

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (6).

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12550

N. V. Octrooien Maatschappij Activit, Amsterdam, Holandija.

(Pronalazač: Smit Pieter, Amsterdam, Holandija).

Postupak za čišćenje tečnih materija.

Prijava od 29 maja 1935.

Važi od 1 februara 1936.

Pronalazak se odnosi na čišćenje tečnosti, kao i drugih tečnih materija, a naročito za oduzimanje boje, dalje kako na poboljšanje mirisa i ukusa takvih tečnosti, tako i na uklanjanje koloidalnih materija iz istih. Pronalasku je cilj da se predvide sredstva, koja omogućuju da se takvo čišćenje sprovede na jednostavan i uspješni način, no što je to do sada bilo moguće.

Poznato je, da se čišćenje tečnosti obično izvodi pomoću aktivnih supstanci i naročito aktivnim ugljenom i da se uvek težilo, da se takvim aktivnim supstancama dodeli hemiski inertan karakter, da bi se čišćenje tečnosti uglavnom izvodilo fizičkim dejstvom, pri čemu su hemiske osobine ovih supstanci obično smatrane kao od male važnosti.

Da bi se aktivni ugljen i t. sl. učinio hemiski inertnim, ugljen je tretiran pri visokoj temperaturi, što je zahtevalo upotrebu skupih aparatura i takode i veliku pažljivost. Iz istog razloga se spravljanje aktivnog ugljena izvodi u naročito za ovaj cilj podignutim fabrikama. U ovoj fabrikaciji upotrebene sirovine jesu veoma različite vrste, i to su skoro sve materijali, koji se mogu naći u prirodi, kao drvo, antracit, mrki ugalj, treset, brašno i t. sl., ali i veštački spravljen materije, kao šećer, melasa, krpe i t. d. mogu da se upotrebe za ovaj cilj. Ove sirovine se ili ugljenušu ili se tretiraju pri visokim temperaturama nagrizajućim gasovima ili se pak impregnišu hemikalijama i zagrevaju se do crvenog usijanja ili na još višu

temperaturu. Hemikalije se ipak uvek na proizvoljan podesan način uklanjaju pranjem. U poslednjem slučaju upotrebljena temperatura mora obično da ne bude tako visoka, kao kod u prvom redu pomenute metode, naročito kad materijal biva natapan hemikalijama, koje apsorbuju vodu. Kad takve hemikalije bivaju dodavane materijalu, koji sadrži ugljenika, na uobičajeni način, bez bitnog povećanja temperature, dobija se aktivni materijal, koji nije više inertan i koji ima izvesne koloidalne osobine. Ako se ovaj aktivni koloidalni materijal dobro ispere, to on umesto da deluje oduzimajući boju, deluje često tako na tečnost, koja se tretira, da joj daje izvesnu boju. U svim slučajevima razblaženi rastvori boja u njima rastvorenih mogu biti od ovih oslobođeni samo sa velikim teškoćama. Ako se aktivna supstanca zagreje do crvene zažarenosti, to ona potpuno gubi svoj aktivitet.

Tako tretirani koloidalni materijal izgleda da se razlikuje od običnog aktivnog ugljena još i u drugom pogledu. On ima osobinu da može menjati jone, što je u mnogim slučajevima veoma korisno i ovo verovatno treba da se pripíše okolnosti, da osobine ove koloidalne materije nisu dovoljno utvrđene, što su mogućnosti upotrebe jednog takvog koloidalnog ugljena za čišćenje tečnosti još veoma ograničene.

Sad je nađeno, da je moguće da se mogućnosti upotrebe jedne takve supstance u velikoj meri poboljšaju, kad se ova supstanca dovede u vezu sa tečnošću, koja tre-



ba da se čisti, dok aktivni materijal sadrži još izvesne količine hemikalija koje apsorbuju vodu ili druge rastvorljive sastojke. Naročito je utvrđeno, da je moguće, da se postignu velike koristi, ako se prema gore pomenutom tretirana aktivna supstanca dodaje u jednom postupku, u kojem su, za ciljeve čišćenja ili za izvesne hemiske reakcije, upotrebljeni sumporna kiselina i/ili hemikalije koje apsorbuju vodu.

Na primer je uobičajeno, da se ulja, masti, parafini, mazivna ulja i t. sl. čiste na taj način, što se tretiraju sumpornom kiselinom. Ova se kiselina upotrebljuje i za dekompoziciju ugljenih hidrata, kao na pr. skroba, brašna i celuloze, i na isti način se vrši pretvaranje brašna u glikozu, dalje spravljanje fermentacionog šećera iz drvenog praha ili kakvog drugog celuloznog materijala u prisustvu sumporne kiseline i kod inverzije saharoze dodaje se kiselina. Dodatak kiseline ili drugih hemikalija, koje apsorbuju vodu ima ipak često dejstvo, da se javljaju neželjeni sporedni produkti. Tako na pr. kod spravljanja glikoze postaju bojadišuće materije ili druge supstance, koje produktu daju neprijatan miris ili ukus.

Ma da jedno takvo tretiranje kiselina-ma ili hemikalijama, koje apsorbuju vodu, može da deluje u smeru, kojim se poboljšava boja, obično je potrebno, da se tečnost, koja se prečišćava, podvrgne daljem tretiranju absorbujućim agensima (aktivnim ugljenom ili zemljom za beljenje). Postupak po ovom pronalasku, koji sadrži dodavanje hemikalija, koje apsorbuju vodu kao materijama, koje sadrže ugljenika, pruža znatne koristi.

U prvom redu ne mora se dobiveni aktivni koloidalni produkt potpuno osloboditi od ovih hemikalija pranjem, što je veoma skup i zametan proces. Dalje upotreba na ovaj način izvedene aktivne supstance, kad je ona vezana sa tretiranjem sirovine kiselinom ili sa tretiranjem drugim hemikalijama, pruža tu korist, da u datom slučaju obrazovane nečistoće, bojadišuće materije i t. sl. bivaju neposredno po svome postojanju uklanjane. Poznato je, da prisustvo nečistoća potpuno postajanje daljih nečistoća autokataličkim putem. Stoga je način, na koji se materijal čisti za vreme svoga izvođenja, od veoma velike važnosti.

Dalje se pedesnim izborom odnosa količina, u kojem se materijal, koji sadrži ugljenika, meša sa hemikalijama, koje apsorbuju vodu, i prilika pod kojima ovi materijali deluju jedan na drugi, omogućuje postizanje povoljnih rezultata. Često može jedan deo sirovina biti sam upotrebljen kao materijal, koji sadrži ugljenika, sa kojim treba da se mešaju hemikalije, koje apsorbuju vodu. Ta-

kode je moguće da se upotrebe takve koloidalne supstance, koje su već jednom ili više puta bile upotrebljene za čišćenje. U ovim slučajevima supstance treba da se regenerišu.

Očevidno je da se mogu javiti slučajevi, kada nije moguće dodavanje ka tečnosti aktivne koloidalne supstance, koja sadrži hemikalije, koje apsorbuju vodu, jer se time prouzrokuje neželjena hemiska reakcija ili se tečnost prlja.

Po ovom pronalasku mogu apsorbivne osobine takvih supstanci biti sačuvane ili šta više u velikoj meri biti poboljšane, kada su rastvorljivi sastojci ove supstance vezani. Da bi se ovaj cilj postigao, posve nije potrebno, da su svi sastojci vezani, pošto je moguće da se dobri rezultati postignu i pomoću delimične veze. Na pr. može biti potrebno, da tečnosti, koje treba da se čiste, imaju prethodno određeni pH, što kod dodavanja aktivne supstance treba da se uzme u obzir. Očevidno je moguće, da se mešavina materijala, koji sadrži ugljenika pranjem delimično oslobodi od hemikalija, koje apsorbuju vodu. Isprane hemikalije mogu ponavljano biti upotrebljene, pri čemu se proces pranja izvodi sistematski, ili se pak iste ponovo dobijaju isparavanjem. Mera apsorbovanja se znatno povećava, ako se vezivanje izvodi na taj način, što postaje izvestan talog. Nadjeno je, da vezivanje rastvorljivih sastojaka ne mora neminovno da se izvodi u tečnosti, koja treba da se tretira, već da se isto može vršiti i izvan tečnosti. Takvo jedno prethodno vezivanje je šta više u izvesnim slučajevima preporučljivo, ma da se obično želi, da se vezivanje izvodi u samoj tečnosti. Ovo je na primer slučaj kod oduzimanja boje i čišćenja šećernih rastvora s obzirom na moguću inverziju. U jednom takvom slučaju aktivna koloidalna supstanca biva zasebno od tečnosti, kojoj treba da se oduzima boja, na pr. pomoću natrijum hidroksida neutralisana, pri čemu ne postaje nikakav talog, dok se na primer kod dodavanja barijumhlorida obrazuje talog. U jednom takvom slučaju je očevidno izlišan dodatak kakvog drugog sredstva za obaranje. Dalje može već sama tečnost da pokazuje alkalnu reakciju, tako, da je izlišno dodavanje kakvog alkalija.

Kao što se može videti iz priloženog diagrama, ovaj proces daje veoma povoljne rezultate, čak i u slučaju, kada obična vrsta aktivnog ugljena uopšte ne daje ili daje samo slabe rezultate. U diagramu apscisa pokazuje procentualou količinu dodate supstance, dok ordinata pokazuje procentualno oduzimanje boje. Aktivna koloidalna supstanca može biti održavana u kontaktu sa tečnošću, koja treba da se tretira, 15 minuta pri tempera-

turi od 60° C. Kriva 1 pokazuje tretiranje materijala, koji zadrži ugljenika, sumpornom kiselinom i sa malo fosforne kiseline, koja je neutralisana barijumkarbonatom. Kriva 2 pokazuje tretiranje ugljenom, koji oduzima boju (karborafinom), kriva 3 pokazuje oduzimanje boje aktivnim ugljenom koji se nalazi u prometu pod imenom „aktivit C“, a kriva 4 pokazuje oduzimanje boje jednim materijalom, koji sadrži ugljenika i koji je pranjem oslobođen od sumporne kiseline. Ovde označene vrste ugljena su obična trgovinska roba inertnog karaktera. Čišćenje tečnosti po ovom pronalasku daje naročito tada zadovoljavajuće rezultate, kad se upotrebljuju kiseline i naročito koncentrisana sumporna kiselina i ili fosforna kiselina kao hemikalije koje apsorbuju vodu.

Šta više je nadjeno, da se kod postupka dobija u osobenom obliku aktivan koloidalni materijal, koji po ispiranju nema gore opisane nezgode, da daje obojeni materijala ili da bude nesposoban, da bojadisući materijal ukloni iz jako razblaženih rastvora.

Stoga bi se bilo u stanju, da se ovaj aktivni materijal ispere i da se oslobodi od hemikalija, koje apsorbuju vodu. Ovo se ipak ukazuje u izvodjenju vezano sa velikim teškoćama. Najbolji rezultat se postiže sušenjem aktivne koloidalne supstance do tvrdoće, ili time, što se zagreva do crvenog usijanja i zatim se ispira. Prema pronalasku tretirani aktivni materijal ipak ne biva pranjem potpuno oslobođen od rastvorljivih sastojaka; u aktivnom materijalu ostaju uvek zaostale hemikalije, koje apsorbuju vodu ili pak zamenljivi katjoni, koji potiču iz sredstva za pranje. Da bi se postiglo dejstvo, mora aktivna koloidalna masa biti tretirana sa što je moguće većom brižljivošću; sušenje do tvrdoće ili zagrevanje utiče na supstancu povoljno, pošto izostaju osobine zamenljivosti jona.

Da bi se dobila takva aktivna supstanca potrebno je, da se temperaturno povećanje, koje nastupa kod mešanja materijala, koji sadrži ugljenika sa jakim kiselinama, izvodi brzo da se za nekoliko minuta dobije povećanje do 100—250° C čime bivaju izgonjene organske isparljive materije, koje treba da se smatraju kao nečistoće.

Ako su za spravljanje aktivnog koloidalnog materijala upotrebljene kiseline, to se naročito kod čišćenja šećernih rastvora i vode dobija osobeni efekat, kada se kiselina izvan tečnosti, koja treba da se čisti ili delimično ili potpuno neutrališe kakvim aluminijumovim jedinjenjem. U ovom cilju se može upotrebiti ili aluminijumhidroksid ili bauksit a naročito ilovača, koja je veoma efikasan materijal.

Kod izvodjenja pronalaska može se postupiti prema sledećem:

Primer 1. — Proizvodjenje glikoze. 40 kgr. hemiski čiste sumporne kiseline od 66° Bé biva pomešano sa 24 kgr. drvenog praha i tako obrazovani produkt biva sitno samleven. Zatim biva doveden u bakarni kotao, koji je obložen olovom, i koji je prethodno napunjen sa 300l, vode. Mešavina se sada pomoću pare zagreva do ključanja, posle čega se, ne prekidajući ključanje tečnosti, dodaje testo iz brašna.

Testo iz brašna se dobija na taj način, što se 2000 kgr. čistog žitnog brašna pomeša sa vodom u tečnosti od 20 Bé i za vreme od približno 30 minuta se uvodi u kotao. Sadržina kotla se zatim još približno 5 časova održava u ključanju, posle čega se dodaje kreč, da bi se još u njoj postojeća slobodna kiselina vezala. Sada tečnost može biti filtrirana. Filtrat je po boji i po ukusu daleko bolji, no onaj koji se dobiva uobičajenim tretiranjem, kod kojeg kiselina nije bila pomešana sa materijalom koji sadrži ugljenika. Prema novom postupku dobiveni filtrat pokazuje prema kalijum-platinskoj skali boju od 14, u odnosu na boju od 115 filtrata dobivenog na običnom postupku.

Još se bolji rezultat postiže, kada se kuvanje nastavlja tako dugo, dok ne isčeznu svi tako zvani dekstrini (medjuprodukti između brašna i glikoze).

Umesto da se uticajem sumporne kiseline na materijal koji sadrži ugljenika dobiveno apsorbujuće sredstvo uvodi neposredno u olovom obloženi kotao, može se prethodno sumporna kiselina delimično ili potpuno isprati iz apsorbujućeg sredstva, i da se isprana sumporna kiselina upotrebi za pretvaranja brašna i da se produkt dodaje za vreme ili po reakciji.

Ako se polazi od veoma čistog ishodnog materijala, to nije potrebno, da se celokupna količina sumporne kiseline meša sa drvenim prahom, već samo jedan deo kiseline može biti pomačan sa ovim. Tako dobiveni produkt može pre ili po dodavanje zaostale kiseline biti dodat.

Primer 2. — Čišćenje parafina. Rastopi se 1000 kgr. parafina u kakvom koritu za mešanje i zatim se dodaje mešavina, koja se sastoji iz 50 kgr. koncentrisane sumporne kiseline od 66° Bé i 30 kgr. drvenog praha po sitno izvedenom mlevenju. Temperatura biva povećana na 120—120° C. Posle 20 minuta se tečnost filtrira. Filtrat se za vreme od 15 minuta tretira pri 120° C sa 20 kgr. zemlje za valjanje. Po tome se produkt filtrira i dobija se konačni produkt.

Konačni produkt je isto tako važan, kao produkt, koji se dobija tretiranjem iste

sirovine najpre sa 50 kgr. koncentrisane sumporne kiseline i zatim sa 50 kgr. zemlje za valjanje.

Umesto da se celokupna za čišćenje potrebna kiselina pomeša sa materijalom, koji sadrži ugljenika, može se pomešati samo jedan deo iste. Kod rafinovanja ulja je n. pr. moguće, da se najpre slobodna kiselina a zatim tek mešavina pusti da deluje na ulje ili obratno.

Primer 3. — 50 kgr. suvog drvenog praha se meša u kakvom sudu za mešanje sa 60 kgr. koncentrisane sumporne kiseline od 60° Bé i 10 kgr. fosforne kiseline. Kiselina se dodaje tako brzo, da se temperatura poveća na 150° C. Pošto je vršeno mešanje za vreme od nekoliko minuta, mešavina prolazi kroz kakav mlin. Za vreme reakcije odlazi velika količina isparljivih materija. Oduzimanje boje se postiže na način koji je pokazan u sledećim primerima:

a) Oduzimanje boje sirovom šećeru od Roosendaal-a.

Šećer je io rastvoren u običnoj vodi do 60° Brix-a i bio je tretiran sa:

(računato na suhu supstancu)

0.2 % aktivita C	oduzimanje boje	11.5 %
0.6 % " "	" "	25.5 %
1 % " "	" "	33.5 %
0.2 % gornje mešavine	" "	52 %
0.5 % " "	" "	67 %
0.2 % karborafita	" "	17 %
0.6 % " "	" "	33 %
1 % " "	" "	40 %

b) Rafinisani šećer iz repe je rastvoren u običnoj vodi do 60° Brix-a. Vreme kontakta iznelo je 15 minuta; temperatura 60°C.

0.1 % (šećera) aktivita C: oduzimanje boje 40%

0.1 % gornje mešavine sa kiselinom neutralisano pri 70°C sa BaCO₃ oduzimanje boje 85%

0.1 % gornje mešavine, po prethodnom pranju sa izuzimanjem izmenljivih jona oduzimanje boje 55%

Rafinisani kuba šećer, rastvoren do 55° Brix a

0.1 % gornje mešavine sa kiselinom pri 70°C neutralisane sa BaCO₃ oduzimanje boje 85%

0-1 % gornje mešavine prethodno isprane sa izuzimanjem izmenljivih jona oduzimanje boje 75%

Primer 4. — Mešavini, koja je spravljena na način koji je opisan u primeru 3 biva neposredno po dodavanju kiseline dodato 150 kgr. sušene i zatim sitno izmlevene ilovače, tako, da se neutralisanje vrši pod povećanom temperaturom.

Ako se 50 miligrama ove mešavine doda jednom litru izvorske vode, koja po kalijum-platinskoj skali pokazuje boju od 110, to se ova boja smanjuje na 15.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za čišćenje tečnosti, naznačen time, što se hemikalije, koje apsorbuju vodu, najpre mešaju sa materijalom, koji sadrži ugljenika, a mešavina se zatim dovodi u kontakt sa tečnošću, koja treba da se čisti.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kiseline, kao sumporna kiselina ili fosforna kiselina, upotrebljavaju kao hemikalije koje apsorbuju vodu.

3) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što hemikalije, koje apsorbuju vodu, pošto su bile ponete sa materijalom koji sadrži ugljenika, biva delimično ili potpuno dovodene u vezu sa drugim u ovom cilju dodatim hemikalijama.

4) Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što kiselinom tretirana aktivna koloidalna supstanca biva delimično ili potpuno neutralisana kakvim aluminijumovim jedinjenjem.

5) Postupak po zahtevu 4, naznačen time, što se kao aluminijumovo jedinjenje upotrebljava bauksit ili ilovača.

6) Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se rastvorljivi sastojci delimično ispiraju, pri čemu izmenljivi katjoni zaostaju u aktivnoj koloidalnoj substanci.

7) Postupak po zahtevu 1 do 6, naznačen time, što se dodavanje vrši uz obrazovanje kakvog taloga.

8) Postupak po zahtevu 1 do 7, naznačen time, što se vezivanje ili pretvaranje rastvorljivih sastojaka izvodi izvan tečnosti koja treba da se čisti.

9) Postupak po zahtevu 1 do 8, naznačen time, što se čišćenje izvodi za vreme spravljanja supstanci, koje treba da se čiste.

10) Postupak za čišćenje i oduzimanje boje šećernim rastvorima po zahtevu 1 do 9, naznačen time, što rastvorljivi deliči ak-

ktivne koloidalne supstance bivaju vezivani izvan tečnosti bez obrazovanja taloga, posle čega supstanca biva uvedena u tečnost, koja sadrži šećera i bivaju dodavane hemikalije, koje prouzrokuju obrazovanje taloga.

značen time, što hemikalije, koje apsorbuju vodu, bivaju mešane sa materijalom, koji sadrži ugljenika, uz naglo povećanje temperature od 60 na 250° C, pri kojoj mogu da odidu obrazovani gasoviti produkti.

11) Postupak po zahtevu 1 do 10, na-





