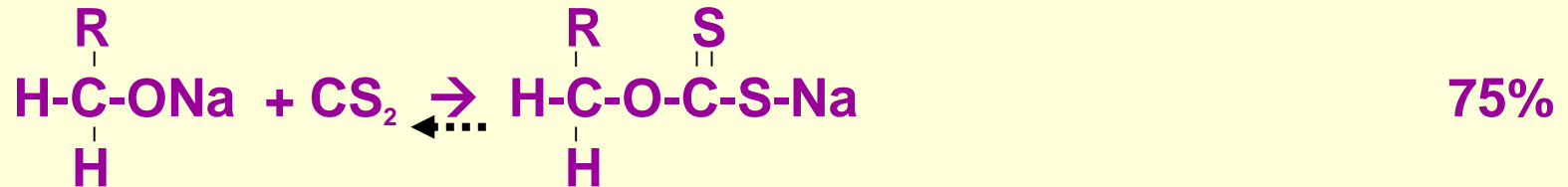


AC

Spjäll reglerar
uppehållstid i
trumman eller
nedbrytning av AC
dvs viskositeten

SULFIDERING eller XANTHOGENERING

Huvudreaktion i wet-churn:



Alkalicellulosa

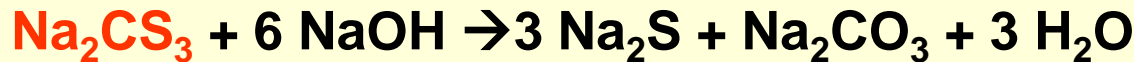
Cellulosa xanthatogenat

Ester av en svag och obeständig syra

Sidoreaktioner:



Natrium trithiocarbonate



Dessa biprodukter ger **den orange färgen** i viskosen

Sulfidering

Kolsvavlan reagerar med cellulosan och bildar något som kallas natriumcellulosa-cellulosaxantogenat. Reaktionen sker i ett tryckkärl (wetchurn) med kvävgas atmosfär. Kvävgasen används för att minska risken för explosion.

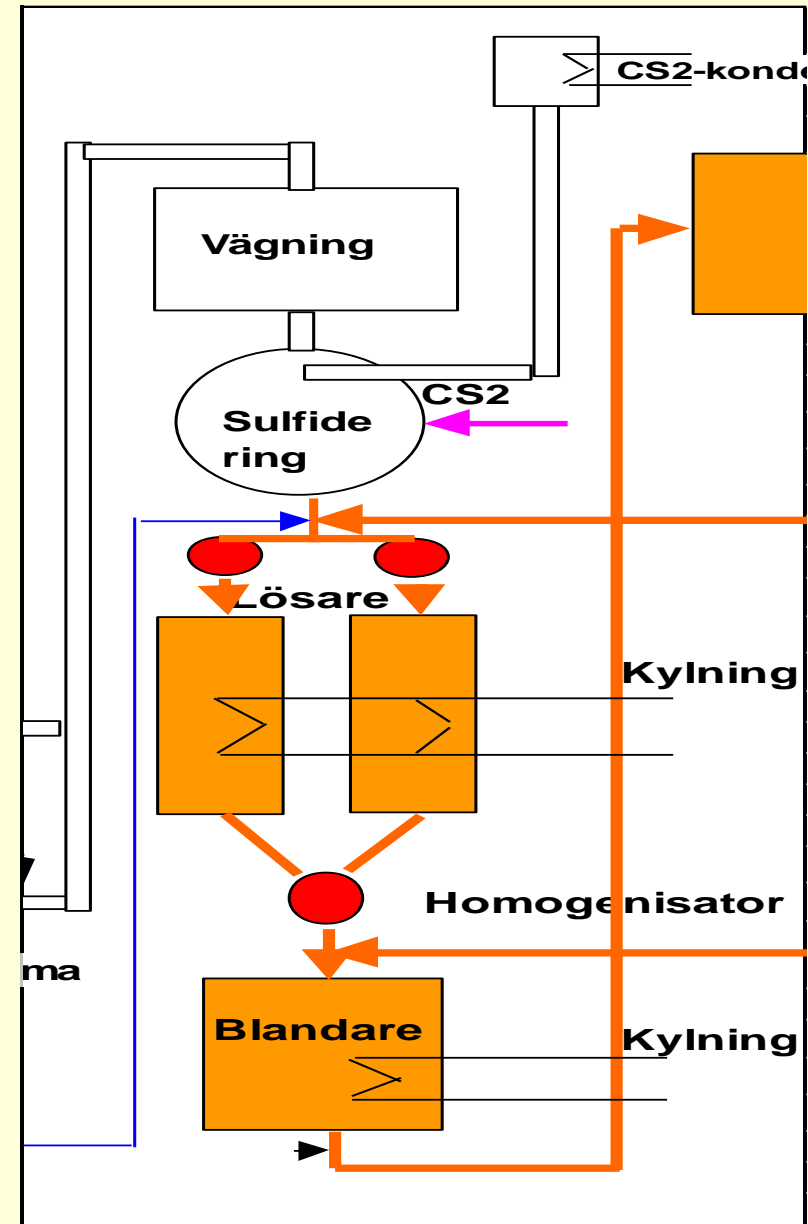


Lösning och blandning

Viktiga parametrar:

- NaOH konc. ca 1-3% beroende på AC.
- Låg temperatur vid lösning. Xantatet har större löslighet i kall lut.
- NaOH vid start 0-5 °C, vid lösning 8-12 °C.
- Malning av xantatet vid passage till lösning
- Användning av homogenisatorer som mal till finare partiklar. Underlättar lösningsförloppet och spar energi.
- Lösning sker batchvis, viskos från lösare blandas för utjämning av viskosen.
- Viskosens sammansättning (stapelfiber):

– Cellulosa	9-10%
– NaOH	5-6%
– CS ₂	3%
– H ₂ O	ca 80%



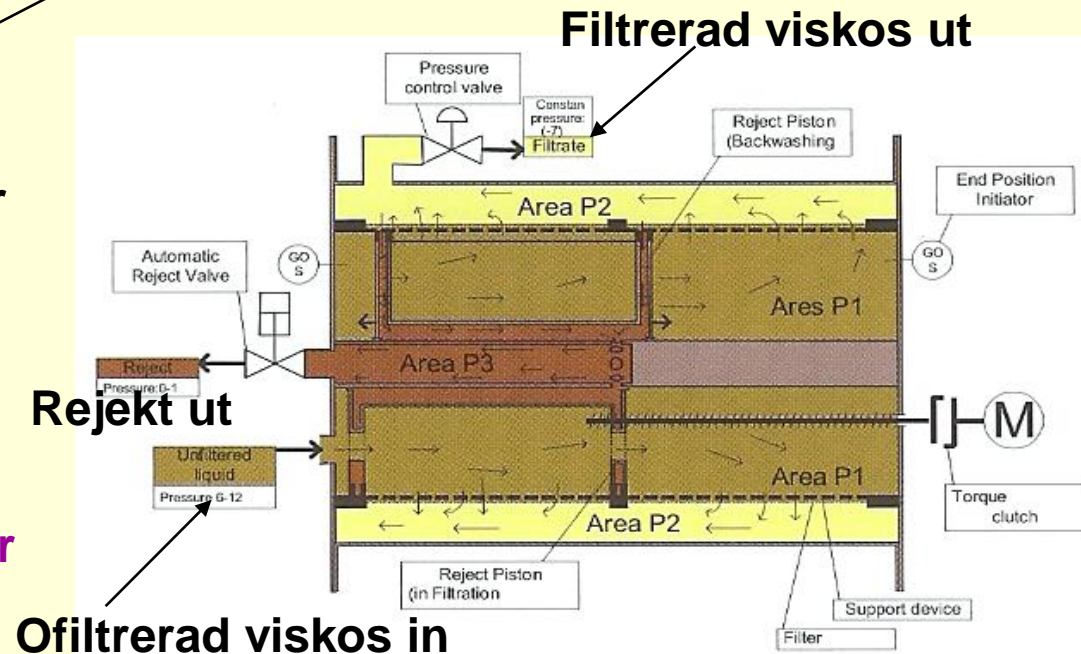
Filtrering

Filtrering görs för att avlägsna olösta fiberrester, xantogenat-gel och smutspartiklar. Ju finare titer eller starkare fiber, ju bättre måste filtreringen vara. Partiklar större än 15-20 my filtreras bort. I viskosfabriker finns vanligen 2-3 system med filterpressar. Rejekt från backspolning upparbetas och returneras till viskossystemet.

Apparatur:

- **Ramfilterpressar** med eller utan backspolning
- **Funda filter** med polymerer som filtrerhjälpmedel
- **KKF- och Maurerfilter** med sintrad metallduk
- På spinnmaskiner som **ljusfilter**
- I spinndysor som **textilfilter**

KKF -filter



Analys av VISKOS till spinning

Sammansättning:

- Cellulosahalt, % 9,9 - 10,1
- NaOH, % 5,7 - 5,9
- CS₂ %, på cellulosa i viskos 27 - 31
- Gamma-tal (antal x-grupper) 35 - 44
- Totalsvavel, % 1,9 - 2,5

Tillsatser:

- Modifier, kg/ton viskos 1,0 - 1,5
- TiO₂, % 0 - 1,0

Egenskaper:

- Viskositet, SKF (sek kulfall) 45 - 55 (M 65-75)
- cP eller DP 2,9 - 3,5 (250 - 320)
- Filtrerbarhet, Kw (gelpartiklar) 3 -10
- Saltpunkt, (NaCl eller NH₄Cl) 3,5 - 4,5
(Koagulerbarhet vid spinning)
- **OBS! Viskosen innehåller ca 10% cellulosa, 6%NaOH, 3% CS₂, 1% tillsatser och 80% vatten**

Tillverkningsdata för några typiska viskosprodukter

	Stapel-fiber	Modal-fiber	Textil-filament	Super III cord	Cellofan
<u>Viskos</u>					
Cell %	9	6...7,5	8,5	7	8...9
NaOH %	5,6	6...7	5,5	5,8	5...5,5
CS2 % på cell	33	40	33	40	30
gamma tal	40	<58	39	47	25...30
Viskositet Kulfall sek	40 - 60	80 - 100	40 - 60	80 - 100	40 - 60
<u>Spinnbad</u>					
H2SO4 g/l	120	75	140	70	130..140
Na2SO4 g/l	320	150	240	150	190..250
Znso4 g/l	16	50	10	70	

Spinning och efterbehandling av viskosfiber

Teknik använd på Svenska Rayon AB

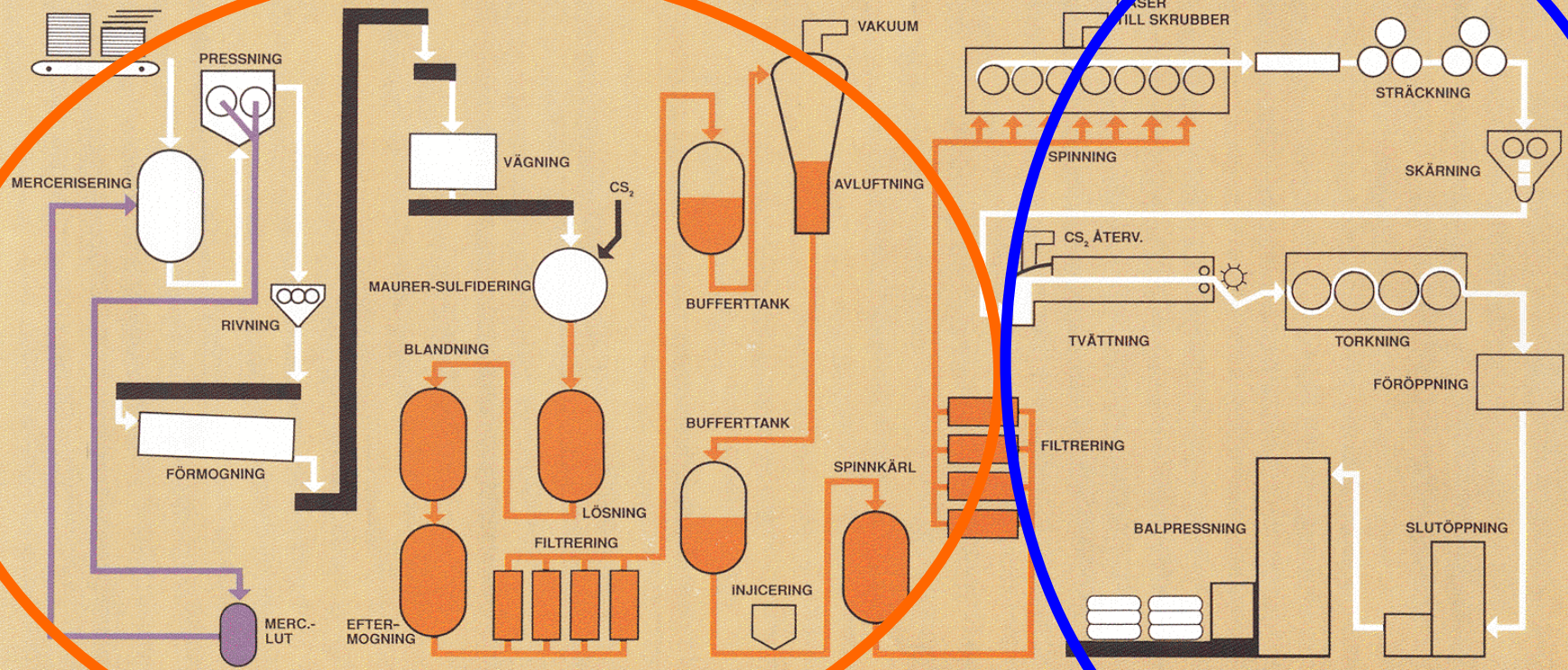
- Spinning
 - Spinnutrustning, dysor
 - Spinningens kemiska reaktioner
 - Processvariablers inverkan på fiberegenskaper
- Sträckning
- Skärning
- CS₂-återvinning
- Tvättning
- Finishing
- Torkning
- Balning

VISKOSPROCESSEN

Tillverkning av viskoslösning

Spinning av viskosfiber

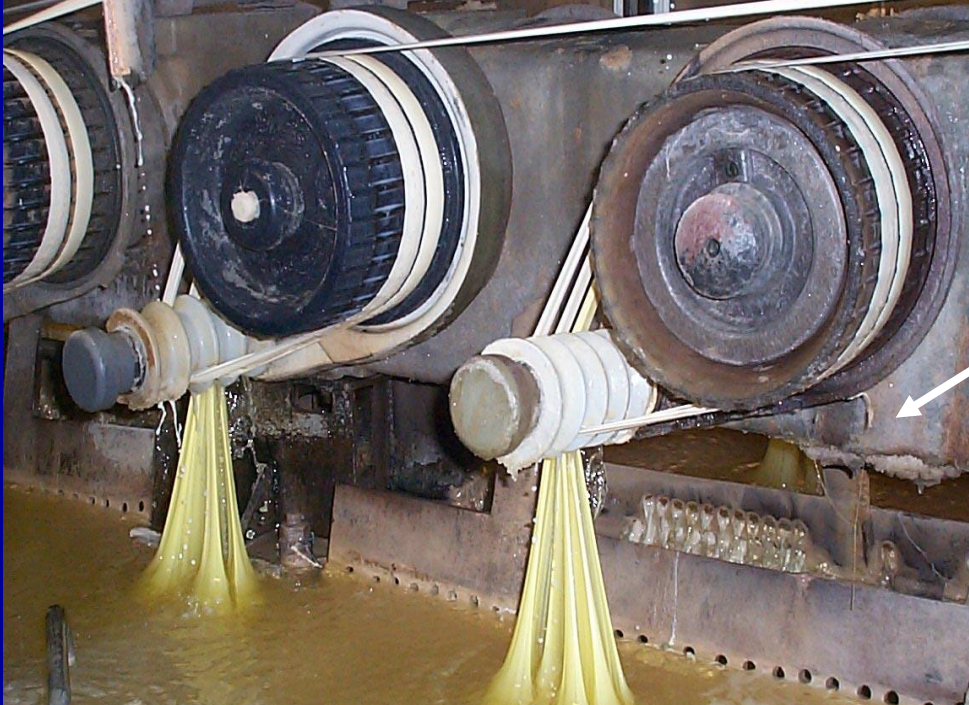
VISKOSPROCESSEN



SPINNMASKIN

SRA Säteri

I spinningen regenereras (tillbakabildas) den lösta cellulosa till cellulosa i fiberform. För att en fullständig regenerering ska ske så måste ett spinnbad användas. Spinnbadet består av svavelsyra (ca. 10%), natriumsulfat, zinksulfat, vatten och spinnbads-tillsatser.



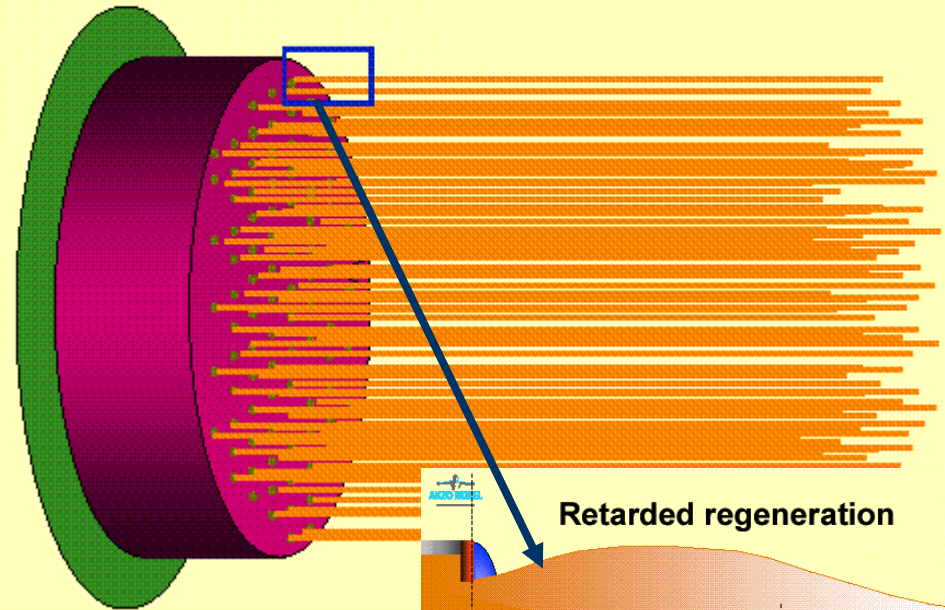
Clusterdysa för spinning av stapelfiber

Clusterdysa med 19 spinndysor
30050hål / 50 μ

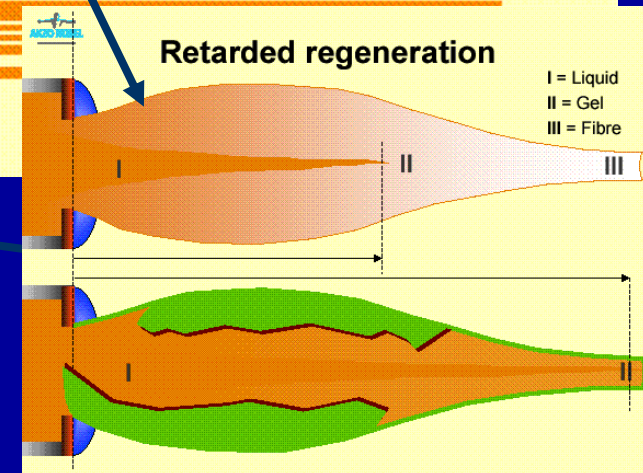
Spinndysa med 1560 hål/ 50 μ



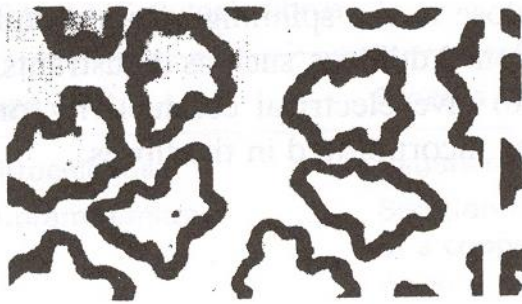
The spinning/regeneration



Retarded regeneration



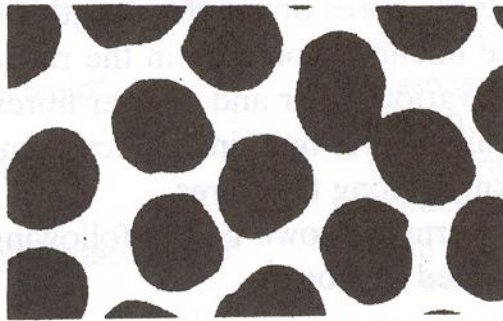
Tvårsnitt på viskosfiber



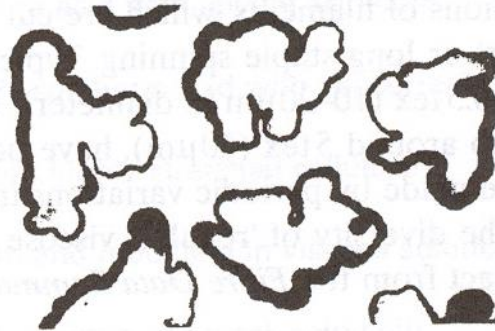
(a)



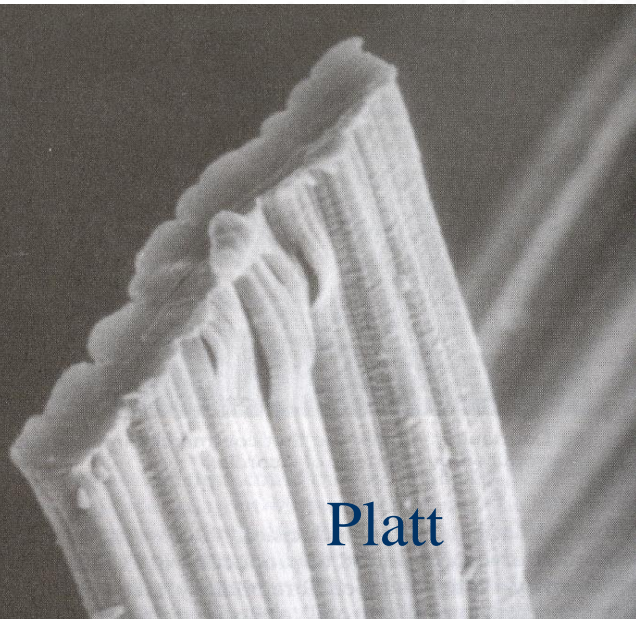
(b)



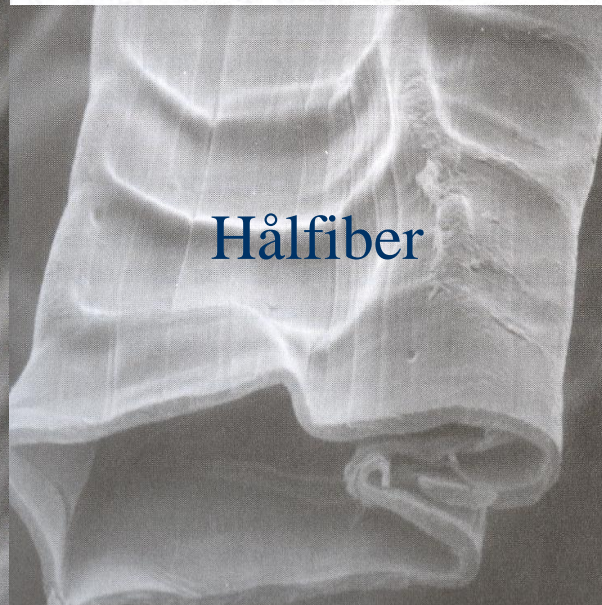
(c)



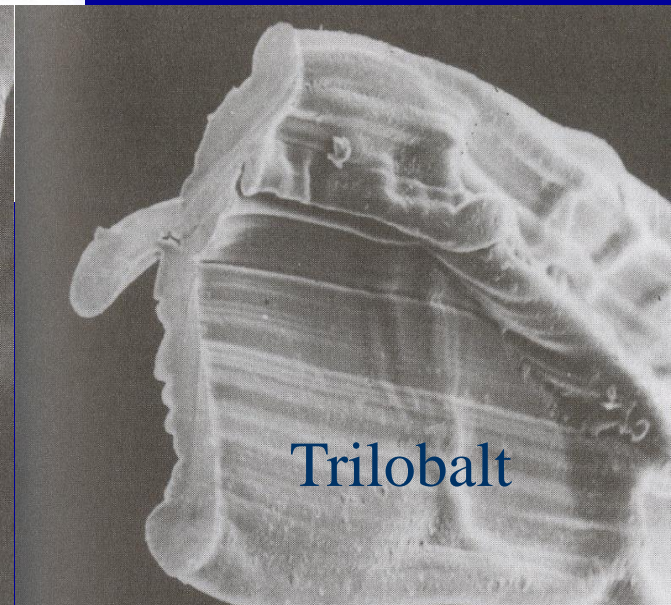
(d)



Platt

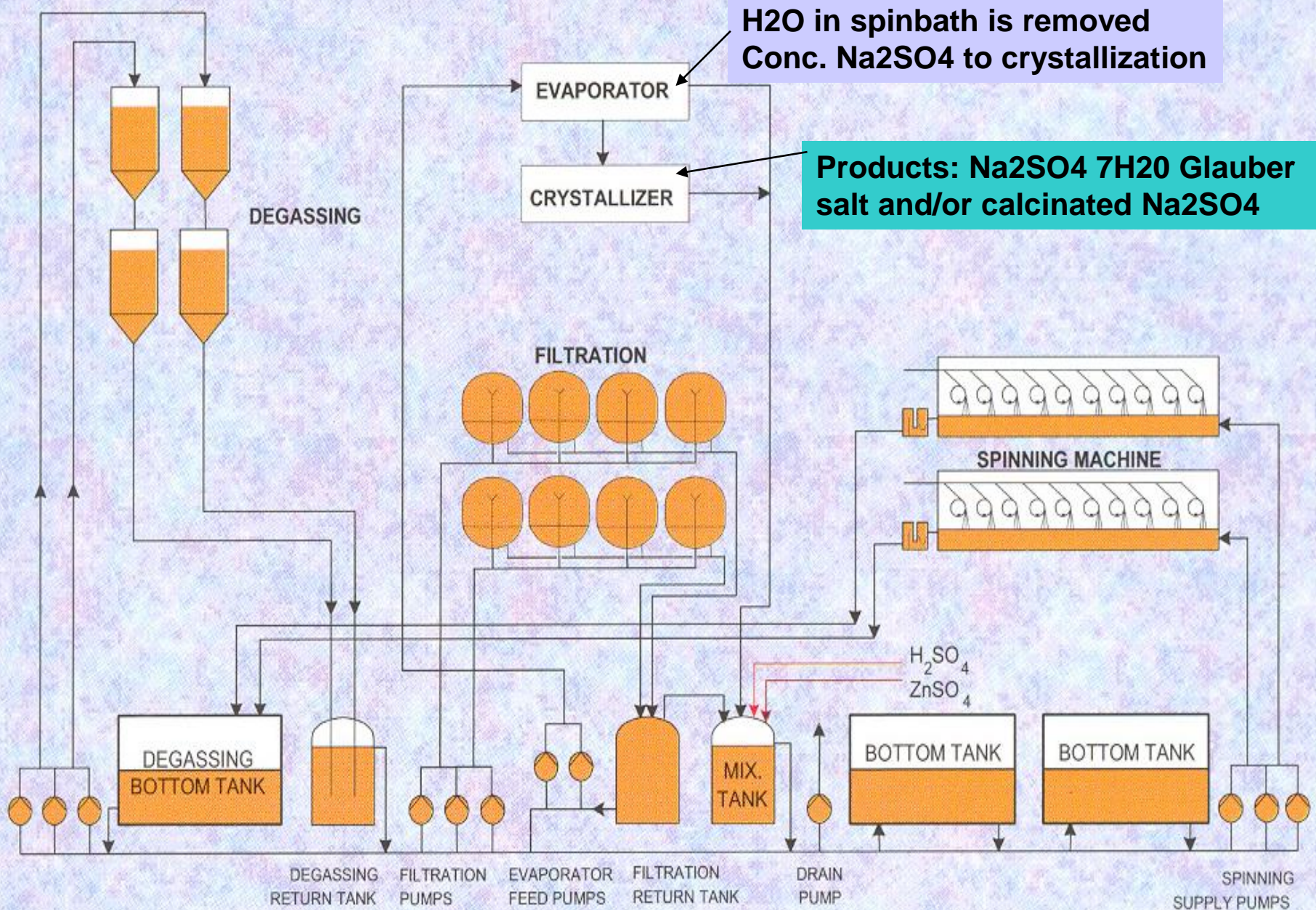


Hålfiber



Trilobalt

SPINBATH CIRCULATION FOR A VISCOSE STAPLE FIBRE PLANT



Skärning

Beroende på applikationer skärs viskosfiber i olika längder. Efter spinning samlas filamenterna till en grov kabel som skärs. För korta till långa fibrer används olika skärteknik:

- **Giljotinskärmaskiner** 0,5-5 mm Flockfiber
- **Lummas skärhjul** 5-20 mm Kortfiber
- **Maurer + Lenzing typ** 20-150 mm Stapelfiber
- **Gru-Gru maskiner** 30- 120mm Stapelfiber

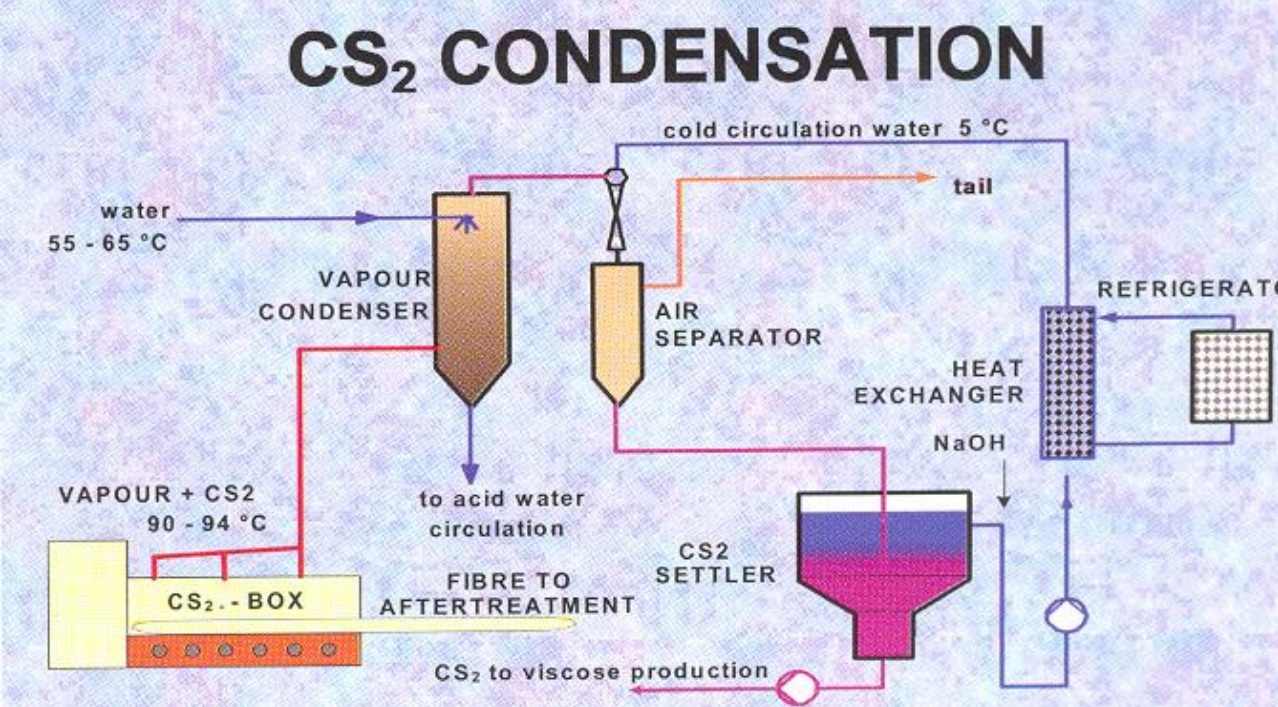


Efter att fibern är sträckt och skuren i förutbestämda längder på spinnmaskinerna så skall den tvättas ren från slaggrester.

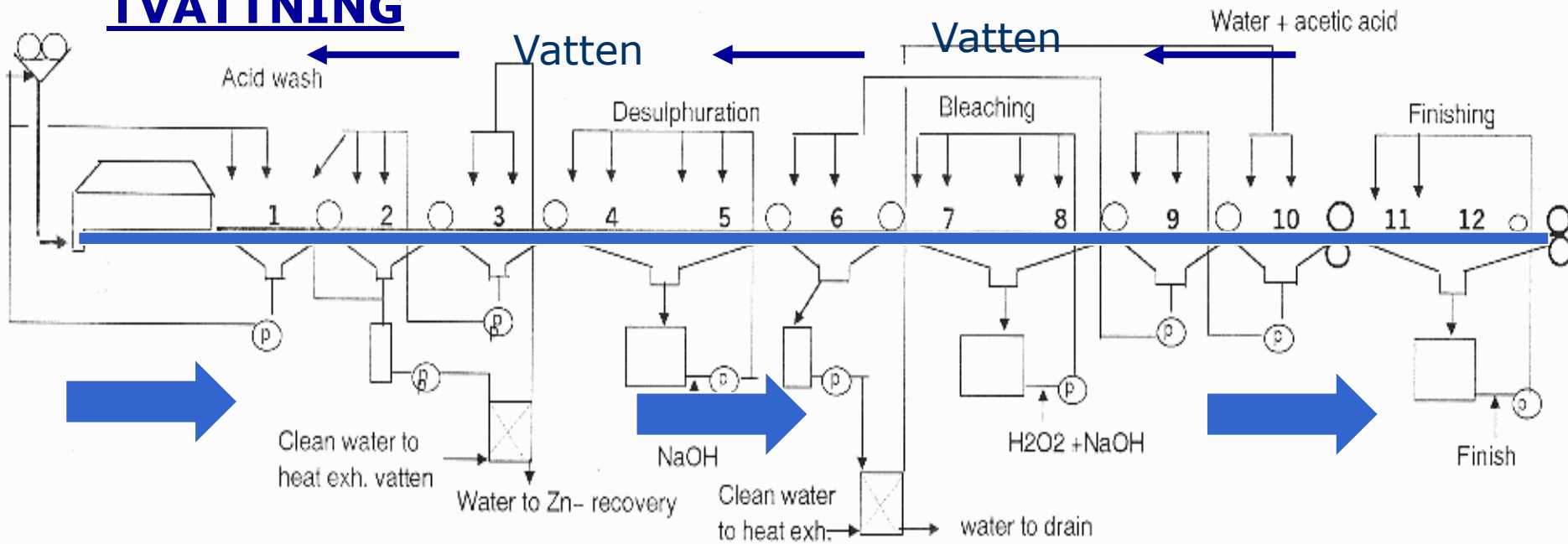


CS₂ återvinning

Vid spinning i H₂SO₄ bad koaguleras och regenereras cellulosan till viskosfiber varvid CS₂ frigörs. I CS₂-återvinningen tillförs ånga varvid CS₂ lämnar fibern och kondenseras. Ca 40-60% av tillsatt CS₂ kan återvinnas.



TVÄTTNING



Föroreningar i fiber som skall tvättas bort:

- Na_2SO_4
- H_2SO_4
- ZnSO_4
- S
- ZnS
- Svavelföreningar
- Modifiers
- Spinnbadsmedel
- CS_2 , H_2S

Tvättsekvens

Motströmstvätt på vira eller lameller

1. Sur tvätt 90 °C
2. Avsvavling 80 °C
 - Na_2S / NaOH
3. Vattentvätt
4. Blekning 60 °C
 - H_2O_2 eller NaClO
5. Sur tvätt
6. Vattentvätt 60 °C

Torkning

Torken är ca 25 m lång.
16 roterande trummor
torkar fibern. Ca 5 ton
ånga förbrukas / timme.



Efter att fibern har torkats och
konditionerats går den igenom
en slutöppning varefter den är
klar för paketeringen



Torr fiber

BALNING

Balning i helautomatisk balpress

Vanlig balvikt är 200-300 kg/bal.

Balar emballeras med polyeten plast. Varje bal förses med slutligen med en etikett som anger sort, fukt, vikt och individuellt balnummer.

Före leverans testas fibern på kemiska- och textila parametrar. Certifikat för tester på mikrobiologiska parametrar utfärdas.



Viskosprodukter

- **FIBRER**
- **Filament**
 - Textilfilament
 - Textil, (vävning, stickning)
 - Cord
 - Bildäck
 - Teknisk textil
 - Kabel
 - Flockfiber
 - Kortfiber
- **Stapel fiber**
 - Textilfiber
 - Bomullstyp
 - Ulltyp
 - **Modal** (högstark textilfiber)
 - **Polynosic** (högstark textilfiber)
 - Hygienfiber
 - Nonwoven
 - Short Cut
- **CELLOFAN**
- **KORVSKINN**
 - Viskos på nonwovens
 - 100% viskos
- **SVAMPAR**
 - Armerad viskos
 - Wettex typ

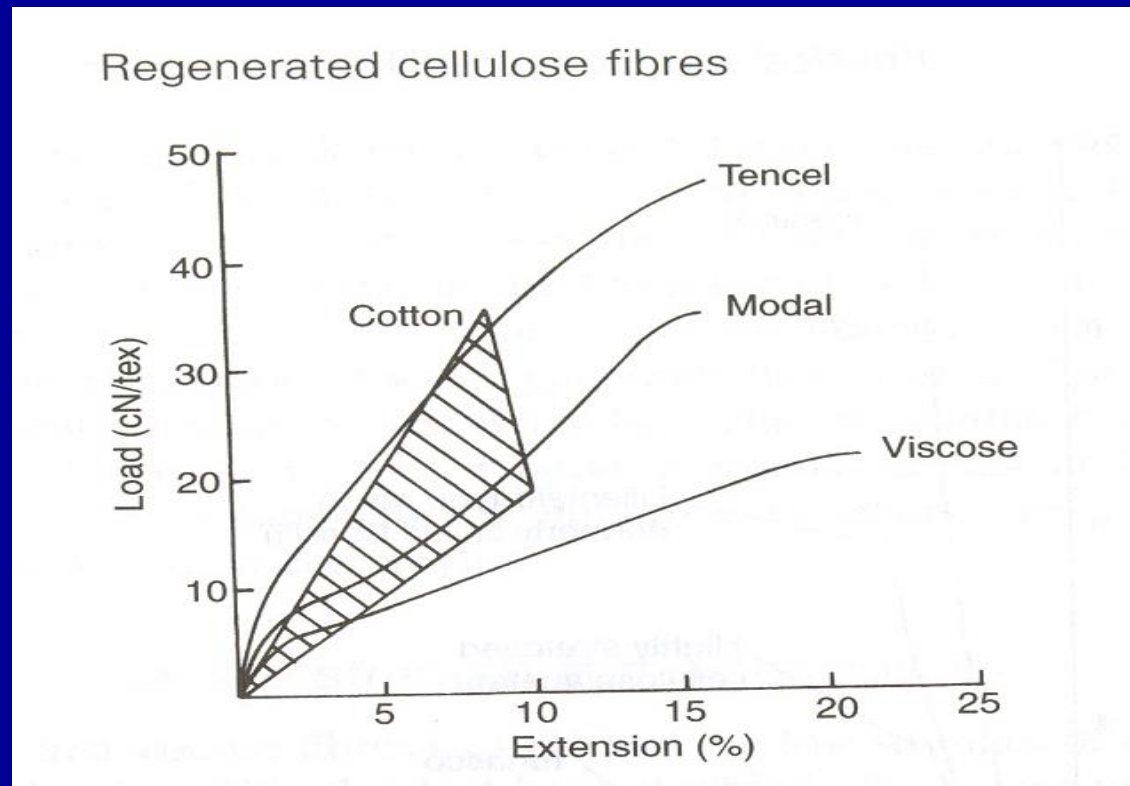
Fiberegenskaper

Dtex: Vikt i g för 10 000 meter av fiber.

Exempel: 1,7 dtex betyder att 10 000 m fiber väger 1,7 g !!!

- Textil: 1 -3 dtex;
- Ull: 3-6 Dtex;
- Vadd Tampong: 2-3 Dtex;
- Nonwoven:1-5 Dtex;
- Flockfibre: 0.6 – 20 Dtex;
- Short cut 1,0 – 6 Dtex

Styrka – Töjnings diagram: Styrka (cN/Dtex) vs. Töjning (%)



FIBEREGENSKAPER

	VISKOS	MODAL	LYOCELL	BOMULL
Styrka torr, cN/tex	22	35	42	22
Styrka våt, cN/tex	12	20	36	28
Töjning torr, %	20	14	15	8
Töjning våt, %	22	14	17	13
Svällning, %	90	60	55	48
Våtmodul cN/tex/5%	3	6	7	5
DP	300	450	550	3000
Kristallinitet, %	35	45	65	68



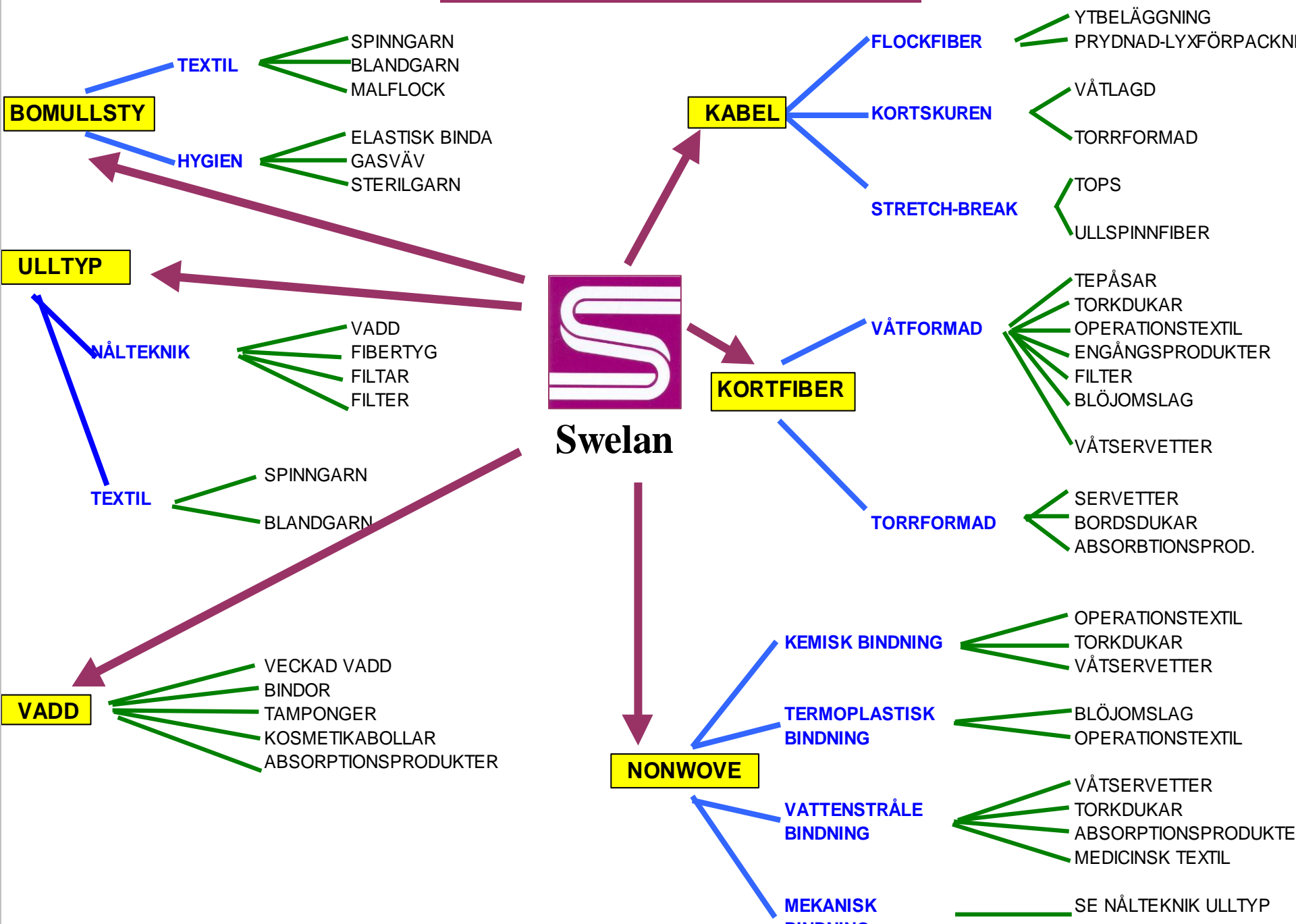
Svenska Rayon

STANDARD RANGE

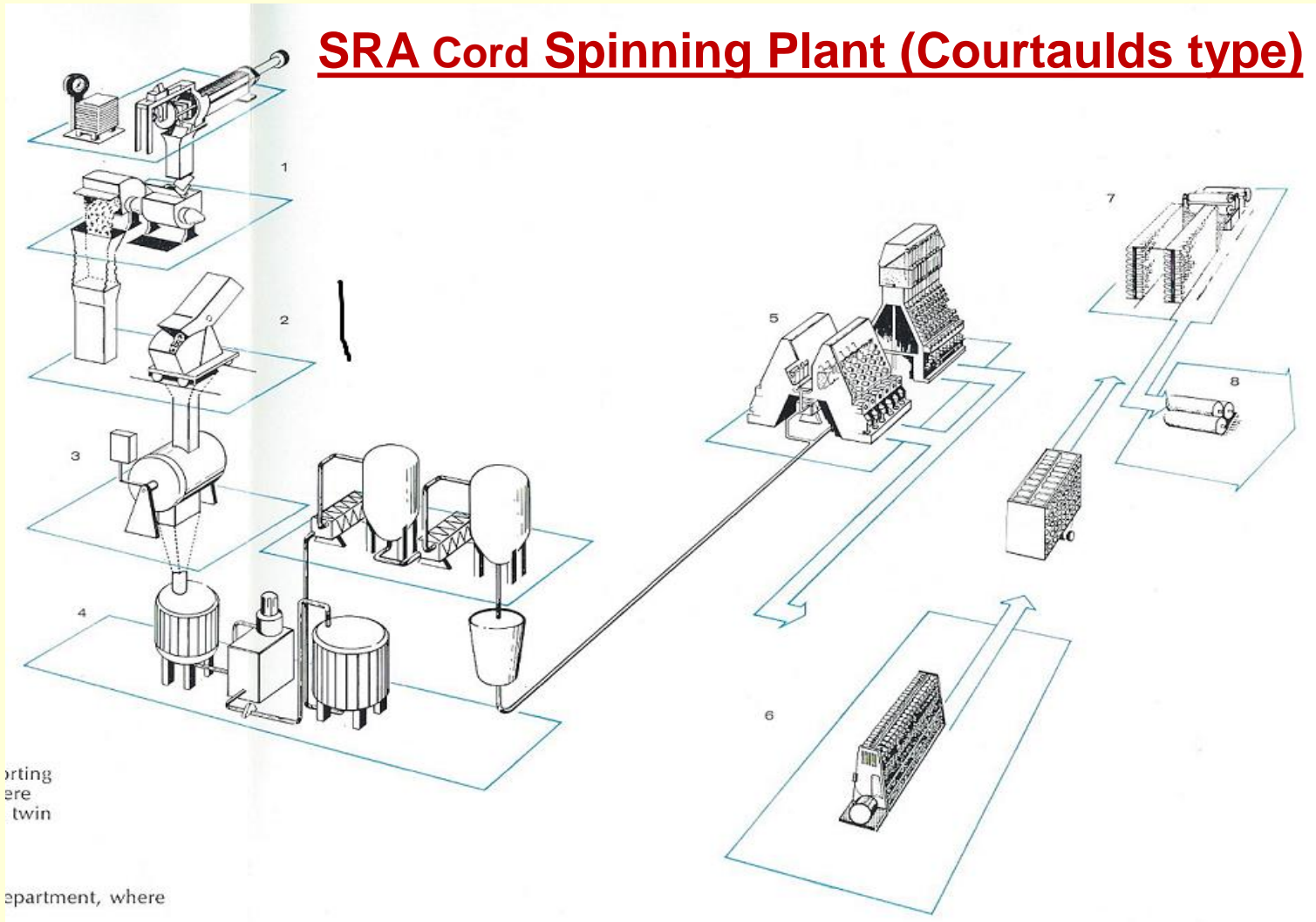
SWELAN VISCOSE STAPLE FIBRE, SHORT-CUT AND TOW

FIBRE FOR SPINNING			WADDING TYPES		
White Bright, bleached			White Matt, bleached		
dtex	length mm	code	dtex	length mm	code
1,0	40	052	2,9	31	981E*
1,3	40	052	2,9	31	982E*
1,7	32/40	052	2,9	31	983*
3,3	98/120	051/951			
3,9	98	051			
5,0	98/120	051			
7,8	70	999			
NONWOVEN FIBRES			SHORT CUT		
White Matt, bleached			(for wet-laid nonwovens) White Bright, matt, bleached		
dtex	length mm	code	dtex	length mm	code
1,3	40	965E*	1,0	5	051
1,7	40/50	961/965E*	1,7	5/6	051
3,1	40	965*	1,7	5	051E
3,1	60	964*	1,7	8/10	951E
4,2	60	961			
TOW					
(for flock products and wet-laid nonwovens)					
dtex	length mm	code			
0,6-20,0	∞	050E/950E/003			
EXPLANATION OF CODES					
003=spundyed black					
050, 051 and 052=bright bleached					
950, 951, 961, 964, 965, 981, 982 and 983=matt bleached					
999=matt unbleached					
E=Chlorine-free (TCF)					
*Conforms to European Pharmacopoeia, 2nd Edition, Part II					

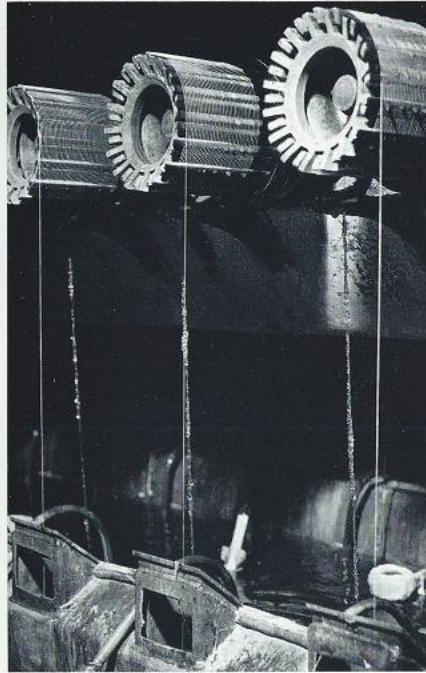
SWELAN PRODUKTTRÄD



SRA Cord Spinning Plant (Courtaulds type)



SRA Cord filament Spinning



Aftertreatment of filaments

RAYONCORD The manufacturing process for rayon tyre cord up to the time the cord enters the spinning machines does not essentially differ in principle from the production of rayon staple. The mercerizing plant in the cord factory has, however, press mercerization instead of slurry mercerization.

The spinning machines in the cord factory differ from the machines used in the production of rayon staple fibre. Immersed in the spinning baths is a nozzle which contains up to 1,500 holes. The cord yarn strand which leaves the spinning bed and the nozzle is thinner than the fibre strands which leave the nozzles in the rayon staple factory. After stretching, which takes place directly in a steam tub, the filament passes over a number of reels, on which chemical baths are sprayed. On the first reel, the filaments are fixed and then continue to run from reel to reel for washing, until a pure and very strong cord yarn is obtained. Before drying, which takes place on the final reel, the cord yarn is given a suitable lubricant. With a low twist, the cord yarn is finally wound on spinning bobbins.

5 The picture, top upper left, shows a point on a spinning machine used for manufacturing rayon tyre cord.

6 The picture, right, shows the passage taken by the tyre cord over a sequence of reels.

VISCOSE FIBRE CONSUMPTION BY END USE 2005

