

Die Viscose-Industrie*

Übersicht und Beleuchtung einiger verfahrenstechnischer Fragen
von A. RUFER und M. VON SURY

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke

Professor August Guyer gewidmet

Summary

After a short survey on industrial development over a period of more than 60 years there are three examples showing how better quality and greater economy are achieved through advanced processing technology.

First, there is a report on a new aftertreatment of pot-spun cakes. Then, there is a briefing on drying and finally there are notes on apparatus for automatic measuring and analysing of the Viscose process.

Die Herstellung künstlicher endloser Textilfäden – vor mehr als siebenzig Jahren im Laboratorium erstmals geglückt – hat sich sehr rasch zu einer Großindustrie entwickelt. Als Rohstoff für die damals neuen Betriebe stand Cellulose in genügenden Mengen zur Verfügung. Von den chemischen Verfahren, Cellulose in eine lösliche Form überzuführen und anschließend in Form von endlosen Fasern wieder zu regenerieren, hat sich das Vis-

coseverfahren infolge seiner wirtschaftlichen Vorteile am raschesten entwickelt. Die Herstellungsprinzipien sind über all die Jahre die gleichen geblieben. Cellulose wird mittels Natronlauge in Alkalicellulose übergeführt, mit Schwefelkohlenstoff zu Cellulosexanthogenat umgesetzt und sodann in wässriger NaOH-Lösung aufgelöst. Die hochviskose Lösung wird durch feine Düsen in ein schwefelsäurehaltiges Spinnbad gepreßt, welches die Cellulose in endloser Form regeneriert. Während der langen industriellen Entwicklung von mehr als sechzig Jahren haben sich die Methoden und Einrichtungen, mit denen diese Prozesse durchgeführt werden, gewaltig verändert. Bereits in der Herstellung des aus Holz gewonnenen Rohstoffes sind große Fortschritte erreicht worden, und es gelingt heute, die Cellulose in einer Reinheit herzustellen, die annähernd derjenigen von Baumwolle entspricht und in einigen Beziehungen sogar günstigere Eigenschaften aufweist.

* Eingegangen am 10. April 1967.

Durch geeignete Steuerung der Prozesse und unter Verwendung von Zusatzmitteln ist es gelungen, den hergestellten Fasern und Fäden ganz besondere Eigenschaften bezüglich Festigkeit, Dehnbarkeit, Quellung, Querschnittsform usw. zu geben und damit neue Anwendungsgebiete zu erschließen oder modisch neue Aspekte zu erzielen.

Eine der gewaltigsten Ausweitungen in der Anwendung des Viscoseverfahrens hat die Entwicklung von Fäden mit hoher Festigkeit als Verstärkungsmaterial für die Autoreifen ausgelöst. In einem Zeitraum von etwa zwanzig Jahren entwickelte sich die Weltproduktion in diesem Spezialgebiet von den ersten Tastversuchen vor dem Zweiten Weltkrieg bis zu einer Jahresproduktion von etwa 450 000 t zu Beginn der sechziger Jahre.

Stets wachsende Ansprüche von seiten der verarbeitenden Industrie bezüglich Fehlerfreiheit auf Tausende von Kilometern Fadenlänge und die wirtschaftliche Notwendigkeit, die Herstellungspreise zu senken, führten dazu, daß die Reaktionschargen stets vergrößert oder die Prozesse kontinuierlich durchgeführt werden mußten. Die Spinnengeschwindigkeiten, d.h. die Geschwindigkeit, mit der die Fäden aus dem Fällbad abgezogen werden, haben sich verzehnfacht, und die bei diskontinuierlichen Verfahren hergestellten endlosen Fadenwickel sind je nach Feinheit der hergestellten Fäden auf 100 bis 200 km Fadenlänge angestiegen.

Es soll in dem hier gegebenen Rahmen anhand von drei Beispielen aufgezeigt werden, wie die Forderungen nach verbesserter Qualität und größerer Wirtschaftlichkeit durch Entwicklungen in verfahrenstechnischer Hinsicht erfüllt werden können.

1. Nachbehandlungsverfahren

Beim Zentrifugenspinnverfahren wird der gesponnene Faden in einem sich mit großer Geschwindigkeit drehenden Spinntopf durch Zentrifugalkraft abgelegt und zu einem sogenannten Spinnkuchen aufgebaut. Die Vergrößerung der Spinnkuchengewichte, d.h. größere Gespinstlängen, bedeuten für den Hersteller geringeren Arbeitsaufwand bei den nachfolgenden Manipulationen und für den Verarbeiter eine Qualitätssteigerung der Fertigprodukte infolge größerer Fadenlängen ohne Knoten. Die Steigerung der Spinnkuchengewichte setzt einerseits Änderungen auf den Spinnmaschinen voraus, die in erster Linie in einer Vergrößerung der Spinntöpfe besteht. Andererseits ist aber auch ein Überdenken des Nachbehandlungsverfahrens notwendig. Unter Nachbehandlung verstehen wir den Naßbehandlungsprozeß, dem die Spinnkuchen unterzogen werden müssen, damit der Faden von anhaftendem Spinnbad sowie Nebenprodukten, die sich während der Herstellung bildeten, befreit wird. Das bisher angewendete Berieselungsverfahren ist für große Spinnkuchen zufolge der langen Behandlungsdauer nicht mehr tragbar. Es mußte deshalb ein neues Verfahren entwickelt werden, das auch

für große Spinnkuchen in kurzer Zeit durchgeführt werden kann.

Im Gegensatz zum alten Verfahren wurde dazu verlangt, daß die runde Form der Spinnkuchen während der Nachbehandlung beibehalten wird. Diese Forderung wurde aufgestellt, um zu verhindern, daß durch Deformationen und Faltenbildung der Wickelaufbau gestört wird. Die runde Form der Spinnkuchen gewährleistet einen störungsfreien Ablauf der Fäden auch bei hohen Geschwindigkeiten bei der Aufarbeitung der getrockneten Wickel.

Nachdem verschiedene neuere Nachbehandlungsverfahren untersucht worden waren, setzte sich schließlich eines durch, das in allen Teilen befriedigte. Das Prinzip sei kurz erläutert:

- Die Nachbehandlung der konischen Spinnkuchen erfolgt in Töpfen gleicher Konizität, die mit z. B. 3000 Touren/Minute rotieren.
- Die Behandlungsflüssigkeit wird bei einem geringen Druck von etwa 50 mm Wassersäule durch ein Einspritzrohr mit spiralförmig angeordneten Perforationen eingeführt.
- Durch Zentrifugalkraftwirkung werden die Behandlungsbäder durch den Spinnkuchen gepreßt.

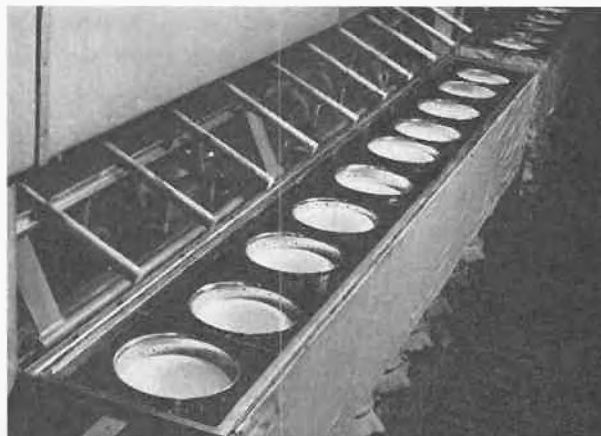


Abb. 1. Nachbehandlungszentrifugen

Die Nachbehandlung umfaßt verschiedene Operationen, die nacheinander angewendet werden. Als erstes muß das mitgeschleppte Spinnbad mit Weichwasser ausgewaschen werden. Hierauf erfolgt eine Behandlung mit einem alkalischen Bad, wie z. B. Natriumsulfidlösung zur Entfernung des kolloidalen Schwefels, der sich beim Zersetzen des Xanthogenates gebildet hat und der zum Teil auf der Oberfläche der Fasern haftet. Durch diese alkalische Behandlung wird der Schwefel in lösliche Polysulfide und Thiosulfat übergeführt. In der folgenden Operation muß das anhaftende Entschwefelungsbad mit Wasser ausgewaschen werden. In einer letzten Operation wird sodann eine Avivage aufgetragen. Darunter ist eine Behandlung mit einer Ölemulsion zu verstehen,

die die Empfindlichkeit des Fadens gegenüber mechanischer Beanspruchung herabsetzt, günstige Gleiteigenschaften und den notwendigen weichen Griff erzeugt. Zur Erzielung eines besseren Weißgrades kann dem Avivagebad ein Bleichmittel, wie z. B. Natriumchlorit, zugegeben werden.

Die Abbildungen 2 und 3 demonstrieren die Beeinflussung der Spinnkuchenform durch das alte Berieselungsverfahren und die neue Zentrifugalbehandlung.

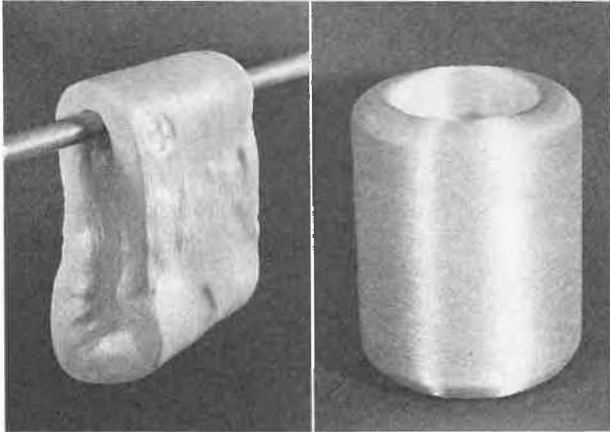


Abb. 2. Spinnkuchen durch Berieselung nachbehandelt

Abb. 3. Spinnkuchen nach dem Zentrifugalverfahren nachbehandelt

Mit dem neuen Nachbehandlungsverfahren lassen sich auch große Spinnkuchen von geeignetem Aufbau in kurzer Zeit gleichmäßig nachbehandeln. Die Behandlungszeiten konnten auf $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ der beim Berieselungsverfahren üblichen Dauer reduziert werden. Das Verfahren läßt sich weitgehend automatisieren, und da die anhaftenden Flüssigkeiten ausgeschleudert werden, erfolgt eine nur geringe Vermischung der Nachbehandlungsbäder.

Die nach dem Zentrifugalverfahren hergestellten vollkommen runden Spinnkuchen können nach geeigneter Trocknung direkt auf Zettel- oder Schärgatter zur Weiterverarbeitung aufgesteckt werden.

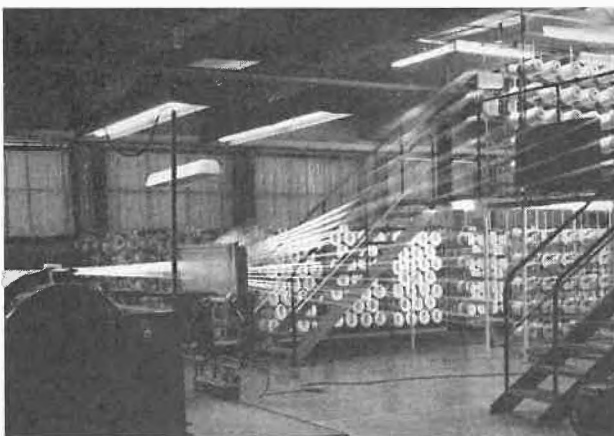


Abb. 4. Schärgatter mit aufgesteckten Spinnkuchen

2. Die Trocknung

Ähnlich wie beim Nachbehandlungsverfahren war mit dem Aufkommen der großen Spinnkuchen die bisherige Art der Trocknung im Warmluftkanal in Frage gestellt.

Es ist in diesem Zusammenhang vor auszuschicken, daß die Ansprüche an die Gleichmäßigkeit der Färbbarkeit und des Glanzes von Textilfäden in den letzten Jahren stark zugenommen hat. Diese Qualitätsansprüche stehen im Einklang mit der geforderten hohen Egalität der Fertigprodukte.

Die Gleichmäßigkeit der Färbbarkeit und des Glanzes steht nun im Zusammenhang mit der Feinstruktur des Fadens, an deren Aufbau die erste Trocknung einen wesentlichen Anteil hat. Die Erreichung einer auf die ganze Fadenlänge gleichmäßig verteilten Struktur wird durch den Umstand erschwert, daß der Faden beim Trocknen schrumpft.

Im Gegensatz zur Schrumpfung senkrecht zur Fadenachse, die während der Trocknung kaum behindert wird, bereitet es Schwierigkeiten bei der Trocknung eines Spinnwickels, einen in Richtung der Fadenachse gleichmäßig ausgeschumpften Faden zu erhalten. Die Längskontraktion beträgt bei freier Schrumpfungsmöglichkeit mehrere Prozente der Fadenlänge. Bei der konventionellen Warmluftbehandlung erfolgt die Trocknung von der Wickeloberfläche nach innen, und eine freie Schrumpfungsmöglichkeit in der Längsrichtung besteht nur für die inneren Fadenlagen. Die mittleren Fadenlagen des Spinnkuchens trocknen nur langsam und wirken infolge ihrer Kompaktheit als unnachgiebige Unterlage. Bei den äußeren Lagen vollzieht sich die Trocknung schneller und deshalb unter Spannung. Selbstverständlich wirken sich diese Verhältnisse mit größer werdender Kuchendicke in verstärktem Maße aus.

Die negative Wirkung ungleicher Schrumpfung auf das Fertigprodukt ist offensichtlich. Fäden mit verschiedener Restschrumpfung können im Gewebe nebenein-

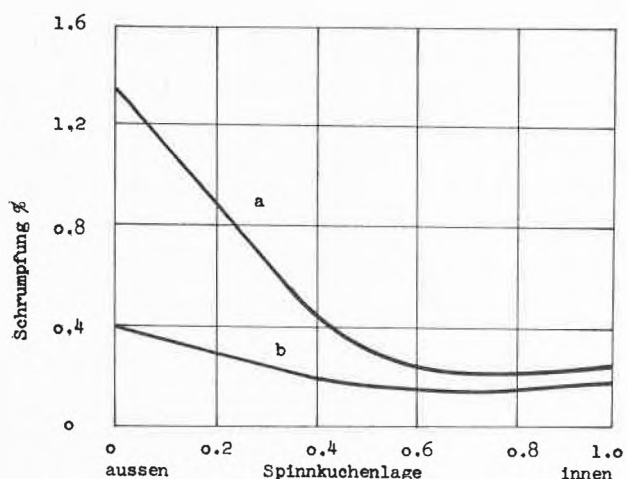


Abb. 5. Schrumpfungskurve von Spinnkuchen: a) 800-g-Spinnkuchen 2 Tage bei 70°C im Trockenkanal getrocknet. b) 1200-g-Spinnkuchen mit Hochfrequenz getrocknet

ander zu liegen kommen und somit Fehler verursachen, die man mit «streifigem Aussehen» zu benennen pflegt. Die Glanzunterschiede sind darauf zurückzuführen, daß im Falle größerer Restschumpfung die Kontraktionskräfte während des Trocknens der gefärbten und ausgerüsteten Gewebe größer sind. Dies bewirkt, daß diese Fäden im getrockneten Gewebe straffer gespannt sind und deshalb einen anderen Glanz aufweisen.

Diese Situation hat dazu geführt, daß man vorerst versuchte, ein gleichmäßiges Material durch Modifikation des Trocknungsverlaufes im Warmluftkanal zu erhalten. Durch langsame Trocknung bei anfänglich hoher relativer Luftfeuchtigkeit und tiefer Temperatur flacht die Schrumpfungskurve durch den Spinnkuchen beträchtlich ab. Es ergibt sich aber daraus der Nachteil, daß die Trocknungsdauer eine bis drei Wochen in Anspruch nehmen kann. Durch die Anwendung von Vakuum zur Trocknung bei tiefen Temperaturen kann die Zeit verkürzt werden, wobei aber eine wesentliche Komplikation der Trocknungseinrichtungen in Kauf genommen werden muß.

Es ist deshalb verständlich, daß nach Mitteln und Wegen gesucht wurde, die lange Trocknungsdauer abzukürzen und die Trocknung im ganzen Kuchenquerschnitt gleichmäßiger zu gestalten. Die Hochfrequenz-trocknung bietet hierzu eine Möglichkeit. Der zu trocknende Spinnkuchen wird in das Kondensatorfeld zwischen zwei Elektroden gebracht, an die eine Wechselspannung mit einer Frequenz von z.B. 11 Megahertz angelegt wird, d.h. der Strom ändert in der Sekunde 22 millionenmal seine Richtung. Die Erhitzung des nassen Spinnkuchens ist eine Folge der gegenseitigen Reibung der Wasserdipole, die sich mit der gleichen Frequenz drehen.

Wie aus Abb. 6 hervorgeht, steigt die Temperatur im Spinnwickel sehr rasch bis 130°C, und die Trocknung

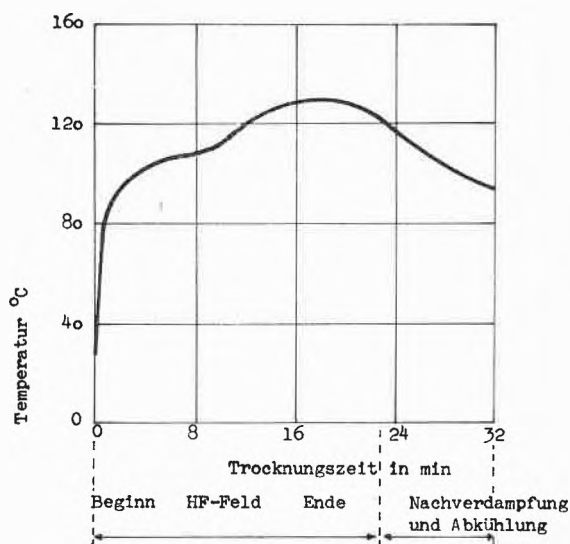


Abb. 6. Temperaturverlauf im Spinnkuchen während der Hochfrequenz-trocknung, Kuchengewicht 900 g

eines Spinnkuchens ist nach etwa 21 Minuten beendet. Ein nachbehandelter Spinnwickel enthält z.B. 160% Wasser und verliert dieses bis auf einen Rest von 15% während den ersten 12 Minuten im Hochfrequenzfeld. In den nächsten 9 Minuten wird der Wassergehalt auf etwa 6% heruntergedrückt, und weitere 2 bis 3% Wasser werden durch Nachverdampfung außerhalb des Kondensatorfeldes entzogen.

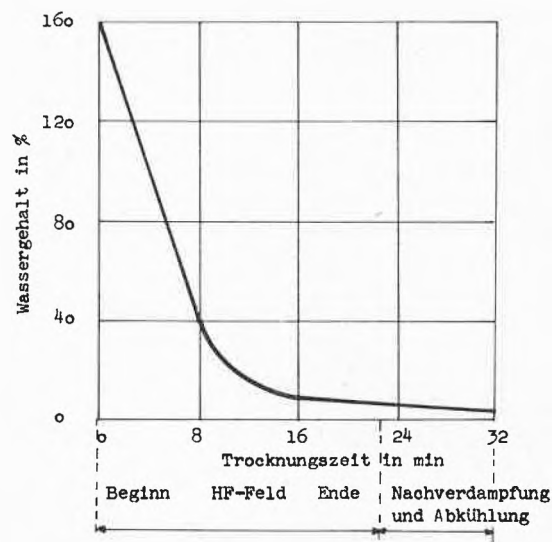


Abb. 7
Trocknungsverlauf von 900-g-Spinnkuchen im Hochfrequenzfeld

Wie eingehende Untersuchungen ergeben haben, gelingt es, bei günstiger gegenseitiger Anordnung von Spinnkuchen und Elektroden die Trocknung in allen Spinnkuchenschichten gleichzeitig vor sich gehen zu lassen. Als Folge der gleichzeitigen Trocknung in allen Schichten weisen die Fäden auf ihrer ganzen Länge eine gleichmäßige Schrumpfung auf (Abb. 5). Die gleichzeitige Trocknung aller Gespinnstlagen verhindert ebenfalls, daß sich in den innern Lagen Falten bilden, die

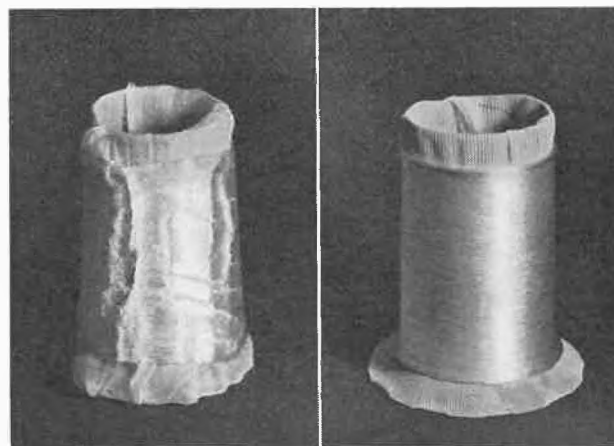


Abb. 8. Kuchenrest auf Manchette, konventionelle Nachbehandlung und Trocknung

Abb. 9. Kuchenrest auf Manchette, Zentrifugalnachbehandlung und Hochfrequenz-trocknung

den Fadenablauf bei der späteren Aufarbeitung nicht unwesentlich stören würden.

Es ist offensichtlich, daß die Energiekosten bei der Anwendung von Hochfrequenztrocknung höher liegen als bei den konventionellen Verfahren. Die Beurteilung muß aber auf der Basis eines Vergleiches sowohl der Energie- wie auch der Investitionskosten erfolgen, wobei die Bedeutung des geringen Platzbedarfes und der Abkürzung des Produktionszyklus bei der Anwendung des Hochfrequenzverfahrens, nicht außer acht gelassen werden dürfen. Abb. 10 zeigt eine industrielle Hochfrequenztrocknungsanlage.

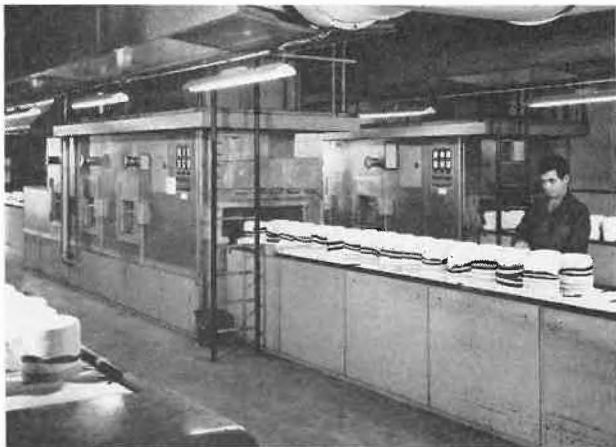


Abb. 10. Hochfrequenztrocknungsanlage

3. Automatische Prozeßüberwachung

Die Tatsache allein, daß die Herstellungsprozesse für die Erzeugung von Viscosefäden mehrere Tage in Anspruch nehmen und demzufolge im ununterbrochenen Tag-und-Nacht-Betrieb durchgeführt werden müssen, lassen die Wichtigkeit der Prozeßüberwachung offensichtlich erscheinen. Die Konstanz gewisser chemischer und physikalischer Betriebsbedingungen ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens und die Qualität der Endprodukte. Die Verfahren zur Herstellung hochfester Fäden für technische Einsatzgebiete stellen besonders hohe Anforderungen an die Einhaltung enger Grenzen von Betriebsdaten. Dazu zählen in erster Linie die Konzentration von H_2SO_4 , ZnSO_4 und Na_2SO_4 in den Spinnbädern wie auch die Viskosität und der Xanthogenierungsgrad der spinnreifen Viscoselösung.

Der personelle Aufwand für die Kontrolle dieser Betriebsdaten ist erheblich, müssen doch laufend chemische Analysen und physikalische Messungen vorgenommen werden, um die für die Prozeßsteuerung nötigen Unterlagen zu erhalten.

In der Absicht, die manuelle Prozeßüberwachung auszuschalten, wurden eine Reihe von Geräten entwickelt, die notwendige Betriebsdaten laufend automatisch er-

mitteln und registrieren. Wo immer möglich, sollen diese Geräte auch in der Lage sein, auf Grund der ermittelten Meßwerte den Herstellungsprozeß automatisch zu steuern. In der Folge sind einige Meß- und Analysengeräte umschrieben, die in der Viscosefabrikation eingesetzt sind.

3.1. Spinnbadüberwachung

Die Konzentrationen von H_2SO_4 und ZnSO_4 im Spinnbad werden mit demselben Gerät mittels einer kombinierten Analysenmethode bestimmt. Das Gerät entnimmt die Spinnbadproben einem Nebenschluß des Spinnbadkreislaufes in zeitlichen Abständen von etwa 8 Minuten. Die Proben werden volumetrisch abgemessen und mit NaOH auf einen pH-Wert von 4,6 potentiometrisch titriert. Der Verbrauch an NaOH entspricht der H_2SO_4 -Konzentration. Das ZnSO_4 wird hierauf an derselben Probe durch eine alkalimetrisch-komplexometrische Titration bestimmt.

Das Gerät weist keine elektrischen oder elektronischen Bauteile auf mit Ausnahme des pH-Verstärkers. Die Programmsteuerung des Arbeitsablaufes im Gerät erfolgt pneumatisch. Durch diese Bauweise konnte eine weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber der korrosiven Atmosphäre des Betriebes erreicht werden. Durch eine Nullpunktunterdrückung läßt sich die für solche Geräte außergewöhnliche Analysengenauigkeit von $\pm 0,2\%$ relativ erreichen.



Abb. 11. Titrierautomaten für die Bestimmung von H_2SO_4 und ZnSO_4

Die Bestimmung der Na_2SO_4 -Konzentration erfolgt über den Umweg einer automatischen Dichtebestimmung des Spinnbades, was zulässig ist, weil diese bei bekanntem Gehalt des Spinnbades an H_2SO_4 und ZnSO_4 praktisch nur durch den Na_2SO_4 -Gehalt beeinflusst wird. Aus den Daten des Analysengerätes für H_2SO_4 und ZnSO_4 und den Meßwert des Dichtemessers wird mittels einer pneumatischen Rechenschaltung die Konzentration des Na_2SO_4 ermittelt. Die pneumatische Rechenschaltung darf verwendet werden, da die Zusammenhänge

zwischen den Konzentrationen und der Dichte innerhalb der Arbeitsgrenzen als linear betrachtet werden können. Das Gerät für die automatische Dichtemessung arbeitet diskontinuierlich nach dem Auftriebsprinzip und ist mit einer Temperaturkompensation versehen. Die erreichbare Meßgenauigkeit liegt bei $\pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$.

3.2. Viscose-Überwachung

Die kontinuierliche Viskositätsmessung von Viscose benötigt besonders robuste und wenig verschmutzungsanfällige Geräte. Nach verschiedenen Fehlschlägen mit handelsüblichen Instrumenten hat sich eine einfache Konstruktion nach dem Prinzip des Schwimmkörpers in einer konischen Röhre mit pneumatischer Meßwertabtastung und Registrierung bewährt. Bei Viskositäten von 50 bis 100 Poises sind mit diesem Gerät Meßgenauigkeiten von ± 1 Poise erreichbar.

Die Reifebestimmung von Viscose kann durch eine Anzahl verschiedener Methoden durchgeführt werden, welche aber alle einen empirischen Charakter haben und für eine automatische Überwachung ungeeignet erscheinen. Es wurde deshalb nach einer Methode gesucht, deren Meßwerte analytisch definiert sind und welche einen brauchbaren Zusammenhang mit der bisher üblichen Reifebestimmung aufweisen. Die kontinuierliche photometrische Analyse des Natriumtrithiocarbonatgehaltes

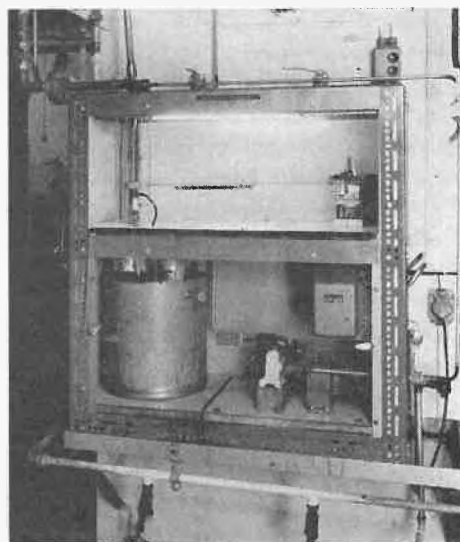


Abb. 12. Kontinuierliche Viskositätsüberwachung

der Viscose liefert einen Meßwert, welcher unter gewissen Voraussetzungen die manuelle Reifebestimmung ersetzen kann. Für diese Messung wurde ein handelsübliches Industriephotometer eingesetzt. Die Beeinflussung des Meßwertes durch eine wechselnde Trübung des Meßgutes wurde durch eine Kompensationseinrichtung ausgeschaltet.