

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 55 (3)

Izdan 1 maja 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11568

Dr. chem. Palazzo Francesco Carlo i Dr. chem. Palazzo Fortunato,
Firenza, Italija.

Postupak za beljenje, oplemenjavanje i kotoniziranje sirove celuloze.

Prijava od 25 maja 1934.

Važi od 1 avgusta 1934.

Traženo pravo prvenstva od 12 februara 1934 (Italija).

Predmet ovog pronalaska jeste postupak za beljenje, oplemenjavanje i kotoniziranje sirove celuloze, naročito celuloze iz drveta.

U industriji celuloze je poznato, da se javljaju velike teškoće pri čišćenju sirove celulozne materije. Ovo je naročito slučaj, kad je u pitanju da se postigne snežna belina i srazmerno velika sadržina alfa-celuloze bez većeg gubitka materije i bez oštećenja vlakana. Što do sada proizvedene celuloze iz drveta sa visokom sadržinom alfa-celuloze nisu našle primenu u rejonskoj industriji i u drugim srodnim granama, ima krajnji uzrok u tome, što one, čak i kad su slobodne od nedostataka, ne mogu da se izvode po pristojnim cenama, i to kako usled srazmerno skupnog radnog postupka tako i usled srazmerno male dobiti (iskorišćenja) u sravnjenju prema upotrebljivoj sirovoj celulozi.

Takodje je i jednostavno beljenje, čak i kad se se ne teži za većom od normalne sadržine alfa-celuloze, naime 87—89% kod suve mase, skopčano sa veoma visokim proizvodnim troškovima, ako beljeni materijal treba da udovolji naročito visokim zahtevima izvodjenja viskoze.

Ovaj pronalazak teži sada za tim, da tehničke i ekonomske nezgode, koje postoje i kod najmodernijih postupaka za čišćenje, potpuno odstrani. Postiže se ne samo na najbolji način veliki stepen beline i više ili manje visoka sadržina alfa-celuloze u

vezi sa znatnom otpornošću vlakana, već se postiže i zadovoljavajuća dobit (iskorišćenje) konačnog produkta, i to pri ume-renim proizvodnim troškovima, koji potiču ne samo od boljeg iskorišćenja, nego i od manje potrošnje reagensija i od srazmerno kratkog trajanja prerade.

Po pronalasku se prednje koristi, koje su do sada bar delom smatrane za neudružive, postižu time, što se s jedne strane pojedini stupnji tretiranja predviđaju na najpodesniji način i s druge strane, što se rad poslednjih prilagodjava vrsti željenog konačnog produkta. Konačni produkt može pri tome, dok on uvek pokazuje izvrsnu belinu, ipak postizavati različite stupnje oplemenjavanja, prema tome, kako je to određeno za proizvodjenje hartije ili rejonsko proizvodjenje, ili pak isti može takodje sa veoma dobrim uspehom služiti kao zamena za pamučni inter kod izvodjenja nitroceluloze, acetil-celuloze ili t. sl.

Kod oplemenjavanja celuloze iz drveta mora se naravno već usled načina kako je do sada izvodjeno — naime sa prilično intenzivnim radnim postupkom i hemiskim reagensijama — neminovno i u najboljem slučaju imati znatno smanjenje dobiti (iskorišćenje), koje nesumnjivo ne stoji ni u kakvom odnosu prema količinama lignina i hemiceluloze, koje se sadrže u sirovim celulozama. Tome nasuprot ovaj se pronalazak jasno i osobeno odlikuje od do sada

upotrebljenih postupaka za beljenje i oplemenjavanje tme, što bez ostataka uklanjanje lignina i njegovih derivata nije bezuslovno vezano za jednovremeno, radi postizanja snežne i trajne beline, neizostavno uklanjanje znatnog dela hemiceluloze.

S druge strane mogu i naknadnim dejstvom izabranih reagensija pod izvesnim uslovima pri zadovoljavajućim dobitima biti postignute veoma visoke sadržine alface-luloze.

Pored izvrsno beljene oplemenjene celuloze sa sadržinom 90 — 92% alfa celuloze, koja može naći veliku potrošnju u industriji hartije i za spravljanje viskoznoznog reona u konkurenciji sa najboljim beljenim celulozama svetskog tržišta, omogućuje postupak po ovom pronalasku i druge vrste proizvoda, koje su isto tako potpuno slobodne od lignina, i čija sadržina hemiceluloze stalno opada. Najviše oplemenjavanje u ovom smislu predstavlja kotoniziranje, i to se dobija proizvod, koji ima visoku sadržinu alfa-celuloze (96 — 97%), veoma malu sadržinu hemi-celuloze zanemaraujuću sadržinu pepela (0,16 — 0,12%) i u etru rastvorljivih materija (0,12 — 0,08%), mali bakarni broj (ispod 1) i najzad je takodje potpuno slobodan od lignina. Ovaj produkt može sa najboljim uspehom biti upotrebljen kao zamena za pamučni inter naročito kod spravljanja nitroceluloze, aceticeluloze, bakarnoamonijačne svile i t. sl.

Iz prednjega se može lako videti, da dalekosežne mogućnosti primene pronalaska na veoma povoljan način uslovljuju i ekonomnost postupka, jer se troškovi, koji se stupanjski povećavaju, od izvodjenja beljene oplemenjene celuloze do izvodjenja kotonizirane, celuloze, nalaze u odgovarajućem odnosu sa postignutim stepenom oplemenjavanja, tako, da su i viši proizvodni troškovi kotonizirane celuloze u odnosu prema onima beljene, oplemenjene celuloze, odnosno oplemenjene celuloze za superviskozu obilno premašeni dalekosežnim i korisnijim mogućnostima primene novog proizvoda.

Ali u odnosu načina tretiranja i njegovog rasporeda mora još naročito da se istakne, da ishodna materija, ma kakav stepen oplemenjavanja da se teži, ne biva izlagana nikakvom toplom niti hladnom prethodnom tretiranju alkalnim materijama. Prvi stupanj postupka sastoji se u svakom slučaju u tretiranju sirove celuloze hlornom vodom. Pod bliže navedenim uslovima deluje ova reagensija po izboru na lignin, i veća količina poslednjega može stoga lako biti otklonjena time, što se po tretiranju hlornom vodom vrši naročito alkalno i sulfito tretiranje, koje, ne delu-

jući na samu celulozu, konačno dovodi u rastvor hlorne derivate lignina. Po ovom stupnju tretiranja na vlaknima zaostale, veoma male količine lignina bivaju najzad uklonjene stvarnim beljenjem kao trećim stupnjem tretiranja, pri čemu konačni proizvod dobija izvrstan snežno beli izgled.

Ali dok sad belina, ma da ona u pronalasku pokazuje naročito osobene odlike, ostaje u svakom slučaju ista, ma kakva bila vrsta oplemenjenog proizvoda, to se između delovanja hlornom vodom i beljenja, umetnuto tretiranje alkalijem i sulfitom razlikuje trajnošću i intenzitetom uvek prema željenom stupnju oplemenjavanja. Tako na primer kod izvodjenja beljene oplemenjene celuloze lužina ne sadrži nikakav slobodan alkali, i tretiranje se izvodi ispod 100° C toplote. Kod kotoniziranja mora tretiranjem pored hlornih derivata lignina jednovremeno biti uklonjen najveći deo hemiceluloze; tretiranje se u ovom slučaju sastoji u, pri preko 100° C toplote sprovedenom, kuvanju sa jednom drugom lužinom koja umesto natrijumkarbonata sadrži natrijumhidrat.

Praktično izvodjenje ovog postupka ne pruža nikakvih teškoća i takodje mašinski ne predstavlja nikakve naročite zahteve. Osim toga pak postupak ima veliku prilagodljivost, koja omogućuje, da se osobine proizvoda i naročito i njihovi proizvodni troškovi prilagode više ili manje plemenitim ciljevima upotrebe. Takodje kao sirove materije mogu biti upotrebljene različite vrste celuloze, od dobrih koje se lako bele pa do srednjih, tvrdih, celuloza, koje sadrže srazmerno veliku količinu lignina.

Hlorna voda za uvodno tretiranje upotrebljava se sa prosečnom koncentrisanošću od 0,30 — 0,40 %, kako se ona bez teškoća može proizvesti iz tečnog ili gasovitog hlora bez zametnog ili skupog uređaja. U ovoj koncentrisanosti se ona celuloznoj kaši, koja je već približno na 8 % suve mase zgusnuta, dodaje u takvoj količini, da na 100 delova vazdušno suvo računate sirove celuloze 2 — 3 dala hlora, pri čemu tako koncentrisanost celuloze spada na 5-6 %. Trajanje tretiranja radnog materijala pomoću reagentice iznosi obično 3-4 časa. Naravno da se u suštini pronalaska ništa ne menja, kad se prema prirodi celuloze, koja sadrži više ili manje lignina ili prema načinu izvodjenja postupka se cirkulišućim ili mirnim kupatilom, trajanje ograniči na dva časa ili protegne na pet časova. Dalje mogu napred navedeni odnosi da se u izvesnoj meri menjaju, a da suština postupka ne bude promenjena, dok je u odnosu na količinu hlora utvrđeno kao pravilo, da dejstvo ostaje strogo ograničeno

na stupanj hlorisanja lignina, bez nastajanja beljenja celuloze.

Po svršetku hlorisanja i uklanjanja jednog dela lužine prirodnim ocedjivanjem u kadama sa izbušenim dnom, oslobadja se posle dva pranja celulozna kaša dalje od jednog velikog dela pomoću kakve centrifugalne prese ili pomoću kakve podesne prese u vidu puža, i povrgava se tretiranju sa alkalnom i sulfitnom lužinom, čiji je sastav promenljiv prema željenom konačnom proizvodu.

Za postizavanje beljene oplemenjene celuloze koristi se lužina koja sadrži 0,4% bezvodni natrijumsulfit i 0,4% bezvodni natrijumkarbonat, i to u odnosu (8 : 1) na sirovu celulozu, koja je računata kao vazdušno suva. Tretiranje pomoću ove lužine vrši se u otvorenim, posredno grejanim sudovima pri 80—90° toplote i završava se približno za vreme od jednog časa.

Da bi se dobila plemenita celuloza za superviskoza sa 92 — 94% alfa-celuloze, koristi se lužina, koja sadrži 0,5% bezvodnog natrijumkarbonata i 0,1% natrijumhidrata, i koja se isto tako primenjuje u odnosu 8 : 1 računato na vazdušno suhu sirovu celulozu. Kuvanje se ipak vrši u kotlovima koji su snabdeveni crpkama za tečnost, pod pritiskom od 1 atm. a za vreme od 1 — 2 časa.

Za izvodjenje kotonizirane celuloze sa gore pomenutim osobinama upotrebljuje se pak lužina drugog sastava, koja pored 0,5 — 0,7% bezvodnog natrijumsulfita sadrži 0,75 do 1,25 natrijumhidrata. Odnos količina je opet 1:8. Uslovi kuvanja su pak malo drukčiji, pošto se kuvanje pri pritisku od 2 atm. izvodi za 2 — 3 časa. Ove srednje vrednosti mogu takodje i u ovom slučaju da se menjaju u zavisnosti od sirovine ili od sudova za kuvanje, a da se ne izadje iz okvira ovog pronalaska.

Po završetku kuvanja se celulozni materijal obilno ispira u kakvoj kadi ili kakvom kotlu, i zatim se u kakvom jako razblaženom, jednoprocenatnom rastvoru kalijumhipermanganata meša u slabo (2%) sumpornom zakišljenom rastvoru. Ovaj rastvor deluje, čak i onda kad je razblažen znatnom količinom vode sa kojom je celuloza pomešana, veoma brzo, i to u izboru na malu količinu lignina koji se još nalazi na vlaknima.

Sama celuloza pak ostaje potpuno pošteđena usled velike razblaženosti i kratkog trajanja dodira. Mali višak permanganata i na vlaknima nataloženi manganov oksid, bivaju lako razloženi pomoću sledećeg tretiranja, kratkog trajanja i pri običnoj temperaturi, kakvim vodenim rastvorom anhidrida sumporaste kiseline, pri čemu jednovremeno veliki deo pepela biva uklonjen iz celuloze.

Beljenje se, kao što je u industriji celuloze uobičajeno, izvodi pomoću kružećeg kupatila i zatim pomoću obilnog ispiranja vodom. Po tome se proizvod, da bi se doveo u oblik pahuljica, izlaze centrifugalnom dejstvu ili se na kakvoj beskonačnoj mašini preradjuje u tabake ili tanke listove.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za beljenje, oplemenjavanje i kotoniziranje sirove celuloze, naznačen time, što se sirova celuloza, koja treba da se obradjuje, hloriše u hlornoj vodi, pri čemu se količina reagensija treba da podesi prema sadržini lignina u celulozi.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se hlorirani materijal dalje izlaže tretiranju alkoholnom i sulfitnom lužinom, koja prema vrsti proizvoda, koji treba da se izvede, sadrži ili samo natrijumsulfit i natrijumkarbonat u 0,4 procentnoj koncentrisanosti, ili pak obe ove soli u 0,5 procentnoj koncentrisanosti u vezi sa natrijumhidratom u 0,1 procentnoj koncentrisanosti ili još natrijumsulfit u 0,5 - 0,75 procentnoj koncentrisanosti, dok trajanje tretiranja varira između 1 do 3 časa, i tretiranje se može izvoditi pri manjim temperaturama od 100° C (naime od 80° C — 90° C) ili pri višim temperaturama, koje odgovaraju pritiscima od 1-2 atmosfere.

3. Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što materijal, koji je tretiran alkalnom i sulfitnom lužinom biva beljen slabo zakišljenim sumpornom kiselinom rastvorom kalijumpermanganata, i, na kraju, tretiranjem rastvorom razblažene sumporaste kiseline biva oslobodjen od najvećeg dela mineralnih materija.

