



# PATENTNI SPIS ŠT. 6471.

## Erste österreichische Glanzstoff-Fabrik Aktiengesellschaft, St. Pölten, Avstrija.

Postopek za vzdrževanje sestave kopelji za obarjanje viskoze, ki vsebujejo magnezijev sulfat.

Prijava z dne 14. decembra 1928.

Velja od 1. maja 1929.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 15. decembra 1927. (Nemčija).

Pri izdelavi umetnih niti, filmov, travkov, las iz viskoze se uporabljajo žvepleno, kisle kopelji za obarjanje, katere vsebujejo poleg natrijevega sulfata tudi magnezijev sulfat. Pri uporabi pojema vsebina na žvepleni kislini radi nevtralizacije, ki jo povzroča viskozina alkalij, in količina predilne kopelji se zmanjša, ker odnašajo proizvodi, n. pr. niti, del tekočine, ki pride potem v pralno vodo. Vsebinska kopelji na natrijevem sulfatu se dopolnjuje v gotovi meri avtomatično v kolikor se namreč neprekidoma tvori ta sol v kopelji pri prenosu viskoznega alkalija z žvepleno kislino. Končno nastopa z ozirom na vodno vsebino viskoze še splošno razredčenje predilne kopelji, katero pri manj koncentriranih viskozah ne le izenači prostorninsko izgubo kopelji, ki nastopi vsled tega, da vzamejo niti nekaj tekočine s seboj, temveč povzroči lahko še naraščanje kopelji. Vse te spremembe kopelji, ki se neprekidoma vršijo pri procesu obarjanja viskoze, se morajo od časa do časa namenoma odgovarjajoče, toda ravno tako neprekidoma izenačiti, oziroma spraviti v prejšnje stanje. Pri tem se dosedaj v splošnem postopa na ta način, da se pusti ono količino kopelji, ki postane odveč odtekati in da se dopolnjuje potrebna koncentracija na žvepleni kislini in soleh z dodajanjem teh snovi od zunaj v kopelji.

Pri enostavnih predilnih kopeljih, ki vsebujejo kot ingredijence, le žvepleno kislino in natrijev sulfat, se je že večkrat predlagalo, uporabljati takozvane regeneracijske postopke za kislino in sol, ki so obstojali v tem, da se je z namenom, omejiti razredčenje, izparivalo razredčene predilne kopelji, ali pa s tem, da se je izparivalo takozvane gornje ali pralne kopelji, kopelji za naknadno fiksiranje, ki vsebujejo isti dve snovi in da se je koncentrate peljalo v glavno predilno kopeljo nazaj z namenom, doseči manjšo porabo na sveži kislini in svežem natrijevem sulfatu ali pa napraviti dodajanje zadnje snovi predilni kopelji sploh nepotrebnim.

Predležeci izum se tedaj nanaša na upeljavo in pobližjo vstvaritev regeneracijskega postopka, kateri je pripraven za take predilne kopelji, katere naj vsebujejo poleg žveplene kisline, oziroma žveplene kisline in natrijevega sulfata še magnezijev sulfat. Pri takih kopeljih se ne doseže namena z enostavnim izparivanjem, kakor so to pokazali poizkusi niti pri glavni kopelji niti pri takozvanih nadkopeljih, pralnih kopeljih in podobnih. Pokaže se namreč, da narašča pri enostavnem izparivanju kopeljskih raztopin, ki vsebujejo obe soli istočasno, komponenta natrijevega sulfata nesorazmerno močno

napram komponenti magnezijevega sulfata, ker se tvori vedno nov natrijev sulfat v predilni kopelji. Posledica je, da se dobi prebitok na natrijevem sulfatu in da ni mogoče obdržati magnezijevega sulfata na potreben način v raztopini oziroma ga dobiti nazaj. Ako naj postane regeneracija posebno tudi regeneracija magnezijevega sulfata učinkovita in praktična in ako se naj obdrži predpisana sestava glavne kopelji, je treba neprekidoma odstraniti del natrijevega sulfata.

Ako se tedaj napravi poizkus, oprostiti potom izkristalizacije označene tri kopeljne raztopine od prebitka na natrijevem sulfatu, potem se dobi v splošnem, kakor so podali poizkusi, solne izločitve, katere vsebujejo poleg natrijevega sulfata, kateri naj se izloči, tudi nezaželeni magnezijev sulfat, ki bi šel torej skupno s prebitkom na natrijevem sulfatu v izgubo.

Našla pa se je praktična pot, ki je nižje popisana in ki jo naj obrazložijo naslednji primeri.

Primer 1: Imamo kopeljno raztopino z  
130 g  $H_2SO_4$  pro liter  
190 g  $MgSO_4$  pro liter  
130 g  $Na_2SO_4$  pro liter.

Naloga obstoja v tem, kopeljno mešanico po možnosti popolnoma oprostiti od natrijevega sulfata in jo potem peljati v koncentrirani obliki v glačno kopelj nazaj.

Ako se poskuša to kopeljno raztopino izkristalizirati na navaden način z izparivanjem ali ohlajenjem, potem se ne doseže cilja, ker izpade tedaj vedno mešanica natrijevega sulfata in magnezijevega sulfata.

Dodaja se gori navedeni kopelji dodatek od 50 g  $MgSO_4$  pro liter, a primer v obliki grenke soli. Potem ko se je sol raztopila, ohladimo kopelj na  $8-10^\circ C$  in jo pri tem mešamo. Ob tej priliki se izloči približno 75 g  $MgSO_4$  pro liter v obliki kristalov grenke soli, ki so praktično prosti natrijevega sulfata. Odločeno matično vodico razredčimo sedaj za približno 5—10 posto njenega volumena. Potem mešamo in ohladimo raztopino dalje do približno  $-5^\circ C$ . Pri tem ohlajevanju se izloči natrijev sulfat, ki je praktično prost magnezijevega sulfata, v obliki glauberjeve soli in sicer v množini od preko 80 g  $Na_2SO_4$  pro liter, tako da ostane po izločitvi kristalov končni lug, ki vsebuje z ozirom na prvotno obstoječo kopeljno raztopino še:

95%  $H_2SO_4$   
84%  $MgSO_4$ , toda samo še  
37%  $Na_2SO_4$ .

Preostali končni lug skoncentriramo sedaj v kakem primernem aparatu za koncentriranje in ga peljemo v koncentrirani

obliki skupaj z grenko soljo, ki smo jo dobili pri prvem ohlajevalnem procesu in ki vsebuje nekoliko žveplene kisline, v glavno predilno kopelj, nazaj.

Pri tem regeneracijskem postopku dobimo nazaj vsega skupaj

98%  $H_2SO_4$   
97%  $MgSO_4$ , toda izloči se  
63%  $Na_2SO_4$

Primer 2: Imamo enako sestavljeno kopelj, kakor pri primeru 1. Tokrat razredčimo kopeljno raztopino najprej za približno 12%, tako da dobimo kopelj s približno

115 g  $H_2SO_4$   
165 g  $MgSO_4$   
115 g  $Na_2SO_4$

To raztopino ohladimo sedaj na približno  $-5^\circ C$ . Pri tem se izloči v obliki Glauberjeve soli magnezijevega sulfata, prosti natrijev sulfat in sicer v taki množini, da ostane raztopljenih samo še približno 47 g  $Na_2SO_4$  pro liter. Preostali lug predelujemo in uporabljamo enako kakor v primeru 1. Dosežemo približno isti koristni efekt.

Primer 3: Imamo kopeljno raztopino, ki jo naj predelujemo, z

130 g  $H_2SO_4$  pro liter  
240 g  $MgSO_4$  pro liter  
130 g  $Na_2SO_4$  pro liter.

Ta raztopina je brez nadaljnega sposobna, izločiti pri ohlajenju na približno  $8-10^\circ C$  v obliki grenke soli magnezijev sulfat, ki je prost natrijevega sulfata. Pri tem izpade 75 g  $MgSO_4$  pro liter ter preostaja lug z

133 g  $H_2SO_4$  pro liter  
174 g  $MgSO_4$  pro liter  
132 g  $Na_2SO_4$  pro liter,

pri čemer se je istočasno skrčil volumen kopelji za približno 5%, ker se je odtegnila z grenko soljo kristalna voda. Filtrat razredčimo sedaj za 5—10% in ga potem ohladimo na  $-5^\circ C$ . Pri tem izpade natrijev sulfat, ki je prost magnezijevega sulfata, v obliki glauberjeve soli, tako da vsebuje preostali lug samo še približno 50 g  $Na_2SO_4$  pro liter. Skoncentrirani končni lug, ki je reven na natrijevem sulfatu, uporabljamo skupno z izločeno grenko soljo za osveženje glavne kopelji za obarjanje.

Primer 4: Ako imamo sestavo kopelji z:

120 g  $H_2SO_4$  pro liter  
160 g  $MgSO_4$  pro liter  
140 g  $Na_2SO_4$  pro liter,

potem ohladimo lahko to raztopino takoj, brez razredčenja na  $-5^\circ C$ . Izpade natrijev sulfat, ki je prost magnezijevega sulfata in mi samo na natrijevem sulfatu revni koncentrat zopet v glavno predilno kopelj nazaj.

Primer 5: Imamo sledečo kopeljno raztopino, ki jo naj predelujemo:

100 g  $H_2SO_4$  pro liter

200 g  $MgSO_4$  pro liter

200 g  $Na_2SO_4$  pro liter.

To kopelj predelujemo lahko podobno, kakor pri primeru 1, na dva različna načina.

a) Kopelji pridamo pro liter 40 g  $MgSO_4$ . Po raztopljenju ohladimo kopelj, toda tokrat samo na  $10-12^\circ C$ . Pri tem izpade kljub velike vsebine natrijevega sulfata Glauberjeva sol, ki je ravno še praktično prosta natrijevega sulfata. Ako gremo pod to temperaturo, potem izpade že neporabna mešanica z veliko vsebino natrijevega sulfata. Odfiltrirano raztopino razredčimo potem za  $5-10\%$ , jo ohladimo na  $-5^\circ C$ , odločimo Glauberjevo sol, skoncentriramo filtrat in ga denemo skupno s prej izločeno grenko soljo v glavno kopelj nazaj.

b) Raztopino, ki jo naj predelujemo, razredčimo za  $15-20\%$ , potem jo pa brez nadaljnjega ohladimo v svrhu izločitve Glauberjeve soli na  $-5^\circ C$ , jo oprostimo kristalov, jo izparimo ter pustimo, da teče nazaj v glavno predilno kopelj.

Pri navedenih primerih se ne izpremenijo bistveno razmere in ukrepi, ki jih moramo podvzeti, akoravno se menja v precejšnji meri vsebina žveplene kisline in na primer narašča na 150 g  $H_2SO_4$  pro liter ali celo več ali pa pade na 60 g pro liter ali celo nižje. V teh navedenih mejah se giblje večinoma vsebina žveplene kisline pri navadnih predilnih kopeljih, pri nadkopeljih in pod.

Iz primerov izhaja jasno, da odloča v bistvu vsebina magnezijevega sulfata pro liter kopelji, ki jo naj predelujemo o ukrepih, ki jih moramo podvzeti.

Ako ne znaša vsebina magnezijevega sulfata več kakor 170 g pro liter, potem dosežemo lahko brez nadaljnjega izločitev glauberjeve soli z enostavnim ohlajevanjem. Ako znaša vsebina magnezijevega sulfata preko približno 12 g pro liter, potem izločimo lahko gotovo del magnezijevega sulfata s prvotnim ohlajenjem na  $8-10^\circ C$ , potem pa izkristaliziramo lahko glavni del natrijevega sulfata po primerni razredčitvi pri nadaljnjem ohlajenju na n. pr.  $-5^\circ C$ .

Ako leži vsebina magnezijevega sulfata v mejah med 170 in 220 g pro liter, potem moramo najprej povečati vsebino magnezijevega sulfata z dodajanjem. Nato lahko tudi vsebino magnezijevega sulfata s pomočjo odgovarjajočega razredčenja pod 170 g pro liter, in začnemo nato po pr-

vem predpisu takoj z izločitvijo Glauberjeve soli.

Ako imamo poleg velike vsebine magnezijevega sulfata (glej primer 5), tudi veliko vsebino natrijevega sulfata, potem ne smemo, pri izločitvi grenke soli s pomočjo prvega ohlajenja iti s temperaturo prenizko (samo  $10-12^\circ C$ , namesto  $8-10^\circ C$ ), ker izpadejo sicer tudi že znatne množine natrijevega sulfata.

Popolnoma analogno moramo držati ohlajitev pri izločitvi Glauberjeve soli v zmer nih mejah. Ako gremo pri izločitvi Glauberjeve soli do temperatur  $-10^\circ C$  in nižje, potem se podamo v nevarnost, da izkristaliziramo tudi še magnezijev sulfat, ako ga vsebuje raztopina v precejšnji meri. V večini slučajev se bomo torej zadovoljili z ohlajitvijo na  $-5^\circ C$ .

Novi postopek se da uporabljati za koncentriranje glavne predilne kopelji same in za odstranjenje prebitka na natrijevem sulfatu. Uporabljati se da tudi pri nadelavi takozvanih kapljičnih kopelji, ki kapljajo raztuljav in valjev, ali centrifugalnih kopelji, ki jih odvržejo predilne centrifuge ali nadkopelji, v katerih se opredene tuljave naknadno fiksirajo ali pa izlužijo. V vsakem slučaju se nadelajo kopelji ali deli kopelji, ki se jih mora obdelati z dobrim uspehom po tem postopku in končni lug, ki je skoncentriran in reven na natrijevem sulfatu se uporablja svrhu odgovarjajoče skupno z eventualno sicer izločeno grenko soljo za osveženje glavne predilne kopelji.

#### Patentni zahtevi:

1.) Postopek za vzdrževanje sestave kopelji za obarjanje viskoze (posebne predilnih kopelji industrije viskozne svile), ki vsebujejo magnezijev sulfat, označen s tem, da se deloma izločijo kopeljne soli same zase v praktično čisti obliki po porcijah ali neprekidno iz delov kopeljne raztopine s pomočjo ohlajitve in po njej povzročene izkristalizacije, da se skoncentrira filtrat in doda skupaj z eventualno izločenim magnezijevim sulfatom zopet glavni predilni kopelji.

2.) Postopek po zahtevu 1.), označen s tem, da se izkristalizira iz predilnih kopelji, ki imajo močno vsebino na magnezijevem sulfatu, najprej del magnezijevega sulfata potom ohlajitve raztopine na približno  $8-12^\circ C$ , da se izločeni lug, (za približno  $5-10\%$ ) razredči in da se izloči Glauberjeva sol s pomočjo nadaljne ohlajitve do približno  $-10^\circ C$ .

3.) Postopek po zahtevu 1.) in 2.) označen s tem, da se pri predilnih kopeljih,

ki vsebujejo manj magnezijevega sulfata, in sicer samo 170—220 g  $MgSO_4$  pro liter, pred ohladiitvijo v svrhu izločitve magnezijevega sulfata zviša vsebina na magnezijevem sulfatu, potom dodajanja soli ali potom koncentriranja.

4.) Postopek po zahtevu 1.), označen s tem, da ohladimo predilne kopelji, ki vsebujejo malo magnezijevega sulfata in sicer manj kakor 170 g  $MgSO_4$  pro liter v svrhu izkristalizacije Glauberjeve soli ne-

posredno do približno  $-10^\circ C$  brez predhodne izločitve magnezijevega sulfata in brez razredčitve.

5.) Postopek po zahtevu 1.) in 4.), označen s tem, da razredčimo magnezijev sulfat vsebujoče kopelji z več kakor približno 170 g pro liter tako daleč, da pade vsebina pod 170 g pro liter in da potem ohladimo dobljeni lug v svrhu izločitve Glauberjeve soli na približno  $-10^\circ C$ .