

OPLEMENITENJE KOSTANJEVEGA TANINSKEGA EKSTRAKTA S KEMIČNIMI SREDSTVI

Doc. ing. Ivan Vizovišek in ing. Francè Strojín

V naši državi je nedvomno ena najstarejših kemičnih industrij proizvodnja taninskih ekstraktov za strojenje kož. Njeni prvi začetki segajo v leto 1883, ko je bila v Županji osnovana tovarna za izluževanje hrastovega lesa in lubja. Tovarna je proizvajala letno 600 vagonov tekočega ekstrakta s 25% strojila. Ekstrakt je zaradi svoje kvalitete zaslovel po vsej Evropi.

V kratkih presledkih so bile osnovane še tovarne taninskih ekstraktov v Sremski Mitrovici, Belišču in Djurdjenovcu, kar je bilo utemeljeno na tedanjem obilju starih hrastovih gozdov v Slavoniji. Njihov hrastov ekstrakt, znan pod imenom »slavonski ekstrakt«, je bil odlične kvalitete in so ga zlasti uporabljali za proizvodnjo podplatnega usnja.

Novo obdobje razvoja taninske industrije se je začelo s predelavo kostanjevega lesa, ko je bila l. 1915 osnovana naša največja tovarna tanina v Sisku. Ta je v glavnem predelovala kostanjev les iz bogatega področja v okolici Siska, ki je obenem železniško in rečno prometno vozlišče. Poleg kostanja je predelovala tovarna hrastov les, smrekovo lubje in rujevo listje.

Tovarnam v Hrvatski so kmalu sledile tovarne v Sloveniji. Majhna tovarna kostanjevega ekstrakta v Polzeli obratuje že l. 1912 in ustavi svoj obrat l. 1925. Tovarna tanina v Majšperku je osnovana l. 1916 na bazi takrat bogatih sestojev domačega kostanja v svoji okolici. Razvila se je v večje industrijsko podjetje, ki predeluje kostanjev les in smrekovo lubje v ekstrakte dobre kvalitete, znane doma in v tujini.

L. 1928 začne z obratovanjem tovarna v Sevnici. To je naša najmodernejša tovarna tanina. Zgradil jo je francoski taninski koncern Rey. Tovarna je opremljena za izdelavo kostanjevega taninskega ekstrakta. Med drugo svetovno vojno je bila delno demontirana, po osvoboditvi pa obnovljena in v zadnjih letih modernizirana.

Medtem ko sta tovarni v Sremski Mitrovici in Županji že v letih 1928 in 1932 ustavili obratovanje, se je preostalih pet tovarn (Belišče, Djurdjenovac, Sisak, Majšperk in Sevnica) razvilo v velike industrijske obrate, ki predelajo skupaj 65 vagonov taninskega lesa dnevno.

Ker bogatih zalog taninskih surovin ni več, ima dandanes jugoslovanska taninska industrija prevelike kapacitete, ki jih bo potrebno vskladiti s surovinami. Poleg razširitve surovinske baze skuša naša taninska industrija uvesti nove vrste ekstraktov, s katerimi je možno doseči racionalnejše strojenje kož in osvoboditi našo usnjarsko industrijo od uvoza kebračo ekstrakta, kot je to v drugi svetovni vojni napravila taninska industrija v Franciji in Italiji.

Naša študija in uvedba t. zv. »sladkega« kostanjevega taninskega ekstrakta v jugoslovansko proizvodnjo tanina, ki je bila napravljena na osnovi rezultatov te študije, pomeni doprinos k napredku taninske industrije v FLRJ in k rešitvi našega »taninskega« problema.

V praksi uporabljana strojilna sredstva lahko razvrščamo po različnih vidikih (poreklo, vsebnost strojil, kemična konstitucija strojil). Z ozirom na kemično konstitucijo razlikujemo po *Freudenbergu*:

1. strojilna sredstva s strojili, ki hidrolizirajo, n. pr. pravi tanin, strojilo iz hrastovega lubja, lesa in ježic (šiška), valonee, ruja (sumah), kostanjevega lesa itd.;

2. strojilna sredstva s kondenziranimi strojili, n. pr. strojilo iz smrekevega lubja, mimozinega lubja, vrbovega lubja, kebračo lesa itd. Ta razvrstitev se v glavnem ujema s tudi uporabljano razdelitvijo v pirogalolna in pirokatehinska strojila, pri čemer so strojilna sredstva s strojili, ki hidrolizirajo, pirogalolna, strojilna sredstva s kondenziranimi strojili pa pirokatehinska.

Pri strojenju uporabljena strojilna sredstva odločilno vplivajo na lastnosti dobljenega usnja (poleg goliče, intenzivnosti strojilnega postopka, mašččenja in mehanske obdelave).

Razen kemične konstitucije se strojilna sredstva razlikujejo:

1. v vsebnosti strojil;
2. v vsebnosti nestrojil;
3. v različnem razmerju med strojili in nestrojili;
4. v koncentraciji vodikovih ionov v vodni raztopini (pH vrednost);
5. v sposobnosti tvorbe organskih kislin, s pomočjo vrenja iz sladkorjev in podobnih snovi;
6. v disperznosti, adstringenci, sposobnosti pufranja, hitrosti strojenja;
7. v načinu in stopnji tvorjenja usedka;
8. v posebnih lastnostih, katere dajejo usnju (barvo, trdnost, volnost itd.).

Preden so bile v celoti pojasnjene zakonitosti vegetabilnega strojilnega postopka, je že bila usnjarjem dobro znana uporabnost strojilnih sredstev (taninskih ekstraktov) za izdelovanje različnih vrst usnja.

Poleg kemične konstitucije strojila, disperznosti in sposobnosti pufranja, je naravna in zaradi vrenja sladkorjev in sladkorjem podobnih snovi nastala kislost odločilna za strojilno tehnično zadržanje, to je za uporabnost nekega strojilnega sredstva za izdelovanje določene vrste usnja.

Taninski ekstrakti, katerih prvotna in z vrenjem nastala kislost je v območju izoelektrične točke kolagena (pH = 4,8), dajejo mehko in voljno usnje in so primerni za izdelavo gornjega, galanterijskega in tehničnega usnja. Taki taninski ekstrakti so: rujev, mimozin, kebračov (naravni in sulfirani), event. tudi smrekov.

Bolj kisli taninski ekstrakti (hrastov, kostanjev naravni, valonea itd.) pa dajejo bolj ali manj trdo in težko upogibno usnje.

Raztopine vegetabilnih strojil v vodi so polidisperzne suspenzije, ki vsebujejo različno velike delce, od grobih delcev, ki so v raztopini mehanično suspendirani, do majhnih, katerih dimenzije ustrezajo velikosti molekule. Koloidni delci strojila so navadno obdani z bolj ali manj debelo plastjo vode. Če postopoma dodajamo koloidni raztopini strojila vedno večje količine raztopine elektrolita, n. pr. NaCl, pride do frakcioniranega izločanja, najprej grobih, nato pa vedno manjših in manjših delcev.

Količina s soljo oborjenih delcev iz raztopin raznih vrst strojil je v skladu s posebno lastnostjo vegetabilnih strojil, ki jo usnjarji označujejo z imenom: adstringenca.

Z ozirom na to lastnost delimo strojila v dve skupini:

1. na adstringentna;
2. manj adstringentna.

Adstringentna strojila prodirajo v golico počasi, se pa trdno in v obilni količini vežejo na kožno substanco. Manj adstringentna strojila prodirajo hitro in globoko v kožno tkivo, vežejo se pa nanj v manjši meri.

Strojilo naravnega kostanja je tipični predstavnik adstringentnega strojila, najbolj razširjeno manj adstringentno strojilo pa je v sulfitriranem kebračo ekstraktu. Pri smotrnem strojilnem postopku uporabljamo mešanico obeh tipov ekstrakta, pri kateri manj adstringentno strojilo omogoča adstringentnemu hitrejše prodiranje v golico.

Prva faza strojilnega procesa je difuzija strojila v kožo, nato šele sledi kemična vezava strojila na proteine. Hitrost difundiranja je odvisna od stopnje disperznosti delcev strojila in od njegove molekularne teže. Kostanjev ekstrakt ima molekularno težo 447 do 557, povprečna molekularna teža sulfitiranega kebrača pa je 910, naravnega pa 1950. Zmožnost pufranja ni odvisna samo od strojila, ampak verjetno še bolj od kvalitete in množine nestrojil. Če je zmožnost pufranja velika, je ekstrakt na dodatke kislin ali alkalij manj občutljiv. Iz tabele po *Pleassu* je razvidno, koliko ml 0,1 n kisline je potrebno, da se izpremeni pH vrednost za eno enoto v 100 ml 3^o B^e raztopine posameznih vrst ekstraktov.

Estrakt	Naravna pH vrednost	0,1 n kislina ml
Valonea	3,9	26
Kostanj	3,3	24
Ruj	4,0	18
Sulfitrani kebračo	5,5	18
Hrast	4,3	13
Mimoza	5,5	7
Naravni kebračo	5,7	5

Podatki kažejo, da je kostanjev ekstrakt za dodatke kislin ali alkalij prilično neobčutljiv, kar olajša spreminjanje njegove pH vrednosti.

V nestrojilih kostanja so: heksoze in pentoze ter njihovi kondenzacijski produkti (polisaharidi), organske kisline alifatske vrste, uron kisline, fenolne kisline (galus in clag kislina), pektini, smole, lignin in njegovi derivati, kislila barvila in mineralne soli.

Prisotnost nestrojil je velike važnosti pri procesu strojenja. Če ima ekstrakt večje množine nestrojil, zlasti sladkorjev, ki se v strojilnih jamah s pomočjo vrenja pretvorijo v slabe organske kisline, dobimo nabreknenje golice, ki omogoči dobro prodiranje strojila v notranjost.

Na strojilno tehnične lastnosti vegetabilnih strojilnih sredstev moremo vplivati s fizikalnimi in kemičnimi postopki. Največ se uporabljajo dekantiranje, sedimentiranje, bistrenje, nakisanje, korigiranje kislosti itd.

Nakisanje in korigiranje naravne kislosti omogoča tako močno vplivanje na strojilno tehnično zadržanje taninskih ekstraktov, da rezultirajo ekstrakti z bistveno drugačnimi strojilno tehničnimi lastnostmi, pri čemer pa ostane kemična konstitucija samega strojila neizpremenjena.

Nakisanje in korigiranje naravne kislosti je bilo uvedeno zaradi pomanjkanja ustreznih strojilnih ekstraktov in naj bi oziroma je omogočilo nadomestiti adstringentni kostanjev ekstrakt za izdelavo podplatnega usnja z nakisanim mimosinim ekstraktom, kar je bilo aktualno v Angliji med drugo svetovno vojno, ko ni mogla uvažati kostanjevega ekstrakta s kontinenta.

S korigiranjem naravne kislosti kostanjevega ekstrakta pa je mogoče nadomestiti manj adstringentni sulfitirani kebračo ekstrakt za izdelovanje gornjega, galanterijskega in tehničnega usnja. Ta postopek se je uveljavil v Italiji in nato v Franciji, ki sta največja producenta kostanjevega ekstrakta, morata pa kebračo ekstrakt uvažati.

Jugoslavija razpolaga z zadostnimi količinami strojilnih sredstev adstringentnega tipa, ima pa majhne količine strojilnih sredstev manj adstringentnega tipa (ruj) in uvažata kebračov in mimosin ekstrakt ter ustrezna umetna strojilna sredstva; zato je kemična obdelava razpoložljivih adstringentnih strojil tudi s stališča narodnega gospodarstva aktualna.

Izpreminjanje adstringentnosti in korigiranje kislosti je mogoče doseči na različne načine, največ pa se uporabljajo alkalna sredstva.

Ker so ekstrakti s korigirano kislostjo občutljivi na delovanje mikroorganizmov, se jim dodajajo tudi sterilizacijska sredstva.

Posamezne tovarne pa uporabljajo tudi druge postopke, s katerimi dosejajo dobre rezultate. Namen pa je vedno isti — dobiti ekstrakt, katerega strojilno tehnične lastnosti so podobne sulfitiranemu kebračo ekstraktu.

Zaradi že omenjene jugoslovanske deficitnosti ekstraktov za strojenje gornjega, galanterijskega in tehničnega usnja smo že v letu 1953 pristopili k laboratorijski, v letu 1954 pa polindustrijski in industrijski kemični obdelavi jugoslovanskega kostanjevega ekstrakta. Pri izbiri kemičnih sredstev smo poleg učinkov v strojilno tehničnem pogledu upoštevali tudi zmogljivost domače kemične industrije in enakomernost kvalitete njenih izdelkov.

Analiza domačega naravnega kostanjevega ekstrakta kaže naslednje vrednosti:

	Tekoči	V prahu
Strojila %	43,0	76,2
Nestrojila %	9,9	15,6
Netopno %	0,2	0,2
Voda %	46,9	8,0
	100,0	100,0
Razmerno število	81,2	83,0
pH	3,9	3,9
Barva: rdeče	4,0	4,2
rumeno	13,6	14,6
Usedek pri 6° Bé	7	5

Povprečna analiza sulfitiranega kebračo ekstrakta, ki je tipični predstavnik manj adstringentnega ekstrakta, je naslednja:

	Tekoči	V trdnem stanju
Strojila %	36,0	69,5
Nestrojila %	3,8	8,5
Netopno %	0,2	0,0
Voda %	60,0	22,0
	100,0	100,0
Razmerno število	90,5	89,1
p H	5,3	5,9
Barva: rdeče	4,5	4,5
rumeno	12,5	12,5
Pepel	2,0	5,5

Za korigiranje kislosti naravnega kostanjevega ekstrakta smo v laboratoriju napravili poizkuse s sredstvi: NaOH, NH₄OH, Na₂SO₃ in Na₃PO₄ ter z aktivnim ogljem.

Za izpremembo pH vrednosti enega litra analize raztopine kostanjevega ekstrakta (4 g strojila na liter) od prvotne pH vrednosti 3,45 na korigirano pH vrednost 4,5 je potrebno dodati:

- 0,6 g Na OH ali
- 25 ml NH₄OH (1+4) ali
- 3 g Na₂SO₃ ali
- 2,5 g Na₃PO₄ ali
- 5 g aktivnega oglja.

S temi dodatki obdelani kostanjev ekstrakt je pokazal naslednjo analizo:

	Naravni ekstrat	Obdelan z NaOH	Obdelan z NH ₄ OH	Obdelan z Na ₂ SO ₃	Obdelan z Na ₃ PO ₄	Obdelan z ogljem
Strojila %	74,2	73,7	71,4	72,5	67,1	73,0
Nestrojila %	17,1	17,5	19,8	19,4	24,0	18,0
Netopno %	0,7	0,8	0,8	0,1	0,9	1,0
Voda %	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Razmerno število	81,0	81,3	78,2	79,0	73,8	80,4
p H	3,8	4,5	4,5	4,7	4,6	4,6
Barva: rdeče	4,0	6,0	5,8	4,0	6,0	4,0
rumeno	21,5	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Pepel	1,1	2,1	1,4	3,7	4,6	2,9

Analize so bile izvršene po metodi filtiranja, netopno določeno z uporabo papirja za filtriranje Scheicher-Schüll št. 589².

Za korigiranje kislosti uporabljene kemikalije so bile tehnične, voda pa industrijska, s celotno trdoto 16 nemških stopinj.

Iz podatkov analize sledi, da kemično sredstvo za korigiranje pH vrednosti vpliva tudi na vsebnost nestrojil, količino pepela in tintometrične barve.

Pri obdelavi z NaOH je potrebna razmeroma majhna količina kemikalije, dobljeni ekstrakti pa kažejo neugodne tintometrične barve, raztopina je nasproti fermentiranju slabo obstojna, zaradi dodatka majhne količine kemikalije je vsebina pepela nizka.

Z amonijakom obdelani ekstrakti so izpostavljeni razkroju po mikroorganizmih, tintometrične barve v primerjavi z obdelavo z NaOH niso bistveno izpremenjene. Zaradi hlapnih amonijevih soli se kaže nizka količina pepela.

Pri obdelavi s sulfitom ostanejo tintometrične barve v primerjavi z naravnim ekstraktom praktično neizpremenjene; neugodno pa se kaže visok % pepela, značilna je odpornost nasproti fermentiranju; ekstrakt je praktično brez netopnih sestavin.

Z Na_3PO_4 obdelan ekstrakt ima visok % nestrojil, neugodne tintometrične barve in visok % pepela, čemur je vzrok trdota uporabljene industrijske vode, ki bi jo bilo potrebno predhodno omehčati.

Z aktivnim ogljem obdelan kostanjev ekstrakt ima ugodne tintometrične barve, težava pa je v manipulaciji z ogljem v obratnem merilu.

Na osnovi dobljenih rezultatov v laboratoriju in v polindustrijskem merilu so bili izvršeni poizkusi korigiranja kislosti kostanjevega ekstrakta v industrijskem merilu v tovarni tanina »Jugotanin« v Sevnici.

Poizkusi so bili izvršeni z domačimi tehničnimi kemikalijami v raznih fazah proizvodnje kostanjevega ekstrakta. Pri samih poizkusih je bilo obdelano cca 16 000 F kg ekstrakta. Na osnovi rezultatov in izkušenj navedenih industrijskih poizkusov je tovarna prevzela proizvodnjo kostanjevega ekstrakta s korigirano kislostjo pod imenom »sladkani kostanjev ekstrakt« v svoj redni proizvodni program.

	Domači	Italijanski	Francoski
Strojila %	70,0	71,7	71,9
Nestrojila %	21,7	20,2	20,0
Netopno %	0,3	0,1	0,1
Vlaga %	8,0	8,0	8,0
	100,0	100,0	100,0
Razmerno število	76,5	78,0	78,0
pH	4,6	4,6	4,3
Barva: rdeče	4,0	3,0	4,0
rumeno	20,0	20,0	20,0
Pepel	4,2	3,7	6,4

Povprečna analiza atomiziranega kostanjevega ekstrakta s korigirano kislostjo, obdelanega po naši recepturi, je podana v tabeli v primerjavi z analizami vzorcev »sladkanega« kostanjevega ekstrakta inozemske proizvodnje.

Kostanjev ekstrakt s korigirano kislostjo domače proizvodnje se bistveno ne razlikuje od istovrstnih tujih ekstraktov. Razlike je pripisati predvsem kvaliteti taninskega lesa, načinu proizvodnje ekstrakta in uporabljenim sredstvom za korigiranje kislosti.

Uporaba kostanjevega ekstrakta domače proizvodnje, s korigirano kislostjo, je v usnjarnah pokazala, da se ta ekstrakt v strojlno tehničnem pogledu obnaša kot sulfidirani kebračo ekstrakt, zlasti kar zadeva hitrost strojenja in lasnosti izdelanega usnja. Barva usnja, ustrojenega s tem ekstraktom, je nasproti svetlobi obstojnejša kot barva usnja, ustrojenega v celoti ali samo delno s kebračo ekstraktom. Pokazalo pa se je, da morajo biti golice skrbno pripravljene in praktično popolnoma razapnene in razlužene, v nekaterih primerih je potrebno rahlo piklanje.

Te vrste ekstrakt se lahko uporablja pri upoštevanju osnovnih zakonitosti in značilnosti delno ali v celoti za izdelovanje najrazličnejših vrst usnja, predvsem pa za strojenje gornjega, galanterijskega, tehničnega in specialnega podplatnega usnja.

Mislimo, da smo z uvedbo kostanjevega ekstrakta s korigirano kislostjo v redno proizvodnjo naše taninske industrije dali jugoslovanski usnjarski industriji ekstrakt, ki lahko v celoti nadomesti kebračo ekstrakt, ki smo ga v zadnjih letih uvažali po 600 — 700 ton, v vrednosti cca 70 000 angleških funtov letno.

L'AFFINAGE DE L'EXTRAIT TANNIQUE DU CHATAIGNIER À L'AIDE DE PRODUITS CHIMIQUES

R é s u m é

L'article comporte un aperçu développement de l'industrie yougoslave du tannin dont les débuts remontent à 1883 et de son état actuel. On a montré le classement des produits naturels tanniques à base des espèces de bois qu'emploie l'industrie de tannin yougoslave, tenant compte de la composition chimique et la réaction technique pendant le tannage.

Ensuite on a décrit les qualités des extraits dont le pH a été modifié par des matières complémentaires et dont les qualités ont en comparaison avec les extraits non traités pendant le tannage. Ensuite sont cités les résultats des expériences (laboratoires, sémiindustriels, et industriels) de la correction du pH de l'extrait tannique, à l'aide de différents produits chimiques. De même on a constaté l'emploi pratique des extraits fabriqués de cette manière.

Par ce procès de l'affinage de l'extrait tannique, on peut réduire ou même éviter complètement l'importation de l'extrait de quebrachio en Yougoslavie. Jusqu'à présent notre Etat a importé 600—700 tonnes d'extrait de quebrachio par an, ce qui coûtait environ 70 000 Livres sterling.

LITERATURA

Bergmann, M. in Grassmann, W.: Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. 1931—1944.

Gnam, H.: Die Gerbstoffe und Gerbmittel. 1949.

Stather, F.: Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. 1951.

Herfeld, H.: Grundlagen der Lederherstellung. 1950.

Durio, E. in Bravo, G., A.: Natürliche und abgestumpfte Kastanien-Extrakte. Oesterreichische Leder-Zeitung, št. 9 in 11, 1953.

Humphreys, G., H., W.: Azidität, der Hauptunterschied zwischen modernen englischen und deutschen Sohlledergerbmethode. Das Leder, št. 5, 1953.

Extraits adoucis, extraits speciaux de Châtaignier. Revue technique des industries du cuir, št. 4 in 6, 1949.

Allegrini, R.: Vergleichsprüfung einiger Eigenschaften der Gerbextrakte. Oesterreichische Leder-Zeitung, Festnummer 1954.

Reporti firm: Rey (Paris) in Ledoga (Milano).