

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 55 (3)



INDUSTRISKE SVOJINE

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15624

Prof. Dr. Herbst Walter, Danzig - Oliva.

Postupak za dobijanje celuloznog brašna.

Prijava od 8 decembra 1938.

Važi od 1 jula 1939.

Predmet ovog pronaleta jeste postupak za dobijanje celuloznog brašna (praha) pomoću dalekosežnog ili potpunog razaranja celuloznih vlakana, čija se glavna odlika sastoji u tome, što se razaranje vlakana postiže bez znatne promene ostalih osobina celuloze.

Po postupku po pronaletu dobiveno celulozno brašno je podesno kao stočna hrana i kao dietna hrana ili kao dodatak ovoj, dalje kao sredstvo za upijanje i konzervisanje hranljivih tečnosti i vodom bogatih sredstava za stočnu i ljudsku ishranu (melase od šećerne repe, mleka, krvi, džigerice, mesa i t. sl.), kao nosilac i sredstvo za razblažavanje medikamenata, farmaceutskih preparata, materija za nasladu i mrisnih materija u obliku tableta ili praha, kao puder kao i za različite tehničke svrhe.

Pokušaji, da se celuloza prevede u oblik brašna jedino pomoću mehaničkog uticaja, nisu dali zadovoljavajuće rezultate. Na-protiv mogu celulozna vlakna da se lako više ili manje dalekosežno razore na taj način, što se materijal izlaže intenzivnom tretiranju kiselinama. Ova je mogućnost odavno poznata i tehnički se iskorišćuje, da bi se mešovite tkainne osloboidle od pamuka (celuloze) (Postupak karbonisanja).

Ali produkti bez strukture i nerastvorljivi u vodi koji postaju pri uticaju kiseline na celulozu nisu više celuloza i ponašaju se u hemijskom i fizičkom pogledu drukčije no ova. Oni se označuju sa „hidroceluloza“ i opisuju se kao mase sastava u vidu peska do sastava sličnog drumskoj prašini koje se mogu rastrljati, i koje su veoma otporne prema vrelim kiselina-

ma i alklijama, deluju ne redukujući i lako se rastvaraju u vreloj 1%-noj kalijevoj lužini. Ovo se ponašanje objašnjava time, što kod hidroceluloze nisu u pitanju proizvodi degradovanja već reversioni proizvodi celuloze.

Uostalom je hidroceluloza nasuprot celulozi dalekosežno nesvarljiva, ona ima sa- svim malu moć upijanja tečnosti i ponaša se u drugom fizičkom odnosu veoma slično kao ilovača; n. pr. u vodi se skuplja veoma zbijeno i zatim obrazuje žilave skoro za vodu nepropustljive slojeve.

Iz svih ovih razloga hidroceluloza nije podesna ni kao stočna hrana ni kao dietno hranljivo sredstvo ni kao sredstvo za upijanje ili kao prah.

Stoga se tehnički problem sastojao u tome, da se struktura vlakana celuloze koja smeta pomenutim ciljevima upotrebe dalekosežno ili potpuno otkloni, a da se materijal uostalom bitno ne promeni.

Po pronaletu se ovo postiže veoma ja-kim smanjenjem inače za razaranje celuloznih vlakana potrebnog intenziteta uticaja kiseline u vezi sa kakvim podesnim mehaničkim tretiranjem materijala.

Kod dodira sa kiselinama celulozna vlakna već duže vreme pre svoga raspadanja postaju tako nežna i drobljiva, da po ispiranju i sušenju u odgovarajući jako dejstvujući uredajima za mlevenje, ako i ne potpuno, a ono ipak u dovoljnoj meri za mnoge ciljeve mogu biti rastrljana. Prema tome dobivena brašna su mešavine iz hidroceluloze i celuloze koja se sastoji iz izmrvljenih vlakana i ponašaju se tome odgovarajući, t. j. istina već povoljnije no

hidroceluloza ali još nikako optimalno u smislu ciljeva koji se teže ovim pronalaskom.

Potpuno po pronalasku rešenje problema sastoјi se u tome, sastoјi se u tome, što je nadeno da se celulozna vlakna već po srazmerno veoma kratkom uticaju kiseline, za šta dolaze u obzir prvenstveno mineralne kiseline, kao n. pr. hlorovodončna kiselina, sumporna kiselina, sumporasta kiselina i azotna kiselina, mogu praktično potpuno rastrljati, ako se mlevenje preduzima u vlažnom stanju.

U najpovoljnijem slučaju je naime dovoljno samo 60 sekunada dugo bavljenje celuloze u 6%-noj hlorovodončnoj kiselini pri 100° C, da bi se njena vlakna sposobila da se mogu u vlažnom, nabubrelem stanju rastrljati. Da je pri tome u pitanju manje hemijsko menjanje celuloze no labavljene njene fizičke strukture, dobija se — nezavisno od kratkoće potrebnog trajanja tretiranja — iz činjenice, da se dodir celuloze sa ključajućom 6%-nom hlorovodončnom kiselinom od 60 sekunada može čak smanjiti na ono vreme (manje od 10 sekunada!), koje je potrebno, da se materija potpuno natopi, prožme, ako se odmah u nastavku preduzima neutralizacija upijene kiseline n. pr. rastvorom natrium karbonata. Prema tome se procesom neutralizovanja potpomaže postajanje vlažnog stanja celuloze koje omogućuje rastrljavanje vlakana.

Navedenim se tretiranjem celuloza u fizičkom odnosu menja samo malo a u hemijskom pogledu se praktično uopšte ne menja. Usled toga mogu po pronalasku dobivena celulozna brašna biti n. pr. od strane marve (stoke) isto tako dobro svarena, t. j. biti degradovana u materije koje se mogu resorbovati kao i čista celuloza koja nije tretirana kiselinom, i koja ipak sa svoje strane kao sredstvo za ishranu praktično ne dolazi u obzir usled teškoća u ishrani uslovljenih vlaknastom strukturon, dok s druge strane hidroceluloza može da se utroši kao hrana ali je — kao što je već izloženo — skoro nesvarljiva.

Uostalom se po pronalasku kiselinom tretirana celuloza odlikuje time, što ona pri sušenju, bez prethodno izvršenog rastrljavanja vlažnih vlakana, dospeva u stanje koje je slično netretiranom suvom početnom materijalu, koji u velikoj meri isključuje razaranje vlakana mehaničkim sredstvima. Čak i tada, kad se tretiranje kiselinom celuloze vrši jačom koncentracijom kiseline, dužim trajanjem uticanja i u datom slučaju pri višim temperaturama vrši 30 do 35 puta intenzivnije, no što bi to bilo potre-

bno, da bi se vlakna u vlažnom stanju učinila sposobnim za potpuno rastrljavanje, kad se n. pr. kuva sa tri puta jačom kiselinom 10 puta duže pri 100° C, mlevenje materijala u sušenom stanju u mlinovima sa pločastim kamenjem ne daje brašna bez vlakana.

Usled toga se bitna odlika postupka po pronalasku sastoјi u tome, što se tretiranje celuloze kiselinom izvodi znatno manje intenzivno, no što bi to bilo potrebno, da se razaranje vlakana omogući mlevenjem u suvom stanju, i da se kiselinom prethodno tretirani materijal melje vlažno, kad treba da se postigne potpuno ili bar u velikoj meri razaranje vlaknaste strukture celuloze.

Kao što je navedeno, mogu pod uticajem 6%-ne hlorovodončne kiseline pri 100° C celulozna vlakna biti već posle 60 sekunada sposobljena za rastrljavanje u vlažnom stanju. Ovaj najpovoljniji slučaj je pak obično dat samo pri tehnički čistoj, t. j. „meko kuvanoj“ i beljenoj sulfitnoj celulozi. Da bi se u isto stanje dovele manje meke ili „tvrdо kuvane“ sulfitne celuloze, natrijske celuloze, koje sadrže lignina ili čak i smole, druge celuloze ili celulozni materijali kao pamuk, lan, lika, slamne vrste i t. d., mora tretiranje kiselinom prema okolnostima biti do 10 puta intenzivnije izvedeno, t. j. umesto 1 minute mora 6%-na hlorovodončna kiselina pri 100° C uticati do 10 minuta. Takode pri tome razume se ima značaja sirovina iz koje je celuloza dobivena, i najzad i njeno stanje raspodelje; tako labavija celuloza, n. pr. celulozna vata dospeva brže u stanje sposobno za rastrljavanje pri vlažnom mlevenju no debele celulozna ljepenka.

Pošto kod tretiranja po pronalasku velikih celuloznih masa s jedne strane postoje teškoće, da se koncentrisanost kiseline, temperature i reakciona vremena održavaju jednakim u svima delovima materije, i veliki mlinski agregati prema iskustvu nemaju stepen dejstva kao laboratoriumski mlinovi, a s druge strane prekoračenja minimalnih vremena za dva do tri puta veća vremena još ne donose znatne nezgode, može se u praktičnom fabrikacionom pogonu upotrebiti ova mogućnost, da se prekorače minimalna vremena, da bi se dobila materija koja se u svima svojim delovima može dobro mleti i jednovremeno da se održava što je moguće nižim utrošak mehaničkog rada koji je potreban za rastrljavanje vlakana.

Za mnoge ciljeve upotrebe celuloznih brašna mogu minimalna vremena tretiranja čak biti prekoračena za četiri do deset

puta veći iznos, n. pr. tada, kad konačni produkt treba da ima srazmerno veliku gustinu i relativno malu moć upijanja, za tečnosti. Ali i kod tako dugih reakcionih vremena ne postaju još nikakvi produkti koji pri suvom mlevenju daju brašna bez vlakana, pošto bi — kao što je već navedeno — za ovo bila potrebna vremena uticanja koja odgovaraju više no 30 do 35 strukom iznosu minimalnih vremena.

Ipak pod datim uslovima (vrsta sirovine, koncentrisanost kiseline, temperatura uticanja, željena kakvoća konačnog produkta) treba da se prethodnim ogledima kao optimalna utvrđena reakcionalna vremena održavaju što je moguće tačnije u fabrikacionom pogonu, da bi se za izvesne određene ciljeve dobila naročito podesna celulozna brašna u uvek jednakom kvalitetu.

Pošto kod tretiranja velikih celuloznih masa održavanje veoma kratkih reakcionalnih vremena pruža tehničke teškoće, to se za praktični fabrikacioni pogon celishodno bira kakav podesan ekvivalent napred opisanog tretiranja kiselinom. Ili se smanjuje koncentrisanosti kiseline ili njena temperatura uticanja ili oboje, da bi se na ovaj način dospelo do znatno dužeg trajanja tretiranja, koje se može bolje kontrolisati i može se održavati sa manjim procentualnim greškama.

Mogućnost za ovo se pruža iz sledećih odnosa:

Za proizvodjenje stanja celuloze po pronalasku potrebno trajanje uticanja kiseline je obrnuto proporcionalno,

a) pri istoj temperaturi jačini kiseline, pri čemu je svejedno koja je vrsta kiseline, naročito kod mineralnih kiselina;

b) pri jednakoj jačini kiseline n-tom stepenu kakvoga broja koji se nalazi između 1,10 i 1,15, kad se za n uzmu svagdašnje temperaturne razlike u Celzijusovim stepenima sa odgovarajućim znakom.

Ako se dakle umesto kakve 6%-ne upotrebi 1%-na hlorovodonična kiselina, to se pri 100° C u optimalnom slučaju potrebno najmanje trajanje tretiranja povećava od 1 minute na približno 6 minuta. Ako se osim toga temperatura uticanja smanji od 100° C na 75° C, to se najmanje trajanje tretiranja još produžuje, i to na prosečno 1³/₄ do 2 časa.

Po isteku svagda najpovoljnijeg vremena uticanja se kiselina ili neutrališe ili se inspira vodom, a po tome se celuloza ostavljanjem da se ocedi, presovanjem ili centrifugisanjem oslobada od jednoga dela tečnosti i sa sadržinom vode od celishodno približno 50 do 75% se mehanički raspravlja, n. pr. u mlinovima sa pločastim kame-

njem ili u konusnim mlinovima, Na ovaj način postali produkt koji je sličan nabubrelom pšeničnom grisu može zatim neposredno, dakle vlažan, biti upotrebljen kao stočna hrana ili se presovati u briquetne blokove ili ploče slične uljanim pogaćama i u slučaju potrebe izlagati se sušenju, ili se može sušiti u postojećem obliku grisa i zatim upotrebiti ili po sušenju n. pr. dalje mleti u sitan prah u mlinovima sa ukrsnim udaranjem.

Ako za izvesne naročite ciljeve treba da se dobiju celulozna brašna, koja imaju još izvesnu strukturu vlakana, t. j. da se delimično ili pretežno sastoje iz razlomljenih delova vlakana, to se ovo može postići time, što se vlažno mlevenje celuloze po pronalasku tretirane kiselinom i zatim oslobođene od kiseline izvodi sa samo malo pritegnutim mlinskim pločama (koturima), pri čemu se vlakna samo delimično rasprljavaju, ili što se materijal melje tek po izvršenom sušenju.

Iz celuloza zagadenih smolom ili sličnim materijama prema prednjim navodima dobiveni celulozni preparati imaju osobinu koja je od smetnje za mnoge ciljeve, da po izvršenom sušenju pri višim temperaturama rđavo primaju vodu i takode ni po danih dugom potapanju u vodu, čak ni kuhanjem ne mogu više ponovo biti dovedeni u kašasto stanje, koje su imali pre sušenja.

Ovo se ponašanje može po pronalasku sprečiti time, ili otkloniti time, što se materijal pre ili posle tretiranja kiselinom pomoći ispiranja alkalnim rastvorima, n. pr. razblaženom celishodno vrelom natrijevom lužinom, rastvorom natrium karbonata ili drugim sredstvima koja rastvaraju smole oslobadaju od nečistoća ili (i) što se konačno sušenje koje se vrši posle vlažnog mlevenja ostvaruje pri temperaturama ispod 75 do 80° C.

Opisana osobina, da po izvršenom sušenju rđavo prima vodu i da se u njoj nedovoljno razmekšava, postoji i kod celuloza, čija su vlakna usled uticaja kiseline koje sadrže sumpora kao sumporna kiselina ili sumporasta kiselina, n. pr. u procesu sulfitnog kuhanja pri prisustvu slobodne sumporaste kiseline u vlažnom stanju postala lo-mljiva. Nedovoljna sposobnost za upijanje i sposobnost za razmekšavanje takvih celuloza je, nezavisno od eventualnih nečistoća usled smolastih materija, prouzrokovana prisustvom organskih jedinjenja koja sadrže sumpora.

Takvi celulozni preparati mogu po pronalasku time biti prevodeni u suve proekte koji se mogu lako ponovo razmekšati, što se ne ovisi o eventualnim nečistoćama.

1. suše,

2. u razblaženim alkalnim rastvorima ponovo potapaju i celishodno u ovima se za kratko vreme zagrevaju,

3. ispiraju se vodom i

4. ponovo se suše.

Naravno da se intenzitet alkalnog tretiranja upravlja prema sastavu svagda postojećeg materijala, prema količini organskih jedinjenja koja sadrže sumpora a koja se nalaze u ovome, kao i prema tome, da li se pored ovih sadrže još i smole ili slične zagadujuće materije.

U svima slučajevima u kojima luženje vlažnog materijala razblaženim celishodno vrelim alkalnim rastvorima nije dovoljno da bi se posle sušenja dobili celulozni preparati koji se mogu opet lako razmekšati, vodi ka uspehu kombinacija tretiranja alkalijsama sa međusušenjem koje prethodi i koje je navedeno pod 1., pri čemu je dejstvo najbolje tada, kad se osušeni materijal izloži za izvesno vreme visokim temperaturama, do preko 100°C . Time se naime dobijaju celulozni proizvodi kod kojih se pod 4 navedeno završno sušenje može bez štete izvoditi pod visokim temperaturama, dok pri običnim temperaturama sušena i bez naknadnog zagrevanja kakvim alkalnim rastvorom tretirana materija samo tada daje konačni proizvod koji se može ponovo dobro razmekšati, kad se završno sušenje vrši pri niskim temperaturama. Ipak se završnim sušenjem koje se vrši pri temperaturama ispod 75 do 80°C u svakom slučaju još poboljšava dejstvo opisanog naknadnog tretiranja.

Kod celuloza, koje sadrže smole i slične nečistoće ili organska jedinjenja koja sadrže sumpora, može izostati tretiranje alkalijsama, kad sposobnost za upijanje i ponovno razmekšavanje sušenih konačnih proizvoda u pogledu na cilj upotrebe ili ne igra nikakvu ulogu ili kad po pronalasku kiselini tretirani, zatim od kiseline oslobođeni i u vlažnom stanju rastrljani materijal treba da se upotrebi bez sušenja, dakle vlažan, n. pr. kao stočna hrana.

Niže navedeni primjeri izvođenja pokazuju, kako se tretiranje kiselini celuloze može kombinovati sa vlažnim i suvim mlevenjem, kao i u datom slučaju sa tretiranjem alkalijsama i međusušenjem.

Primer 1. — U trgovini uobičajena beljena, no ipak još male količine smola i t. sl. sadržavajuća sulfitna celuloza se kuva u 1% -nom rastvoru hlorovodonične kiseline 15 do 60 minuta pri 100°C , zatim se ispiranjem vodom oslobođa od kiseline, i kuva se 15 minuta sa $0,5\%$ -nim rastvorom natrium karbonata, ponovo se ispira

vodom, pomoću kakve prese po načinu puža delimično oslobođa od vode, zatim se sa sadržinom vode od približno 50 do 75% rastrljava u kakvom mlinu sa pločastim kamenjem do potpunog razaranja vlaknaste strukture celuloze, posle čega se na uobičajeni način sluši pri 100 do 110°C i najzad se n. pr. u kakvom aeroplalu (sa ukrsnim udaranjem) dalje melje u sitan prah bez vlakana.

Primer 2. — Po tretiranju kiselinom kao u primeru 1 i po ispiranju ili neutralisanju materijala ovaj se suši i zatim se ili prvo melje u kakvom mlinu sa pločastim kamenjem a po tome u kakvom aero-mlinu ili se odmah melje u aero-mlinu, pri čemu se dobija brašno koje se pretežno sastoji iz kratkih, izlomljenih, komada vlakana i koje je sklono ka obrazovanju pahuljica.

Primer 3. — U običnom procesu sulfitnog kuvanja u prisustvu slobodne sumporaste kiseline se celuloza, koja je „skuvana“ do stanja koje po pronalasku omogućuje rastrljavanje vlakana vlažnim mlevenjem, posle ispiranja tečnosti za kuvanje delimično oslobođa od vode pomoću kake centrifuge, a zatim se prema primeru 1 vlažno melje, suši pri 110 do 120°C , i po sušenju se još za približno 15 do 30 minuta dugo održava na ovoj temperaturi, a potom se kuva 15 minuta u $0,5\%$ -nom rastvoru natrium hidroksida i po ispiranju lužine se ponovo suši.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje celuloznog brašna, naznačen time, što se celuloza tako tretira razblaženom kiselinom, naročito mineralnim kiselinama, da ova s jedne strane postaje u vlažnom, nabubrelem stanju takva da se može rastrljati do gubitka svoje vlaknaste strukture i s druge strane posle sušenja vršenog u nastavku za tretiranjem kiselinom i suvom mlevenju daje još pretežno iz vlaknastih razlomljenih komada sa stopeća se brašna.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kiselinom tretirana celuloza ispiranjem vodom ili neutralisanjem oslobođa od kiseline, a zatim se u vlažnom stanju, n. pr. u mlinovima sa pločastim kamenjem, rastrljava.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se vlažnim mlevenjem dobiveni proizvodi suše i osušeni se melju dalje.

4. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kiselinom tretirana celuloza oslobođa od kiseline ispiranjem ili neutralisanjem, a zatim se suši i suvo melje.

5. Postupak po zahtevu 1, naznačen ti-

me, što se tehnički čista sulfitna celuloza kuva sa 1%-nim vodenim rastvorom 15 do 60 minuta dugo pri 100° C ili se podvrgava tretiranju kiselinom hemijski ekvivalentnom ovom tretiranju.

6. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se sulfitne celuloze, natrijske celuloze, koje sadrže ligninu, smole i druge nečistoće, druge celuloze ili celulozom bogati materijali, kao pamuk, lan, lika, slamne vrste kuvaju na 100° C sa 1%-nim vodenim rastvorom hlorovodonične kiseline do 10 časova dugo ili se podvrgavaju kakvom tretiranju kiselinom ekvivaletnom hemijski ovom tretiranju.

7. Postupak po zahtevu 1 do 4, i 6, naznačen time, što se celuloze koje sadrže nečistoće pre ili posle tretiranja kiselinom podvrgavaju kakvom luženju alkalijama, n. pr. razblaženim celishodno vrelim rastvorom natrium hidroksida ili natrium karbonata.

Primenjeno od 15. marta 1949.

8. Postupak zo zahtevu 1 do 4, 6 i 7, naznačen time, što se luženje celuloze alkalijama preuzima po tretiranju kiselinom i između tretiranja kiselinom i alkalijama uključuje sušenje materije oslobođene od kiseline.

9. Postupak po zahtevu 1 do 4 i 6 do 8, naznačen time, što se između tretiranja kiselinom i alkalijama sušeni materijal za izvesno vreme izlaže višim temperaturama, do preko 100° C.

10. Postupak po zahtevu 1 i 6 do 9, naznačen time, što se kiselinom i alkalijama tretirani materijal izlaže kakvom završnom sušenju.

11. Postupak po zahtevu 1 do 10, naznačen time, što se završno sušenje materijala tretiranog kiselinom i u datom slučaju alkalijama vrši pri temperaturama ispod 75 do 80° C.

Primenjeno od 15. marta 1949.
Prema poznatom prema vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščica, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Uzimajući u vidu postupak, da će kruščice u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Zadatok je rečen u smislu da se u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Primenjeno je ustavovo, da je materijal u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

U svrhu primjene, preuzimaju se sljedećim postupkom: materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Primenjeno je ustavovo, da je materijal u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Primenjeno je ustavovo, da je materijal u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Primenjeno je ustavovo, da je materijal u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Primenjeno je ustavovo, da je materijal u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

Primenjeno je ustavovo, da je materijal u vremenu, materijal je obično u sljedećem stanju: kruščice, koja je dobivena tretiranjem sredstvom za tretiranje kiselinom, u vodi i u vremenu, u kojem je materijal bilo vremensko skup materijal, te je u vremensko vrijeme kruščice bila vezana sa zadržanim vremenskim.

