

Warszawa, 29 kwietnia 1939 r.

2

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

001c 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28115.

Kl. 29 b, 2.

Società Anonima Manifattura di Altessano
(Venaria Reale, Włochy).

Sposób wytwarzania błonnika do wyrobu materiałów wybuchowych oraz jedwabiu sztucznego.

Zgłoszono 16 sierpnia 1937 r.

Udzielono 27 lutego 1939 r.

Pierwszeństwo: 3 września 1936 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób wytwarzania błonnika o wysokim stopniu czystości do wyrobu jedwabiu sztucznego i materiałów wybuchowych (nitrocelulozy) z łodyg i liści roślin jednorocznych, zwłaszcza z łodyg i liści zwykłej trzciny (*arundo donax*), oraz z odpadków rolniczych.

Wiadomo, że celuloza, stosowana do wyrobu jedwabiu sztucznego, a jeszcze bardziej celuloza, stosowana do wyrobu materiałów wybuchowych (nitrocelulozy), musi być bardzo czysta.

Prócz tego wiadomo, że celuloza, stosowana do wyrobu materiałów wybuchowych, która w czasie pokoju znajduje bardzo małe zastosowanie, w okresie zaś

przedwojennym albo w czasie wojny zapotrzebowanie tej celulozy jest bardzo wielkie, tak iż o rozwiązaniu zagadnienia fabrykacji krajowej celulozy do wyrobu materiałów wybuchowych może być mowa tylko wtedy, jeżeli wytwarza się celulozę dostatecznie czystą, którą w czasie pokoju można normalnie wytwarzać w bardzo dużych ilościach oraz po cenie zapewniającej stosowanie tej celulozy w innych gałęziach przemysłu.

Ponieważ przemysłem zużywającym największą ilość stosunkowo czystej celulozy jest przemysł sztucznego jedwabiu wiskozowego, więc oczywiście zagadnienie uda się rozwiązać o tyle, o ile uda się wytworzyć celulozę o tej czystości po tak

niskiej cenie, żeby ją można było w razie potrzeby stosować bezpośrednio do wytwarzania materiałów wybuchowych, a normalnie stosować w przemyśle sztucznego jedwabiu wiskozowego.

Z drugiej strony należy uwzględnić, że praktycznie biorąc całkowite rozwiązanie tego zagadnienia możliwe jest dopiero wtedy, gdy jako materiał wyjściowy można będzie stosować nie tylko rośliny wysokopiennie, ponieważ, jak wiadomo, wiele krajów nie rozporządza dostateczną ilością drzewa, a drzewo istniejące normalnie do rozporządzenia musi służyć jako budulec i nie można pozbawiać budownictwa tak ważnego materiału.

Wobec tego istnieje konieczność stosowania jako materiału wyjściowego roślin jednorocznych, bez względu na to, czy stanowią one przedmiot hodowli, czy też są odpadkami nieużytecznymi w rolnictwie.

Do roślin jednorocznych, specjalnie hodowanych, należy zwykła trzcina (*arundo donax*), bardzo odporna, dostosowująca się do każdego gruntu i każdego klimatu i dająca z jednostki uprawionej powierzchni bardzo znaczną ilość materiału wyjściowego (500 — 600 kwintali suchej trzciny z hektara), który można doskonale przerobić na czysty błonnik.

Stosowanie tej rośliny daje wielkie korzyści pod każdym względem w porównaniu ze stosowaniem odpadków rolniczych, jak np. kukurydzy, które w każdym jednak razie stosuje się również, ponieważ także i one, obrobione sposobem niniejszym, opracowanym dla przeróbki trzciny, mogą dać równie dobrą celulozę.

Jak wiadomo jednak, gospodarczo korzystne wytwarzanie celulozy o wysokim stopniu czystości do wyżej podanych celów z roślin jednorocznych nastęrcza tak wiele różnych trudności, że wszystkie znane dotychczas sposoby nie dają wyniku praktycznego.

Zwłaszcza należy zaznaczyć, że wszy-

stkie rośliny jednoroczne są bogate w krzemionkę, wskutek czego zwykle sposoby postępowania, oparte na stosowaniu dwusiarczynu (które jako sposoby kwaśne nie mogą usunąć krzemionki), nie zapewniają otrzymywania celulozy o małej zawartości popiołu, natomiast sposoby zasadowe (sposób sodowy lub siarczanowy), które by mogły usunąć krzemionkę, nie dają α -celulozy o dostatecznej czystości.

Dalej należy zaznaczyć, że celuloza, przeznaczona do wytwarzania jedwabiu wiskozowego, posiada taką samą lepkość, co bawełna, oraz że celuloza, stosowana do wytwarzania materiałów wybuchowych, powinna posiadać bardzo małą liczbę miedziową.

Aby pokonać wszystkie te trudności i spełnić wszystkie wymagania, trzeba stosować sposób, podzielony na kilka zabiegów, dobranych tak, aby osiągnąć całkowite usunięcie substancji, tworzących skorupę, oraz zapewnić wydzielenie hemiceleulozy oraz popiołu nie naruszając celulozy.

Celem wynalazku niniejszego jest techniczne wytwarzanie dużych ilości celulozy o wysokim stopniu czystości z łożdyg i liści roślin jednorocznych, stosowanych zwykle w przemyśle jedwabiu sztucznego, które by w razie potrzeby można było stosować bezpośrednio do wytwarzania materiałów wybuchowych.

Sposób według wynalazku jest znamienny tym, że celulozę o wysokim stopniu czystości otrzymuje się za pomocą pięciu różnych zabiegów obróbki materiału wyjściowego, stopniowo coraz to mniej energicznych, przy czym pierwsza obróbka jest kwaśna, druga — zasadowa, trzecia — utleniająca w środowisku kwaśnym, czwarta — zasadowa, a piąta — utleniająca w środowisku zasadowym.

Pierwsze dwa, najenergiczniejsze zabiegi obróbki prowadzi się w obecności materiałów ochronnych, zabezpieczają-

cych celulozę od wtórnych ubocznych działań odczynników.

Pierwszy zabieg obróbki polega na gotowaniu materiału wyjściowego w autoklawie w temperaturze 120 — 135°C pod ciśnieniem 3 — 5 kg/cm² w ciągu 9 — 12 godzin z roztworem dwusiarczynu potasowca lub wapniowca, zawierającym razem w litrze 40 — 60 g H₂SO₃ oraz 10 — 14 g tlenku potasowcowego lub wapniowcowego.

Roztwór ten zawiera prócz tego w litrze 5 — 10 g cukrów o 5 — 6 atomach węgla w cząsteczce. Cukry te hamują rozpuszczanie oraz nagryzanie przez kwas siarkowy hamując jednocześnie hydrolytyczne działanie roztworu na celulozę.

Wyżej podana ilość cukru jest zawarta w ługu potasowcowym, pochodzącym z drugiego zabiegu obróbki; ług ten odzyskuje się z powrotem i w sposób, opisany poniżej, przekształca w dwusiarczyn.

Gotowanie przeprowadza się za pomocą stopniowego pośredniego ogrzewania parą w ciągu 4 — 5 godzin. Następnie wtryskuje się bardzo mocny bezpośredni strumień pary w ciągu 5, a najwyżej 10 minut w celu wymieszania masy, a wreszcie ogrzewa się aż do końca parą pośrednio.

Ta pierwsza obróbka usuwa całkowicie ligninę, nie usuwa jednakże specjalnej substancji, tworzącej skorupę i właściwej roślinom jednorocznym, ponieważ substancja ta jest nierozpuszczalna w środowisku kwaśnym.

Oprócz tego sama ta obróbka nie umożliwia otrzymywania celulozy o dostatecznej zawartości α - celulozy niezbędnej przy użyciu jej do fabrykacji materiałów wybuchowych, poza tym liczba miedziowa tak otrzymanej celulozy jest do podanego celu również zbyt duża.

Drugi zabieg obróbki polega na krótkim gotowaniu materiału, pochodzącego z pierwszego zabiegu obróbki, w autoklawie lub w aparacie ciągłym w temperaturze

110 — 130°C w ciągu 20 — 40 minut z roztworem, zawierającym w litrze 7 — 15 g wodorotlenku sodowego. Roztwór ten zawiera prócz tego 0,25 — 0,5 g siarczku sodowego w litrze; siarczek ten dzięki swym energicznie redukującym właściwościom zabezpiecza celulozę od wszelkiego utleniania zapobiegając dzięki temu powstawaniu oksycelulozy.

Dzięki tej drugiej obróbce usunięta zostaje nie tylko resztką substancji tworzących skorupę trzciny, nierozpuszczalna w środowisku kwaśnym, lecz także i krzemionka, zwiększona zostaje zawartość α - celulozy, prócz tego usunięte zostają oksycelulozy, a tym samym zmniejszona zostaje liczba miedziowa.

Ługi, zanieczyszczone krzemionką oraz substancjami organicznymi i odzyskane przez wytlaczanie papki, pochodzącej z tego drugiego zabiegu obróbki, zakwasza się za pomocą SO₂ w temperaturze 50 — 70°C, aż do osiągnięcia całkowitej zawartości H₂SO₃, wynoszącej 20 — 30 g w litrze.

W ten sposób krzemionka i substancje organiczne — z wyjątkiem cukru — zostają stracone i otrzymuje się roztwór kwaśnego siarczynu sodowego zawierający w litrze 6 — 7 g cukru, który po uzupełnieniu stosuje się przy pierwszym gotowaniu następnej porcji.

Trzeci zabieg obróbki polega na obróbce materiału pochodzącego z gotowania zasadowego. Materiał ten w temperaturze nie przekraczającej 25°C poddaje się działaniu wody chlorowej, zawierającej nie więcej niż 0,8 — 1,2 g aktywnego chloru w litrze, przy czym obróbka trwa najwyżej 30 — 40 minut.

Resztę substancji niebłonnikowej utlenia się w ten sposób i przekształca na ciała, łatwo rozpuszczalne w środkach zasadowych.

Ciała te wydziela się w czwartym zabiegu obróbki, polegającym na przemywa-

niu w temperaturze 40 — 50°C roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 0,3 — 0,7 g w litrze.

Wreszcie otrzymany produkt traktuje się na zimno roztworem podchlorynu wapniowego lub sodowego, zawierającym w litrze 0,5 — 1,0 g aktywnego chloru. Zabieg ten polega na utlenianiu w środo-

wisku zasadowym, a tym samym uzupełnia oczyszczanie celulozy.

Po starannym przemyciu otrzymaną celulozę przekształca się zwykłymi metodami w arkusze.

Skład chemiczny celulozy, otrzymanej według wynalazku niniejszego ze zwykłej trzciny albo kukurydzy jest następujący:

	Celuloza trzcinowa	Celuloza kukurydzowa
α - celulozy	96 — 97%	93 — 94%
popiołu	0,15 — 0,20%	0,20 — 0,30%
wyciąg eterowy	0,20 — 0,30%	0,25 — 0,35%
liczba miedziowa	0,50 — 0,60	0,60 — 0,80

Wartości te odpowiadają całkowicie wszelkim wymaganiom chemicznym, stawianym celulozie, potrzebnej do wytwarzania materiałów wybuchowych, a tym samym celulozie, potrzebnej do wytwarzania jedwabiu wiskozowego.

Poniżej opisano przykład wykonania sposobu według wynalazku.

Łodygi trzcinowe, pokrajane na kawałki o długości 2 — 4 cm, umieszcza się w kotle, do którego wprowadza się roztwór dwusiarczynowy, aż do całkowitego pokrycia nim masy łądyg.

Skład roztworu, jakiego należy użyć, jest następujący: całkowita zawartość H_2SO_3 — 55 g w litrze, tlenku potasowca lub wapniowca — do 12 g w litrze, cukru — 6,5 g w litrze.

Ogrzewa się stopniowo pośrednio parą tak, żeby podnieść temperaturę w ciągu około 3 godzin do 125°C, po czym temperaturę tę utrzymuje się w ciągu godziny. Następnie wtryskuje się mocny bezpośredni strumień pary w ciągu 6 — 7 minut, po czym w ciągu dalszych 6 godzin ogrzewa się parą pośrednio w temperaturze 130 — 135°C.

Po skończonym gotowaniu odprowadza się produkt do holendra albo innego podobnego aparatu, w którym ulega on rozwłóknieniu i przemyciu.

Do tak otrzymanej papki dodaje się $NaOH$ i Na_2S aż do zawartości 10 względnie 0,25 g w litrze, a następnie przeprowadza do kotła, w którym ogrzewa się w ciągu 30 minut do 120°C.

Po skończonej obróbce wyciska się ciasto w celu możliwie dobrego usunięcia roztworu zasadowego, po czym produkt starannie się przemyciwa.

Zasadowy roztwór, otrzymany przez wyciśnięcie, traktuje się w temperaturze 60°C za pomocą SO_2 , aż do osiągnięcia całkowitej zawartości H_2SO_3 wynoszącej 25 g w litrze.

W ten sposób otrzymuje się roztwór dwusiarczyny sodowego, bogaty w substancję cukrową, który po odpowiednim nastawieniu (uzupełnieniu) stosuje się do pierwszej obróbki następnej porcji materiału.

Otrzymaną celulozę traktuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 22 — 24°C wodą chlorową, zawierającą 1 g aktywnego chloru w litrze.

Następnie stosuje się przemycanie wodą, a potem przemycanie w temperaturze 45 — 50°C roztworem zawierającym 0,5 g $NaOH$ w litrze.

Po lekkim przemyciu traktuje się roztworem podchlorynu sodowego albo wapniowego o stężeniu 0,6 — 0,7 g aktywnego

chloru w litrze, a wreszcie przemywa gruntownie celulozę, która jest już w ten sposób przygotowana do przerobienia jej na arkusze znanymi metodami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania błonnika do wyrobu materiałów wybuchowych oraz jedwabiu sztucznego, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się łodygi i liście roślin jednorocznych, zwłaszcza łodygi i liście zwykłej trzciny (*arundo donax*) oraz odpadki rolnicze, jak np. kukurydzę, przy czym materiał wyjściowy poddaje się pięciu różnym zabiegom obróbki, z których pierwszy jest kwaśny, drugi — zasadowy, trzeci — utleniający w środowisku kwaśnym, czwarty — zasadowy, a piąty — utleniający w środowisku zasadowym, i z których dwa pierwsze prowadzi się w obecności substancji zabezpieczających celulozę od szkodliwych ubocznych działań odczynników.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwory zasadowe, pochodzące z drugiego zabiegu obróbki, w celu wydzielenia krzemionki oraz rozpuszczonych substancji organicznych (z wyjątkiem cukru) zakwasza się na ciepło, ewentualnie po odpowiednim nastawieniu stosuje się do następnego zabiegu gotowania.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że pierwszy zabieg obróbki polega na gotowaniu materiału wyjściowego w autoklawie z roztworem kwaśne-

go siarczynu potasowca lub wapniowca, zawierającym 40 — 60 g H_2SO_3 , 10 — 14 g tlenku potasu lub wapniowca oraz 5 — 10 g cukru w litrze.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że drugi zabieg obróbki polega na krótkim gotowaniu materiału, pochodzącego z pierwszego zabiegu obróbki, z roztworem, zawierającym 7 — 15 g wodorotlenku sodowego i 0,25 — 0,5 siarczku sodowego w litrze.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że trzeci zabieg obróbki polega na traktowaniu materiału, pochodzącego z gotowania zasadowego, wodą chlorową, zawierającą nie więcej niż 0,8 — 1,2 g aktywnego chloru w litrze, w temperaturze nie przekraczającej 25°C w ciągu najwyżej 30 — 40 minut.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że czwarty zabieg obróbki polega na przemywaniu materiału w temperaturze 40 — 50°C roztworem wodorotlenku sodowego, zawierającym 0,3 — 0,7 g $NaOH$ w litrze.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że piąty zabieg obróbki polega na traktowaniu materiału na zimno roztworem podchlorynu wapniowego lub sodowego, zawierającym 0,5 — 1,0 g aktywnego chloru w litrze.

Società Anonima
Manifattura di Altessano.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.