

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 55 (3)

IZDAN 1 OKTOBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16099

Dorner Béla, Budapest, Mađarska.

Postupak za dobijanje celuloze od suvih stabljika od kukuruza i slamnih vrsta, koja je naročito podesna za proizvodnje hartije.

Prijava od 4 februara 1939.

Važi od 1 decembra 1939.

Poznato je, da se od kukuruznih stabljika (od suvih stabljika delova i lišća, oslobođenih od ploda), dalje od suvih slamnih vrsta i trava, n. pr. esparto-trave hemijskim rastavljanjem (kuvanjem, upotrebom hemikalija, pod pritiskom) koje sleduje za mehaničkim rastavljanjem (usitnjavanjem, raščešljavanjem, rastavljanjem u vlakna) i po tome beljenjem može dobiti celuloza koja je naročito podesna za proizvodnje hartije. Kod dosadašnjih postupaka se za hemijski proces rastavljanja većinom upotrebljuje alkalni hidrokسيد, natrium hidrokسيد. Dobivena celuloza je istina bila podesna za proizvodnje hartije, ali usled nesavršenosti rastavljanja nije bila dovoljno homogena. Naročito nije uspelo, da se ćelije parenhima rastave u dovoljnoj meri i da se uklone iz rastavljenih celuloznih vlakana. Ovo je imalo za posledicu, da su se ćelije parenhima, nepotpuno odvojene od celuloznih vlakana sklapčavale u hartiji.

Postupkom po pronalasku se s jedne strane poboljšanjem mehaničkog i hemijskog rastavljanja proces dobijanja ostvaruje ekonomnije, a s druge strane se početna materija tako potpuno rastavlja, da se ćelije parenhima pretvaraju u prah i mogu se bez teškoća potpuno odvojiti od celuloze. Na ovaj se način jeftinijim postupkom dobija savršeniji konačni produkt no što je bio dosadašnji produkt.

Sušтина postupka sastoji se u tome, što se celulozni materijal (u sledećem se na primer govori o kukuruznim stabljikama) u datom slučaju po prvom prethodnom u-

sitnjavanju (raščešljavanju) pere i u još vlažnom stanju se prethodno rastavlja do dobijanja približno strukture u vidu sena, a zatim se u kakvoj napravi za gnječenje koja je snabdevena sitima, n. pr. u kakvom holenderu dotle dalje usitnjava i raščešljava u vlakna, dok holendar ne sadrži veliki deo organskih materija, koje postoje u stabljikama kukuruza, u sluzavo-koloidalnom obliku, a vlaknasti materijal pak u obliku rezanaca koji plove u ovoj sluzavokoloidalnoj masi. Sluzavo-koloidnu materiju izvlači holenderov doboš sa sitom. Ova se tečnost oslobađa od vode bistrenjem i/ili centrifugisanjem. U holenderu zaostaje tada smeša usitnjenih delova vlaknastog materijala, kao i ćelija parenhima, koja se upućuje u kotao za kuvanje, u kojem se kuvanjem u prisustvu sumporaste kiseline ili sumporaste kiseline zajedno sa kakvom soli sumporaste kiseline, kalcijumovom soli sumporaste kiseline (CaSO_3), pod niskim pritiskom (n. pr. 1—2 atm) i za kratko vreme ($1\frac{1}{2}$ —3 časa) izlaže kakvom hemijskom prethodnom rastavljanju. Ovo prethodno rastavljanje treba da se vrši dotle, dok se ćelije parenhima mogu odvajati lako od vlaknastog materijala. Za odvajanje se na primer postupa tako, da se u vodi ploveća smeša vlakana i rastavljenih ćelija parenhima vodi preko kakvog pokretnog beskonačnog sita tako, da se konačnom rastavljanju i beljenju koje se vrši hlorom i koje predstavlja poslednji stupanj procesa rastavljanja izlažu samo još celulozna vlakna. Po rastavljanju hlorom mogu dalje biti potpuno rastavljena i

veoma fina celulozna vlakna na po sebi poznat način prerađena n. pr. u kašu i daju hartiju izvrsnog kvaliteta.

Tretiranju hlrom može celishodno prethoditi ekstrahovanje vlaknastog materijala. Za ovaj cilj se upotrebljuje kakva hladna ili topla ekstrakciona tečnost, tako n. pr. kakav vodeni rastvor kakvog alkalnog hidroksida ili alkalnog karbonata u koncentrisanosti od približno 0,3—0,5 promile. U sličnoj koncentrisanosti može ekstrakciona tečnost biti pomešana sa drugim dodacima, kao na primer sa kuhinjskom soli i/ili natrijevom soli sumporne kiseline (Na_2SO_4). Ova mera ima cilj, da umanji utrošak hlora. Dalje dejstvo pomenute mere sastoji se u tome, što se silicijumova kiselina, koja je prisutna u obliku hidrata silicijumove kiseline i koja je štetna za izvesne celulozne vrste, razara odnosno čini neškodljivom.

Dalje je nađeno, da se kod rastavljanja sumporastom kiselinom materijalu koji se rastavlja može korisno dodati malo kuhinjske soli. Količina kuhinjske soli može na primer iznositi 2 kg soli na svakih 100 kg celuloze. Ovim se dodatkom kuhinjske soli dobijaju jače kuvana vlakna; takode se malo smanjuje količina hidrata silicijumove kiseline.

Sa ekonomskog gledišta je postupak koristan iz toga razloga, što se za hemijsko rastavljanje umesto skupnog natrium hidroksida upotrebljuje sumporasta kiselina i pri tome se od ove računato po težini celuloze upotrebljuje daleko manja količina no količina natrium hidroksida. Dok je za dobijanje 100 kg celuloze bilo potrebno približno 20 kg natrium hidroksida, dovoljno je sad 10—12 kg SO_2 , pri čemu je cena sumporaste kiseline mnogo niža no cena natrium hidroksida. Sa tehničkog gledišta sumporasta kiselina pruža tu korist, što se ona veoma lako regeneriše jednostavnim absorbovanjem i izdvajanjem i može se ponovo upotrebiti bez ikakvog međuprocasa, n. pr. procesa čišćenja.

U odnosu na konačni produkt rastavljanje ćelija parenhima do oblika praha i njihovo potpuno odvajanje od celuloze pruža znatnu korist. Sama vlaknasta materija se dobija u mekom gipkom obliku, koji je veoma podesan za kasnije rastavljanje u vlakna (holender, uređaj za raščešljavanje u vlakna).

Od vlakana odvojene inkrustirajuće materije mogu biti upotrebljene kao stočna hrana i daju na ovaj način važan sporedni produkt postupka.

Postupak po pronalasku je niže objašnjen pomoću primera izvođenja.

Suve stabljike kukuruza se u balama donose na mestu prerade. Celishodno je da se mehaničko rastavljanje počne već pre presovanja u bale na samom mestu prikupljanja stabljika cepanjem stabljika i lišća.

Na mestu prerade po otvaranju bala rastureni i istržani materijal dospeva najpre u uređaj za pranje, u kojem se materijal vodi u suprotnom toku u odnosu prema vodi za pranje i jednovremeno se n. pr. pomoću izbušenog dna kanala za pranje ili t. sl. vodi računa o tome, da se ukloni nečistoća veće specifične težine (pesak, šljunak). U uređaju za pranje mogu raditi i naprave za pokretanje, n. pr. obrtne vile, koje povećavaju dejstvo pranja, pri čemu kreću rastrgane stabljike, stalno ih mešaju i taru jedne o druge.

Dok se kod poznatih postupaka rascepani i oprani materijal neposredno odvodi u holender koji dovršava mehaničko rastavljanje, po pronalasku se međuključuje proces prethodnog usitnjavanja. Za ovaj se cilj oprani materijal u vlažnom stanju uvodi u tako zvani mlin sa čekićima po sebi poznatog zvođenja, u kojem se počinje sa stvarnim usitnjavanjem. Kao mera izvedenog usitnjavanja u mlinu sa čekićima može biti merodavno to, da materijal koji napušta mlin sa čekićima treba da ima izgled u vidu sena, pri čemu su u ovom obliku sena ravnomerno izmešani mali komadići izlomljenog lišća i po načinu griza sitni delići srži.

Prethodnim usitnjavanjem u mlinu sa čekićima se olakšava rad holendera. Holender je naprava koja radi sa rdavim stepenom dejstva i korisno je, da mu se dovodi materijal koji je već skoro homogen. Uopšte je za ceo postupak važno, da stabljike kukuruza ili t. sl. dospevaju u kotao za kuvanje, u kojem se vrši hemijsko rastavljanje, dospu u već što je moguće više homogenom obliku i jednovremeno treba da po mogućnosti budu oslobođene od organskih materija. Ove organske materije bi pri kuvanju izlišno trošile hemikalije, a s druge strane su podesne za ciljeve ishrane stoke.

U holenderu se materijal dalje usitnjava i raščešljava u vlakna i na ovaj se način oslobađaju uvek sve veće površine, kojima se vlakna taru jedno o drugo za vreme tretiranja u holenderu. Ova mera ima tada za posledicu, da se celokupna sadržina vode holendra ispunjuje skoro koloidalnim u finom lebdenju, sluzavim organskim materijama, u kojima vlaknasti materijal pliva u iscepanom obliku i u ravnomernoj raspodeli. Doboš sa sitom kod holendera crpi lebdeće organske delove i još neuklonjeni sitan pesak stalno napolje, dok naj-

zad vlakna ne ostanu kao čist, zlatno žut iseckani materijal.

Dobošem sa sitom napolje iscrpljene organske materije se odvajaju od vode, u datom slučaju po prethodnom bistrenju, i isto tako eventualno uz međuuključenje uređaja za hvatanje peska, pomoću izlaganja centrifugisanju. U centrifugi zaostala materija, koja se uglavnom sastoji iz pentosana i komadića lišća, naročito je stoga veoma podesna za ciljeve stočne ishrane, što je mehaničkim putem rastavljanja skoro do koloidalnog stanja.

U holenderu zaostali materijal se pretežnim delom sastoji iz iseckanih vlakana, sa kojima su takođe pomešani isto tako u sitniji veći ostaci parenhima, t. j. komadići ćelija srži. Odmeranjem veličine rupa kod sita na dobošu za pranje može se postarati za to, da osim vlaknastih materija zaostanu samo još veći ostaci parenhima u veličini od n. pr. bar 1 mm³.

Ovaj se materijal uvodi u kotao za kuvanje, u kojem se vrši hemijsko rastavljanje. Pri tome pod rastavljanjem kuvanjem treba da razume samo jedan prethodni stupanj hemijskog rastavljanja, pošto se rastavljanje ne vrši do toga stepena, pri kojem se rastvaraju sve inkrustujuće materije celuloznog materijala i zaostaje samo nebeljena celulozna kasa, već samo toliko, dok se ne razlabavi slaba veza ćelija parenhima i dok se čvorovi parenhima ne raspadnu u prah, dok se vlaknasta materija zadržavajući svoj prvobitni makroskopi oblik toliko rastavlja, da hlor koji se upotrebljuje za kasniji poslednji proces rastavljanja i beljenja može lako prodrati između ćelija. Kod ispitivanja tako kuvanog delića stabiljike nalazi se, da se ovaj može među prstima tako rastrljati kao čekinje kakve slikarske četkice. Pojedini snopovi vlakana su pri tome postali sunderastog preseka; pri raskidanju elementarna celulozna vlakna se ne raskidaju, već se samo razvlače, tako, da se celokupan snop vlakana kida vlaknasto, pramenasto. U materijalu koji je rastavljen do ovoga stupnja može vlaknasti deo biti bez teškoća odvojen od ćelija parenhima, koje su štetne sa gledišta proizvođenja celuloze, ali daju važan sporedni produkt.

Kuvanje se preduzima u prisustvu SO₂ n. pr. na taj način, što se materijal koji treba da se rastavlja najpre kuva pri niskom pritisku (1—2 atm) za vreme od 1—1½ časa u vodi, a po tome se voda potpuno ispušta tako, da ostaje samo vlažna materija, ili se pak ispušta samo delimično i u kotao za kuvanje se utiskuje SO₂-gas. Zatim se kuvanje nastavlja pri pritisku od 1—2 atm. za 1—1½ čas.

Sumporasta se kiselina može razvijati i u samoj vlaknastoj materiji, tako, da se njeno dejstvo ostvaruje u stanju stvaranja. U ovom se cilju materijal koji napušta holender tretira kakvim rastvorom SO₂-soli (soli kalcijuma, natrijuma ili kalijuma) u hladnom ili toplom stanju. So difundira u materijal, naročito ako je već u početku rađeno pod niskim pritiskom (1—2 atm). Pri temperaturi koja odgovara takovom niskom pritisku rastavljanje materijala još ne nastupa. SO₂-gas se zatim dodavanjem sumporne kiseline postupno pušta u slobodu, pri čemu treba paziti, da sumporna kiselina nikako mestimično, n. pr. ni na mestu svoga dovoda ne postigne onu koncentrisanost, pri kojoj bi počelo pretvaranje celuloze u šećer. Takođe pri raspadanju soli treba paziti na to, da količina slobodne sumporne kiseline uvek ostane ispod ekvivalentne količine, t. j. nikada ne sme postojati višak sumporne kiseline.

Kuvanje se sprovodi sa SO₂-gasom stavljenim na opisani način u slobodu, uz održavanje uslova navedenih kod prvog oblika izođenja.

Može se tretiranje sa SO₂ izvedeno na jedan ili drugi način u datom slučaju ponavljati i mogu se takođe opisane vrste kuvanja međusobno kombinovati, tako, da se kuvanje vrši pri jednovremenom prisustvu SO₂ i kakve soli sumporaste kiseline. Promenom svagdašnjih uslova rada (pritisk, temperatura, trajanje kuvanja) u užim granicama može se menjati i kvalitet kuvanog materijala. Stepem hemijskog prethodnog rastavljanja zavisi uostalom i od načina dalje prerade. U slučaju da se n. pr. u kasnijem toku imaju na raspoloženju veće količine hlora, to kuvanje može biti blažije i kraćeg trajanja, t. j. veći deo konačnog rastavljanja pripada radu hlora. Ako se želi da izađe na kraj sa manje hlora, tada se prethodno rastavljanje izvodi energičnije.

Za regenerisanje sumporaste kiseline se gas pre pražnjenja ili ispuštanja iz kotla za kuvanje absorbuje u vodi ili alkaliju i ponovo se upotrebljuje, tako, da se sa SO₂ radi u kružnom toku.

Prethodno rastavljeni materijal se, radi uklanjanja ćelija parenhima pretvorenih u prah, ploveći u vodi dovodi na kakvo pokretno beskonačno sito u obliku beskonačne trake. Izdvojene ćelije parenhima se odvajaju od vode filtriranjem ili centrifugisanjem i upotrebljuju se za ciljeve stočne ishrane. Na situ zaostali vlaknasti materijal se još pre konačnog rastavljanja korisno upućuje u kakav uređaj za rastavljanje u vlakna, u kojem se raščešljava u homogeni, vunastog izgleda produkt, kod

kojeg se konačno rastavljanje i belenje može lako sprovesti.

Konačno rastavljanje i belenje se na po sebi poznat način preduzima hlorom.

Tako dobivena celuloza velike vrednosti se uvek prema svagdašnjem cilju upotrebe dalje prerađuje po jednoj od uobičajenih metoda.

Ako ekonomski položaj pruža uslove za povećanjem sporednog produkta koji treba da se prerađuje u stočnu hranu, to se može energičnijim radom holendera, dalje i time, što se u holender uvodi para i natrium hidroksid ili krečno mleko u takvoj količini, koja može neutralisati sadržinu holendera, povećati količina sastojka produkta podesnog za ciljeve stočne ishrane. U ovom slučaju mora u holenderu preostali vlaknasti materijal po iscrpljenju produkta koji treba da se preradi u stočnu hranu biti zakiseljen do kisele reakcije, podesno hlorovodoničnom kiselinom koja potiče iz rastavljanja hlora. Kiselina taloži organsku materiju u koloidnom obliku koja je dejstvom lužine prešla u rastvor i ovaj se talog može centrifugisati sluzavo-koloidnom materijom dobivenom mehaničkim rastavljanjem ili pak sam za sebe.

Količina sporednog produkta može biti povećana i za vreme procesa kuvanja. U ovom se slučaju prethodno rastavljanje sprovodi energičnije, rastavljeni se materijal uz blagu upotrebu alkalnog hidroksida ili kakve druge lužine dalje kuva i najzad se po izvodenju opisanog procesa brzo beli. Višak sporednih produkata se dobija odatle, što se pentosani iz tečnosti dobivene kuvanjem sa alkalijem po dodavanju kiseline talože u koloidnom obliku i mogu sa ostalim koloidnim materijama dobivenim na opisani način ili od ovih odvojeno biti izloženi centrifugisanju.

Količina alkalnog hidroksida potrebnog za povećanje količine sporednih produkata je tako mala, da ni malo ne utiče na ekonomske koristi gore opisanog postupka. Količina lužine iznosi polovinu, a često i samo 1/3 količine upotrebljene za uobičajeni proces rastavljanja koji se sprovodio lužinom (pri rastavljanju natrium hidroksidom je za svakih 100 kg materijala potrebno 20—25 kg lužine).

Detalji postupka mogu u okviru pronalaska biti menjani. Tako može n. pr. usitnjavanje koje se preduzima pre pranja da se izvodi ne na mestu prikupljanja stabiljika, već na mestu njihove prerade.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje celuloze od stabiljika od kukuruza i slavnih vrsta, koja

je naročito podesna za proizvodjenje hartije, mehaničkim i hemijskim rastavljanjem sirovine, naznačen time, što se materijal koji sadrži celuloze pere i u još vlažnom stanju se prethodno rastavlja do postizanja strukture u vidu sena, a po tome se u kakvoj napravi za gnječenje snabdevenoj sitima, n. pr. u kakvom holenderu dotle usitnjava i raščlanjava u vlakna, dok holender postojeće organske sastojke, koji se nalaze u materijalu koji sadrži celuloze, ne sadrži u koloidalno-sluzavom stanju, a vlaknastu materiju pak sadrži u obliku rastavljenom do usitnjenosti koji plovi u ovoj sluzavo koloidnoj masi, posle čega se u holenderu zaostala smeša iz vlaknastog materijala i ćelija parenhima kuvanjem pod pritiskom u prisustvu sumporaste kiseline same ili u mešavini sa jednom ili više soli sumporaste kiseline toliko rastavlja, da se vlaknasti materijal može lako odvojiti od ćelija parenhima rastavljenih do oblika praha, posle čega se ovo odvajanje sprovodi i rastavljanje vlaknastog materijala se — u datom slučaju uz međuključenje kakvog daljeg mehaničkog rastavljanja do postizanja stanja u kojem materijal ima vunast izgled — završava tretiranjem hlorom.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se vlaknasti materijal pre tretiranja hlorom ekstrahuje kakvim veoma razblaženim rastvorom alkalnog hidroksida ili alkalnog karbonata, pri čemu se ovo ekstrahovanje vrši u prisustvu ili odsustvu kuhinjske soli ili i natriumove soli sumporne kiseline.

3. Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se materijalu za rastavljanje za vreme tretiranja sumporastom kiselinom dodaju male količine kuhinjske soli.

4. Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se pranje usitnjenog sirovog materijala u cilju uklanjanja grubljih nečistoća vrši u kanalu, koji je snabdeven rešetkastim dnom, u suprotnom toku u odnosu prema vodi za pranje pri kontinualnom pomeranju napred, stalnom kretanju i trenju jedno o drugo materijala koji treba da se pere.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se prethodni stupanj mehaničkog rastavljanja, koji prethodi tretiranju u holenderu, sprovodi u kakvom mlinu sa čekićima.

6. Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se po prethodnom rastavljanju kuvanjem vlakna i ćelije parenhima odvajaju jedno od drugoga na taj način, što se smeša vlakana i ćelija parenhima, koja plovi u vodi, dovodi na kakvo pokretno sito.

7. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se prethodno rastavljanje koje se vrši kuvanjem pod pritiskom dotle izvodi, dok ne bude otklonjena slaba veza ćelija parenhima i dok se čvorovi parenhima ne raspadnu u prah, pri čemu rastavljanje vlaknastog materijala treba da je toliko napredovalo, da se razlabavljuje veza elementarnih vlakana u snopovima vlakana.

8. Postupak po zahtevu 1 i 7, naznačen time, što se kuvanje vrši pri pritisku od 1—2 atm za vreme od $1\frac{1}{2}$ —3 časa dugo.

9. Postupak po zahtevu 1, 7 i 8, naznačen time, što se SO_2 -gas računato na 100 kg celuloze upotrebljuje u količini od 10—12 kg.

10. Postupak po zahtevu 1 do 9, naznačen time, što se kod rastavljanja kuvanjem kuvanje vrši najpre u vodi, a zatim se voda delimično ili potpuno ispušta i po tome se u kotao za kuvanje uvodi SO_2 -gas pod pritiskom.

11. Postupak po zahtevu 1 do 9, naznačen time, što se SO_2 -gas u samom materijalu koji treba da se rastavlja pušta u slobodu raspadanjem kakve soli sumporaste kiseline.

12. Postupak po zahtevu 1 do 11, naznačen time, što se između kuvanja i tretiranja hlorom uključuje dalje mehaničko rastavljanje u vlakna u kakvom uređaju za raščešljavanje u vlakna.

13. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se sluzavo koloidna materija koja se dobija iz holendera centrifugiše i zaostatak od tretiranja centrifugisanjem se prerađuje u stočnu hranu.

14. Postupak po zahtevu 1 i 13, naznačen time, što se, radi povećanja udela sporednih produkata podesnih za ciljeve stočne ishrane, materijal koji treba da se rastavlja tretira parom za vreme tretiranja u holenderu i holenderu se dodaje lužina u takvoj količini, koja može neutralisati materijal koji treba da se rastavlja, dalje što se iz vlaknastog materijala prerađenog u holenderu materije koje su dejstvom lužine prešle u rastvor talože dodavanjem kiseline i talog se sam ili sa sluzavo koloidnim sporednim produktima izlaže centrifugisanju.

15. Postupak po zahtevu 1, 13 ili 14, naznačen time, što se, radi povećanja količine sporednih produkata koji treba da se prerađe u stočnu hranu, za vreme prethodnog rastavljanja prethodno rastavljene materije uz dodavanje malo lužine dalje kuvaju i bele, dalje što se iz alkalnog kuvanog materijala organske materije dodavanjem kiseline talože u koloidnom obliku i zaostatak se sam ili sa drugim koloidnim materijama dobivenim u toku postupka izlaže centrifugisanju.

