

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

С.М. Тарасов, Г.Н. Кононов

## **КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

**Технология лесохимических и гидролизных производств**

*Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом  
университета в качестве учебно-методического пособия для студентов  
направления подготовки 18.03.01, 18.04.01 "Химическая технология"  
профиля "Химическая технология переработки древесины"*

Москва  
Издательство Московского государственного университета леса  
2016

УДК 661.71  
Т 35

*Разработано в соответствии с ФГОС ВО 2016 г. на основе рекомендаций УМО по укрупненной группе направлений подготовки 18.00.00 "Химические технологии" и примерной программы дисциплины "Комплексная химическая переработка древесины".*

Рецензенты: профессор кафедры химической технологии древесины и полимеров В.А. Винославский;  
профессор кафедры химии и биотехнологии А.Н. Иванкин

Работа подготовлена на кафедре химии

**Тарасов, С.М.**

Т35 Тарасов С. М., Кононов Г.Н. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 122 с.: ил. 35.

В учебно-методическом пособии рассмотрены теоретические вопросы комплексной химической переработки древесины, сырьевые источники и технологии комплексной переработки древесного сырья. Особое внимание уделено вопросам переработки некондиционной древесины и древесных отходов.

УДК 661.71

© С. М. Тарасов, Г.Н. Кононов, 2016  
© ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016

## Предисловие

Данное учебно-методическое пособие предназначено для студентов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01 "Химическая технология" профиля "Химическая технология переработки древесины". Оно является дополнением к теоретическому курсу "Комплексная химическая переработка древесины" и призвано закрепить и углубить знания студентов, получаемые ими при прослушивании лекций. Также данное пособие является полезным дополнением к лабораторному практикуму, предусмотренному по данной дисциплине, который представляет собой моделирование в лабораторных условиях основных технологических процессов, описанных в пособии.

Понятие "Комплексная химическая переработка древесины" означает технологическую переработку всей биомассы дерева для получения целевых продуктов. Следовательно, одной из основных задач данного технологического направления является использование таких видов растительного сырья, как некондиционная древесина, древесина малоценных пород, опилки, дрова, кора, древесная зелень, экстрактивные вещества древесины, различные побочные продукты переработки древесины и др. В связи с современной экономической ситуацией в России большинство видов данного сырья являются невостребованными, что является противоестественным в связи с его широкой распространенностью и доступностью, низкой стоимостью, а также высокой ценностью получаемых из него продуктов. Таким образом, полноценное развитие лесоперерабатывающей промышленности невозможно без отведения должного внимания данным сырьевым источникам и развития технологий их переработки, которая реализуется в лесохимической и гидролизной промышленности.

В пособии рассмотрены теоретические вопросы комплексной химической переработки древесины, сырьевые источники и технологии комплексной переработки древесного сырья. Особое внимание уделено вопросам переработки некондиционной древесины и древесных отходов. Приведен богатый иллюстративный материал, технологические схемы производственного оборудования.

## Введение

Лесохимические производства в своем начальном виде были известны уже на заре развития цивилизации, например, в Древних Египте и Месопотамии, – углежжение и смолокурение. Древесный уголь использовался тогда в качестве топлива для выплавки металлов. С течением времени лесохимические производства постепенно развивались, увеличивалось количество направлений переработки древесины. Сложилась наука, известная сейчас как химия древесины, объединяющая в себе теоретические аспекты переработки древесного сырья и являющаяся основой для таких современных крупнотоннажных производств, как целлюлозно-бумажное, лесохимическое и гидролизное.

Древесное сырье характеризуется быстрой и непрерывной возобновляемостью, что является одним из важнейших его преимуществ перед большинством других сырьевых источников. Средний естественный его прирост оценивается 1,4 м<sup>3</sup> древесины на 1 га лесной площади. Современные достижения генетики и селекции позволяют увеличить этот показатель многократно при выращивании деревьев плантационными методами.

Понятие «лесохимическая промышленность» является чрезвычайно широким, так как теоретическое число ее возможных продуктов может исчисляться сотнями и даже тысячами. На практике в нее объединяются несколько производств, продуктами которых являются наиболее рентабельные из этого большого числа. Переработка древесины термическими методами, или пиролиз, в качестве основного и наиболее востребованного в настоящее время продукта дает древесный уголь, а также позволяет получить метанол, уксусную кислоту, различные смолы, различные органические растворители и др. Само понятие «канифольно-скипидарное производство» уже подразумевает получение в качестве основных продуктов канифоль и скипидар, широко применяемые в лакокрасочной, химической, парфюмерной, фармацевтической промышленности; канифоль также применяется для придания гидрофобности целлюлозным материалам. Переработка древесной зелени и коры позволяет получить большое количество ценных продуктов, широко используемых в настоящее время в производстве косметических и медицинских препаратов.

Гидролизное производство получает широкое развитие в России с середины XIX в. В 30-х гг. XX в. оно было значительно расширено в Советском Союзе в связи с острой потребностью в многотоннажном производстве этанола для нужд химической промышленности. Оно было экономически выгодным, так как позволяло перерабатывать некондиционную древесину и миллионы тонн разнообразных древесных и сельскохозяйственных отходов. Начиная с 60-х гг. XX в. начинается бурное развитие нефтехимической промышленности и постепенное снижение роли гидролизной, уступающей первой по показателю рентабельности. С начала 90-х гг.

XX в. гидролизная промышленность в России почти полностью теряет свою роль, но при этом начинается ее усиленное развитие в других государствах, например, в странах Латинской Америки, наряду с развитием других направлений химической переработки древесины – целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности.

С начала XXI существуют и во многих странах промышленно используются технологии, позволяющие довести степень переработки растительной биомассы до 100 %. В условиях постоянного в последнее время роста цен на нефть и другие ресурсы, неутешительными прогнозами о скором их истощении многие инвесторы уже осознали перспективность развития комплексной переработки растительной биомассы. Согласно долгосрочным прогнозам, в будущем ей будет принадлежать одна из ведущих ролей как в производстве целевых продуктов, так и полупродуктов для органического синтеза.

Россия является мировым лидером по запасам древесного сырья – по приблизительным подсчетам, они составляют около 80 млрд м<sup>3</sup>. При этом степень его утилизации сравнительно невысока – в дело идет, как правило, один ствол, причем окоренный, все остальные части дерева чаще всего остаются на лесосеке. Оборудование большинства действующих в России лесохимических и гидролизных производств является в настоящее время устаревшим, как морально, так и физически, не позволяющим комплексно и высокорентабельно перерабатывать древесную биомассу. В связи с этим внедрение новых технологий в этой области и развитие существующих является одним из актуальных вопросов.

## **1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНЫХ ТКАНЕЙ**

Первые исследования в области химического состава древесины относятся к началу девятнадцатого века. В то время изучался только элементный состав древесины, которую считали индивидуальным соединением, соотношение элементов в котором колеблется в определенном интервале, в зависимости от вида древесного растения. Иногда указывались даже формулы некоторых из таких веществ, например  $C_{38}H_{24}O_{20}$ .

Начало исследования компонентного состава древесины было положено в 1819 году работой французского исследователя Браконно, который установил, что при действии концентрированной серной кислоты на древесину образуются сахара. Из этого факта он сделал вывод, что древесина состоит из полисахаридов «типа целлюлозы».

В 1838 году другой французский ученый Пайен высказал предположение, что древесная целлюлоза пропитана «инкрустирующими веществами или различно с этими веществами агрегирована». Эти соединения, ко-

торые повышали содержание углерода в древесине по сравнению с целлюлозой, по его исследованиям соответствовали формуле  $C_{35}H_{48}O_{20}$ .

Дальнейшими исследованиями Шлейдена (1842), Томсена (1879), Мюнтца (1888), Штейгера, Коха (1887), Рейса (1899) и других ученых по изучению свойств сахаров, получаемых при гидролизе древесины, было показано, что может существовать «несколько целлюлоз».

В 1890 году Шульце впервые ввел для обозначения этих компонентов древесины термин «гемицеллюлоза». В начале этот термин использовался в единственном числе, в настоящее время он используется только во множественном «гемицеллюлозы».

Более детальное и широкое изучение компонентного состава древесины началось в начале двадцатого столетия. Была выяснена зависимость компонентного состава древесины от различных факторов: породы, части дерева, условий местопроизрастания, возраста, времени рубки, повреждения гнилями и т.п.

### 1.1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНЫХ ТКАНЕЙ

Древесина различных видов древесных растений (пород) весьма сходна по элементному составу (табл. 1). Колебания состава по отдельным частям ствола являются незначительными.

Кора, по сравнению с древесиной ствола, отличается несколько пониженным содержанием углерода, повышенным содержанием водорода, несколько меньшим содержанием кислорода и значительно большим содержанием других элементов, до 7,0 % (табл. 2).

Таблица 1.

Элементный состав древесины % и древесной зелени

	С	Н	О	N	K,Na,Ca,Mg,Fe,Mn,Co,Zn,Si,P,S,Hal
Древесина	48,5- 51,8	6,1- 6,9	41,1- 45,2	0,1- 1,3	0,3-1,0
Др. зелень	46,0- 47,0	7,0- 7,3	40,0- 41,0	>2,0	около 4,0

Корни дерева содержат пониженное количество углерода и водорода и несколько увеличенное содержание кислорода и азота, нижние части корней отличаются высоким содержанием других элементов (до 5 %), вследствие наличия большого количества живых тканей.

Элементный состав древесной зелени отличается большим содержанием азота и микроэлементов (см. табл. 1). Это связано с содержанием большого количества живых клеток, в протоплазме которых содержатся белковые вещества. Кроме того, в листьях и хвое находится хлорофилл, содержащий гетероциклы пиррольного типа. Содержание азота может

быть и выше, в случае присутствия в клеточных элементах алкалоидов.

Таблица 2.

Состав микроэлементов коры, %

Микроэлемент	Ель	Сосна
	0.4	X
P	0.06	0.01
Ca	0.8	0.7
K	0.27	0.1
Mg	0.1	0.5
Mn	0.02	0.04
Fe	X	0.02
Cu	0.001	0.003
B	0.002	X

Углерод, водород и кислород входят в состав основных компонентов древесины, а также образуют большинство экстрактивных веществ древесины, микроэлементы же в живых тканях дерева выполняют следующие функции:

- **азот, сера** – синтез аминокислот и белков;
- **фосфор** – синтез белков и перенос энергии в сопряженных реакциях;
- **галогены и щелочные металлы** – осмотическое и ионное равновесия;
- **кальций** – стабилизация клеточной стенки на ранних стадиях развития клетки за счет образования оксалата;
- **магний** – синтез хлорофилла;
- **железо** – процессы дыхания в клетках;
- **медь** – окислительные ферменты;
- **молибден** – восстановительные ферменты;
- **марганец, кобальт, цинк** – активаторы ферментов.

## 1.2. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ

Абсолютно сухая древесина состоит более чем на 99 % из органических веществ и всего лишь около 1 % неорганических. Если все вещества, входящие в состав древесины расположить в порядке классификации, принятой в неорганической и органической химии получится следующий ряд.

1. **Соли металлов**, растворенные в питательных соках и некоторые другие соединения (камеди, пектины) – около 1 %.
2. **Терпены** – составляют около 5 % в древесине хвойных пород и очень незначительны или полностью отсутствуют в древесине лиственных.
3. **Алифатические спирты и стерины** – доли процента.
4. **Спиртофенольные соединения** (частично метилированные и карбонилсодержащие) составляют 20...30 % древесной ткани. Большая часть фе-

нольных веществ образует лигнины, кроме того они входят в состав некоторых веществ, растворимых в воде и органических растворителях (таннины, флобафены, лигнаны, красители)

5. **Алифатические и смоляные кислоты.** Высшие жирные кислоты встречаются в любой древесине, главным образом, в виде сложных эфиров, уксусная кислота – в виде эфиров с частью полисахаридов в количестве от 1 до 5 %. Смоляные кислоты присутствуют главным образом в древесине хвойных пород.
6. **Углеводы** представлены в основном полисахаридами, составляющими около 70 % вещества древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы, крахмал, водорастворимые полисахариды), а также низкомолекулярными сахарами соков и развивающихся тканей, содержащимися в зрелой древесине в незначительных количествах.
7. **Белки** – составляют значительную часть развивающихся тканей, в зрелой древесине их мало.

Однако выделение отдельных компонентов в соответствии с вышеприведенной классификацией как правило неосуществимо. А так как значительная часть химии древесины посвящена методам выделения, а также количественного определения компонентов, входящих в состав древесины, то для их классификации используют другую схему, соответствующую методам их выделения, в основе которых лежит их растворимость в различных «растворителях» (табл. 3).

Таблица 3.

Растворяющая способность некоторых веществ по отношению к компонентам древесины

«Растворитель»	Компоненты древесины			
	Целлюлоза	Гемицеллюлозы	Лигнины	Экстрактивные вещества
Вода	–	–	–	+
Органические растворители	–	–	–	+
Кислоты концентрир.	+	+	–	–
Кислоты разбавленные	–	+	–	–
Щелочи концентрир.	–	+	+	–
Щелочи разбавленные	–	+	–	–

Схема классификации компонентов древесины, построенная на этом принципе, изображена на рис. 1.

Основную часть древесного вещества составляют полисахариды и лигнин клеточной стенки, и вместе с небольшим количеством лигнина истинной срединной пластинки они образуют лигно-углеводный комплекс, формирующий основу физической структуры древесины. Совокупность экстрактивных веществ с небольшим количеством некоторых нерастворимых соединений получили название «посторонних веществ» древесины. Иногда четкую границу между «посторонними веществами» и материалом клеточной стенки древесной клетки установить не удастся. Так, например, белки, пектиновые вещества, соли некоторых металлов, являясь второстепенными компонентами в зрелой древесине, полностью не удаляются с экстрактивными веществами и остаются в составе древесной ткани. С другой стороны некоторые полисахариды гемицеллюлоз, благодаря особенностям своего строения, являются веществами хорошо растворимыми в горячей воде и удаляются из древесины вместе с экстрактивными веществами. Поэтому приведенная схема классификации компонентов древесины является весьма упрощенной и далека от совершенства.

Количественные методы определения и анализа различных компонентов древесины основаны либо на их непосредственном выделении из древесной ткани (целлюлоза, лигнин), либо на определении продуктов их деструкции (гемицеллюлозы по моносахаридам после гидролиза; соли по золе после сжигания и прокаливании), а также на определении характерных функциональных групп (карбонильных – при определении молекулярной массы целлюлозы методом концевых групп, метоксильных – при определении степени чистоты препаратов лигнинов, ацетильных – при характеристике гемицеллюлоз).

Экстрактивные вещества древесины определяются целыми группами по типу экстрагирующего агента: вода (дубильные вещества, низкомолекулярные сахара, крахмал, пектиновые вещества, некоторые полисахариды гемицеллюлоз и т.д.), органические растворители (смоляные и жирные кислоты, эфирные масла, фитостерины и т.д.), отгонка с водяным паром (терпены).

Существует несколько схем анализа древесины, однако большинство из этих схем не являются универсальными и общепринятыми.

Способы анализа отдельных компонентов древесины чрезвычайно многообразны, специфичны и дают несопоставимые результаты. Так, количество целлюлозы, определенное различными методами, может отличаться для одного и того же образца древесины почти на 20 %, аналогичные закономерности существуют и для лигнина. Это говорит о том, что данные анализов древесины являются в значительной степени условными и для получения сопоставимых результатов необходимым условием является использование однотипных методов анализа.

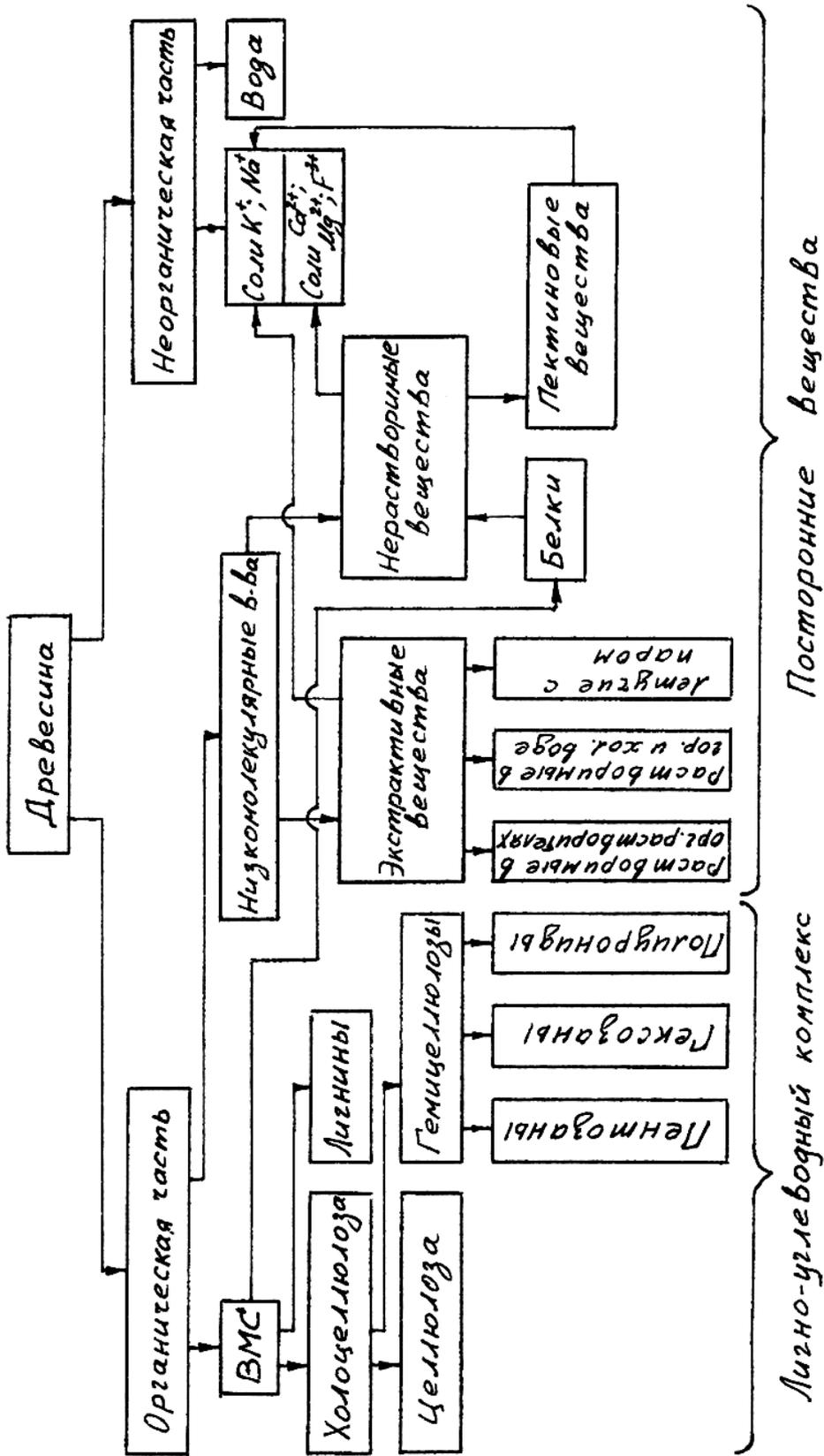


Рис. 1. Классификация компонентов древесины

Даже изменение фракционного состава анализируемого образца может привести к несопоставимым результатам. При сортировании чрезмерно измельченной древесины может произойти сепарация легкоразрушающихся тканей от тканей не подвергнувшихся измельчению, и при различии в их компонентном составе результаты анализа дадут неверные выводы.

Многие способы анализа древесины представляют собой эмпирические методики, которые позволяют выделить группы родственных веществ, а не индивидуальные вещества, вследствие этого результаты анализов древесины страдают недостаточной точностью. Для оценки точности аналитических данных используют метод суммирования, по которому при суммировании результатов соответствующих анализов сумма должна составить величину близкую к 100 %. Существует несколько схем суммирования, вот некоторые из них: экстрактивные вещества + проэкстрагированная древесина = 100 %; экстрактивные вещества + холоцеллюлоза + лигнин + зола = 100 %; холоцеллюлоза + лигнин = проэкстрагированная древесина. Однако при выделении холоцеллюлозы возможны потери полисахаридов, а лигнин при выделении претерпевает химические изменения, и поэтому результаты суммирования близкие к 100 % могут являться случайными и обусловленными уравниванием ошибок опыта. Поэтому к оценке результатов анализа древесины следует подходить с известной осторожностью.

Древесина очень неоднородна по составу. Наибольшие различия наблюдаются в зависимости от вида (породы) древесного растения. Однако и в пределах вида наблюдается значительная изменчивость, связанная с генетическими факторами и экологическими условиями роста. В пределах одного дерева состав также меняется по высоте ствола и по диаметру. Состав древесины ветвей и корней существенно отличается от состава древесины ствола. Кроме того, наблюдаются различия между заболонной и ядровой, весенней и летней древесиной, а также в пределах отдельных тканей и клеток.

### **1.3. РАЗЛИЧИЕ В КОМПОНЕНТНОМ СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ ПО ВИДОВОМУ ПРИЗНАКУ**

По количеству компонентов древесные породы довольно сильно отличаются друг от друга, образуя две основных группы – хвойную и лиственную, каждая из которых имеет свой характерный состав (табл. 4).

Одними из первых работ, посвященных изучению компонентного состава ряда древесных пород являются работы Швальбе, Беккера и Кенига (1919), Хаулея и Уайза (1931). Первые систематические анализы отечественных древесных пород были выполнены в 30-х годах Комаровым, Яковлевым, Жеребовым и др. Шарков с сотрудниками исследовал химиче-

ский состав более 70 как отечественных, так и интродуцированных древесных видов из разных районов произрастания. Выборочные данные анализов древесины некоторых пород приведены в табл. 5.

Содержание целлюлозы у хвойных и лиственных пород колеблется в одинаковых пределах. Максимальное ее количество наблюдается у айланта и пихты белокорой, минимальное в древесине саксаула и оливкового дерева. Больше всего гемицеллюлоз найдено в древесине ирги и березы тыньшанской, меньше всего в древесине пихты белокорой и ели аянской. Хвойные породы отличаются от лиственных значительно меньшим содержанием пентозанов, их количество в древесине лиственных пород почти в 2 раза больше, но хвойные породы содержат в своем составе кроме пентозанов еще и значительное количество гексозанов по сравнению с лиственными. В хвойных породах содержится несколько большее количество лигнина чем в лиственных.

Таблица 4.

Компонентный состав древесины хвойных и лиственных пород, %

Порода	Лигно-углеводный комплекс					Посторонние вещества			
	холоцеллюлоза				Лигнин	экстрактивные вещества			нерастворимые вещества
	целлюлоза	гемицеллюлозы				в-ва, растворимые в органическом растворителе	в-ва, растворимые в холодной и горячей воде	в-ва, летучие с паром	
		гексозаны	пентозаны	полиурониды					
Ель	44,2	12,3	10,3	1,2	29,0	2,2	1,9	0,3	0,2
Сосна	43,3	11,8	10,4	1,1	27,5	3,4	2,3	0,4	0,2
Осина	43,6	2,0	26,0	1,8	20,1	1,6	2,3	–	0,26
Береза	41,0	3,0	28,0	1,5	21,0	1,8	2,2	–	0,35

По содержанию экстрактивных веществ растворимых как в воде, так и в органических растворителях хвойные породы значительно превосходят лиственные. Наоборот лиственные породы являются значительно более зольными. Древесина тропических лиственных пород отличается от древесины лиственных пород умеренной зоны большим содержанием лигнина и экстрактивных веществ.

Таблица 5.

Экстремальные значения содержания компонентов в древесине, %

Порода (1 - хвойная; 2 - лиственная)	Лигно-углеводный комплекс						Посторонние вещества		
	целлюлоза min \ max	холоцеллюлоза			лигнин min \ max	экстрактивные вещества		зола	
		пентозаны min \ max	гемицеллюлозы min \ max	гексозаны min \ max		органическ растворит.	Вода min \ max		
									4 \ 5
1	2 \ 3	4 \ 5	6 \ 7	8 \ 9	10 \ 11	12 \ 13	14 \ 15		
1. Саксаул черный	32,16								
Пихта белокорая	56,7								
2. Оливковое дерево	32,5								
Айлант	56,05								
1. Пихта сибирская		5,3							
Можжевельник		15,45							
2. Орех маньчжурский		15,92							
Береза капокорешковая		32,9							
1. Пихта белокорая		8,8							
Ель аянская			13,3						
2. Береза тяньшанская		41,18							
Ирга			42,97						

Продолжение таблицы 5.

1	2 \ 3	4 \ 5	6 \ 7	8 \ 9	10 \ 11	12 \ 13	14 \ 15
1. Можжевельник				21,7			
Пихта белокорая				33,84			
2. Айлант				13,98			
Бузина черная				30,04			
1. Можжевельник					6,3		
Бакут					17,4		
2. Береза					0,44		
Клен					0,45		
1. Кедр корейский						5,89	
Лиственница даурская						22,6	
2. Береза черная						0,33	
Береза						0,34	
1. Кедр сибирский							0,11
2.Тамарикс							5,43

#### 1.4. РАЗЛИЧИЯ В КОМПОНЕНТНОМ СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ В ПРЕДЕЛАХ ОДНОЙ ПОРОДЫ

**Древесина ветвей** содержит значительно меньше целлюлозы (43,9...48,2 %) по сравнению с древесиной ствола (52,0...59,3 %). Содержание пентозанов, лигнина, веществ растворимых в горячей воде в древесине ветвей больше. Увеличение массы ветви приводит к интенсивному отложению лигнина в нижней части ветви – зоне сжатия (35,7 % по сравнению с 30,9 % в верхней части), а целлюлозы в верхней – зоне растяжения (46,4 % по сравнению с 40,8 % в нижней части).

Аналогичные закономерности наблюдаются у **кренево́й древесины** («сжатой» и «тяговой») – древесина зоны изгиба ствола дерева растущего на склоне. Кроме этого в «тяговой» древесине замечено не только меньше содержание лигнина, но и гемицеллюлоз.

Компонентный состав **древесины по высоте ствола** меняется весьма незначительно. В древесине срединной части ствола замечено наибольшее содержание целлюлозы и наименьшее содержание лигнина и гемицеллюлоз, в комлевой части ствола – несколько больше содержание лигнина, а древесина вершинной части ствола по содержанию основных компонентов занимает промежуточное положение между древесиной срединной и комлевой части.

Компонентный состав **древесины ядра и заболони** зависит от принадлежности древесного растения к хвойной или лиственной породе. В хвойных породах древесина ядра содержит несколько меньшее количество целлюлозы и лигнина по сравнению с древесиной заболони, в лиственных – ядро и заболонь по содержанию этих компонентов существенно не отличаются. Характерные для той или иной древесной породы экстрактивные вещества чаще всего концентрируются в ядровой древесине, в заболони их меньше, и это является наиболее характерным для хвойных пород.

Древесное вещество **весенней и летней** зоны годовичных слоев также отличается по составу. Содержание целлюлозы в весенней древесине не много меньше чем в летней, а содержание гемицеллюлоз и лигнина несколько больше. Объясняется это тем, что богатые лигнином истинные срединные пластинки составляют в весенней древесине большую часть древесного вещества чем в летней, из-за значительно меньшей толщины клеточных стенок анатомических элементов весенней зоны годовичного слоя.

Состав **древесины прикамбиальной зоны** зависит от возраста древесной ткани. На ранней стадии развития она содержит мало целлюлозы и лигнина и большое количество пектинов, протеинов и белков. При старении клеток содержание целлюлозы и лигнина увеличивается, а количество гемицеллюлоз, водозэкстрактивных веществ и золы уменьшается.

Утверждение некоторых исследователей о том, что участки древес-

ной ткани с преобладанием **сердцевинных лучей** содержат большее количество лигнина, по видимому является ошибочным, а вещества определяемые как лигнин скорее всего относятся к продуктам конденсации экстрактивных веществ.

Распределение компонентов в **клеточной стенке** древесной клетки не является равномерным. Так, наибольшая концентрация лигнина наблюдается в веществе истинной срединной пластинки, в среднем она составляет 75 % с колебаниями для различных древесных пород от 60 до 90 %. Однако истинная срединная пластинка заключает в себе незначительную долю всего лигнина клеточной стенки, всего лишь около 20 %, вследствие крайне малой ее толщины. Примерно 2/3 вещества первичной стенки приходится также на лигнин, остальное – целлюлоза и гемицеллюлозы. Вторичная стенка состоит главным образом из целлюлозы, но ее наружный слой и в меньшей степени средний и внутренний также лигнифицированы. Концентрация лигнина в веществе вторичной стенки составляет в среднем 22 %, однако вследствие ее значительной толщины в ней сосредоточена основная доля лигнина клеточной стенки, около 70...80 % (рис. 2).

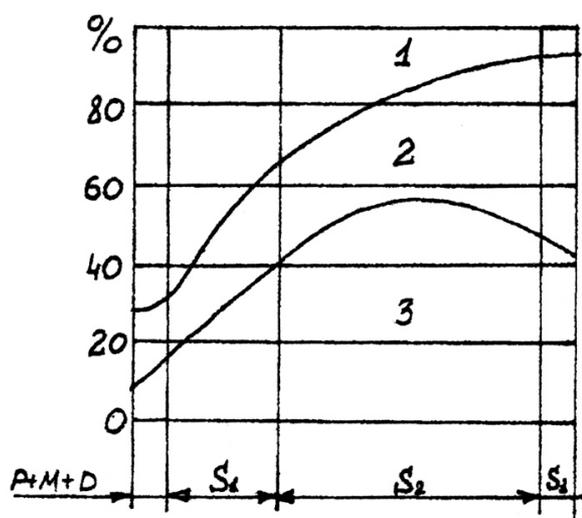


Рис. 2. Содержание основных компонентов в клеточной стенке трахеид: 1 – лигнин; 2 – гемицеллюлозы; 3 – целлюлоза.

## 1.5. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ КОРЫ

Начало исследования компонентного состава коры у нас в стране было положено работами В.И. Шаркова (1938). Важность и актуальность этого вопроса заключалась хотя бы в том, что кора составляет от 6 до 20 % наземной части дерева и ее состав резко отличается от состава древесины соответствующей древесной породы (табл. 6).

Стандартные методы анализа древесины не пригодны для исследования коры. Общепринятой схемы анализа коры до настоящего времени не разработано.

Количество целлюлозы в коре колеблется от 18 до 20 %, пентозанов от 8,3 до 17,5 %, что значительно меньше, чем в соответствующей древесине. Причем по содержанию пентозанов кора хвойных и лиственных пород отличается не так разительно, как их древесина. С другой стороны, ко-

ра содержит значительно большее количество лигнина, до 49 % (береза белая), Экстрактивных веществ до 30 % (пихта) и золы от 2 до 5 %. Содержание золы в коре в среднем в 10 раз выше, чем в соответствующей древесине, причем кора лиственных пород является более зольной, чем кора хвойных.

Таблица 6.

## Компонентный состав коры, %

Компоненты	Ель		Сосна		Береза	
	луб	корка	луб	корка	луб	корка
Целлюлоза	21,2	15,3	18,3	16,4	18,5	3,4
Пентозаны	9,7	7,1	12,2	6,8	20,2	1,1
Гексозаны	9,3	7,7	16,4	6,0		
Полиурониды	6,0	4,0	6,0	2,2	–	–
Лигнин	15,6	27,4	17,2	43,6	20,3	1,3
Суберин	–	2,8	–	2,9	1,2	38,7
Вещества, экстрагируемые водой	30,1	27,9	20,8	14,2		
Вещества, экстрагируемые органическими растворителями	1,7	2,6	3,9	3,5	13,7	5,6
Вещества, отгоняемые с паром	1,1	0,7	1,7	1,3		
Зола	2,3	2,3	2,3	1,3	1,8	0,4
Белки	–	–	–	–	5,0	8,8

Состав коры зависит от условий роста дерева, его возраста, местонахождения участка коры на стволе. Очень значительно отличаются по составу луб и корка.

В лубе найдено большее количество целлюлозы, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, но меньшее количество лигнина. По своему составу лубяные волокна ближе к древесным.

Процесс перехода луба в корку выражается накоплением веществ лигнинового характера и появлением специфического вещества – суберина, представляющего собой смесь полиэфиров W-оксикислот алифатического ряда с включением ароматических фрагментов. Содержание суберина в корке колеблется в широких пределах: от 2,8 (ель) до 38,7 % (береза).

При образовании пробковых клеток корки, после окончания их роста на поверхности первичной стенки откладывается вторичный субериновый и третичный целлюлозный слой.

Углеводная часть коры отличается от древесины как по составу, так, по видимому, и по строению. Лигнин существенных отличий не имеет, хотя по составу является более гетерогенным.

Экстрактивные вещества коры чрезвычайно разнообразны и пред-

ставлены: спиртами, фенолами, альдегидами, кетонами, карбоновыми кислотами, амидами, лактонами, лигнанами, хинонами, производными альфа- и гамма-пирона, восками и жирами, терпенами и смоляными кислотами, глюкозидами, флаванолами, алкалоидами, дубильными веществами, белками и т.д.

## 1.6. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Первые отечественные работы, посвященные изучению состава древесной зелени, проводились Ф.Т. Солодким с сотрудниками в начале 30-х годов.

Компоненты живых элементов древесной зелени по их растворимости подразделяют на:

1. Вещества, растворимые органическими растворителями.
2. Вещества, растворимые в воде.
3. Вещества, не растворимые в этих растворителях (табл. 7).

Таблица 7

Компонентный состав древесной зелени, %

Компоненты	Породы	Ель	Сосна
Целлюлоза		17,57	29,73
Пентозаны		5,87	6,78
Лигнин		24,15	22,96
Вещества, экстрагируемые водой		29,26	18,66
Вещества, экстрагируемые органическими растворителями		9,5	11,87
Зола		4,62	3,08

Такая странная, на первый взгляд, классификация объясняется тем, что древесная зелень являлась в большинстве случаев источником экстрактивных веществ, а компоненты клеточных стенок представляли меньший интерес.

К последней группе веществ относятся: углеводы, лигнин и некоторые азотсодержащие соединения. Вещества, определяющие зольность, могут содержаться во всех трех группах.

Наибольший интерес представляют вещества, содержащиеся в древесной зелени хвойных пород, поэтому их компонентный состав является более изученным.

Содержание целлюлозы в хвое значительно меньше, чем в древесине: так, для ели 17,57 и 52,4 %, для сосны 29,73 и 51,9 %, аналогичная зависимость прослеживается и для пентозанов: ель – 5,87...10,0 %, сосна – 6,78...11,2 %.

Содержание лигнина по данным исследований отличается незначи-

тельно от его содержания в соответствующей древесине. Это тем более странно потому, что древесная зелень в основном состоит из живых тканей, содержание лигнина в клетках которых незначительно. Эффект такого высокого содержания «лигнина» в живых элементах древесной зелени можно объяснить скорее всего высокой реакционной способностью низкомолекулярных веществ, склонных к конденсационным процессам при жестких обработках материала, сопутствующих количественному определению лигнина.

Содержание экстрактивных веществ более чем в 10 раз превышает аналогичный показатель для древесины.

В состав водного экстракта входят: фенольные соединения, дубильные вещества, углеводы, карбоновые кислоты, азотсодержащие соединения, некоторые витамины.

Среди веществ, экстрагируемых органическими растворителями, присутствуют: эфирные масла, каротиноиды, фосфолипиды, зеленые пигменты, витамины.

Зольность хвои значительно выше чем у соответствующей древесины 4,62...0,2 % (ель), 3,08...0,2 % (сосна) и она увеличивается с возрастом хвои. Отличается содержание веществ, определяющих зольность, и в различных элементах древесной зелени. Так, зольность еловой хвои составляет 3,5 %, коры молодых побегов – 2,8 %, древесины молодых побегов – 1,6 %.

Состав минеральных веществ древесной зелени сильно зависит от условий произрастания древесного растения, состава микроэлементов почвы, состояния воздушного бассейна и других факторов. Среди этих веществ найдены соединения алюминия, титана, никеля, свинца, бора и даже серебра.

## **1.7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ**

Словосочетание «химические свойства древесины» на первый взгляд является не совсем корректным. Древесина является сложным природным комплексом большого количества индивидуальных веществ и говорить о химических свойствах этого композита растительного происхождения достаточно трудно, поэтому в классической химии древесины принято изучать химические свойства отдельных компонентов в изолированном состоянии. Но с другой стороны отдельные компоненты древесины, по крайней мере вещества, составляющие лигно-углеводный комплекс, физико-химически, а иногда просто химически связаны между собой и при выделении из древесины они претерпевают ряд изменений, отражающихся на их химической активности. Поэтому изучение поведения древесины в целом при воздействии на нее ряда химических реагентов не лишено здравого смысла.

**Действие воды и органических растворителей.** При действии холодной воды на древесину происходит растворение определенного количества водозэкстрактивных веществ. При повышении же температуры растворимость древесины начинает возрастать. Причина этого заключается в увеличении кислотности среды в результате гидролиза ацетильных групп с образованием уксусной кислоты. Экстракт при этом может иметь рН 3,5...4,5. Таким образом при нагревании древесины с водой происходит экстракция слабокислым раствором и в экстракте могут появляться продукты гидролиза полисахаридов и лигнина.

С увеличением времени кипячения количество растворенного вещества древесины непрерывно растет. Так, при обработке древесины сосны кипящей водой в течение 3 часов растворилось 2 % древесины, а при увеличении времени кипячения до 200 часов, в раствор перешло 20 % древесного вещества.

При более высокой температуре (150...175 °С) повышение растворимости с увеличением продолжительности обработки становится еще более заметным так, что всего за несколько часов растворяется 20...30 % древесины. Действие воды на древесину при таких высоких температурах приводит к образованию таких продуктов распада лигноуглеводного комплекса, как сахара, уроновые кислоты, фурфурол, нелетучие органические кислоты, конифериловый альдегид, ванилин, ванилиновая кислота, некоторые кетоны и кислоты.

При высоких температурах наиболее интенсивно разлагаются углеводы, лигнин же в этих условиях подвергается процессам конденсации с фурфуролом, являющимся продуктом деструкции пентозанов.

При очень высоких температурах (около 280 °С) водяной пар действует как деструктирующий агент на древесину уже в первые секунды обработки, при этом лигнин размягчается, пластифицируется, а затем конденсируется.

Неполярные органические растворители при повышенных температурах на древесину практически не действуют. Спирты же взаимодействуют с лигнином, растворяя его значительную часть. Процесс взаимодействия спиртов и фенолов с лигнином интенсифицируется в присутствии кислых катализаторов.

**Действие кислот.** Древесина довольно устойчива к гидролизу разбавленными кислотами при обычной температуре. Более концентрированные кислоты, например 72 % серная или 41 % соляная быстро действуют на древесину, вызывая гидролиз полисахаридов. При более высокой температуре (около 100 °С) даже разбавленные кислоты 2...3 % концентрации быстро гидролизуют основную часть гемицеллюлоз, целлюлоза подвергается такому воздействию медленнее. Лигнин сильно изменяется под воздействием кислотной обработки за счет конденсационных процессов и ос-

тается в виде нерастворимого остатка.

**Действие оснований.** Растворы щелочей растворяют значительное количество древесины при обычной температуре. Эти реагенты воздействуют главным образом на углеводы. Часть лигнина также растворяется и в растворе появляются ароматические соединения – продукты его деструкции. Большая часть экстрактивных веществ также удаляется щелочными растворами. Таким образом, никакого избирательного растворения компонентов древесины не происходит и поэтому щелочные экстракты оказываются химически гетерогенными.

Действие органических оснований – аминов сводится в основном к разрыхлению кристаллических участков целлюлозы и повышению ее доступности другим реагентам.

**Действие солей.** Водные растворы нейтральных солей по своему действию на древесину при температурах до 100 °С практически не отличаются от воды. Соли, растворы которых имеют кислую или щелочную реакцию вследствие гидролиза, воздействуют на древесину аналогично соответствующим реагентам, вызывая деструкцию ее компонентов. При высоких температурах (около 170 °С) даже нейтральные соли проявляют сильное деструктирующее действие.

Водные растворы таких солей, как бензоат натрия, салицилат натрия, ксилолсульфонат натрия (так называемые **гидротропные** растворы), при повышенных температурах растворяют основное количество лигнина лиственной древесины и несколько меньшую часть лигнина хвойной. Наиболее эффективными среди гидротропных растворов, как считают является раствор цимолсульфоната натрия.

Особый интерес представляют две соли: сульфид натрия (сульфатный варочный процесс) и сульфит натрия (сульфитный варочный процесс). Ряд варочных процессов основан на применении бисульфитов или бисульфитов с избытком сернистой кислоты. Считают, что анионы  $\text{HSO}^-$  и  $\text{HS}^-$  являются эффективными делигнифицирующими агентами, приводящими к фрагментации и растворению лигнина, реакции же с углеводами рассматриваются как побочные.

**Действие окислителей.** Кислород воздуха при обычной температуре на древесину не действует. В отсутствии гнили древесина может сохраниться тысячи лет. При повышенных температурах начинаются процессы термоокислительной деструкции компонентов древесины, а при температурах, превышающих температуру воспламенения, – горение древесины.

Действие таких окислителей как хлор, оксид хлора (IV), гипохлориты, заключается главным образом в реакции с лигнином с образованием растворимых продуктов окисления и хлорирования.

Древесина может взаимодействовать с такими сильными окислителями, как перманганат калия, хромовая кислота, хлорноватая кислота, пероксид водорода, пероксид натрия, азотная кислота. Взаимодействие не

ограничивается окислением лигнина. Углеводы также частично окисляются с образованием карбонильных и карбоксильных групп и частичной деполимеризацией. В более жестких условиях вся древесная ткань разрушается с образованием простых соединений: щавелевой кислоты, летучих органических кислот, угольной кислоты и других продуктов распада.

При использовании разбавленных растворов сильных окислителей химические реакции протекают более ограниченно. Так, перекись водорода в оптимальных условиях является эффективным отбеливающим агентом.

Иодная кислота по своему действию на древесину отличается от других окислителей. Она действует главным образом на полисахариды, а лигнин получается в виде нерастворимого остатка (периодатный лигнин).

При окислении нитробензолом и оксидом меди (II) в щелочных растворах значительная часть лигнина хвойной древесины превращается в ванилин, а лиственной – в ванилин и сиреневый альдегид и некоторые другие ароматические продукты окисления.

**Действие восстановителей.** Из всех реакций восстановления наиболее глубоко изучена реакция гидрогенизации древесины газообразным водородом под давлением в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов могут быть использованы: никель Ренея, соединения меди, железа, хрома, молибдена, цинка и кобальта.

В случае присутствия воды имеет место также гидролиз древесины, такой процесс носит название гидрогенолиза.

При температурах ниже 200 °С процесс приводит к образованию растворимого в хлороформе гидролигнина и некоторых низкомолекулярных продуктов его деструкции, целлюлоза при этом остается инертной.

В щелочной среде при тех же температурах, но высоком давлении (200 атм.) целлюлоза, по видимому не претерпевает существенных изменений, а лигнин дает смесь низкомолекулярных производных фенилэтана и пропилициклогексана.

При еще более жестких условиях, температурах 250...300 °С и давлении 250...300 атм. в присутствии лучшего из катализаторов – никеля Ренея удастся перевести в низкомолекулярные растворимые продукты всю древесину. При этом продукт представляет собой прозрачный раствор бледно-желтого цвета.

Древесину можно также полностью превратить в жидкие и газообразные продукты гидрогенизацией в тетралине без катализаторов.

Из других восстановителей можно назвать боргидрид натрия, который оказывает ограниченное действие на древесину, заключающееся в основном в восстановлении карбонильных групп.

Дитионид натрия как восстановитель применяется при отбелке некоторых древесных масс.

**Нитрование.** Древесина реагирует с азотной кислотой в присутствии

дегидратирующих веществ с образованием как нитратов лигнина, так и нитратов углеводов. Нитрованную таким образом древесину можно разделить на фракции, представляющие собой нитраты целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина.

При нитровании древесины смесью азотной кислоты, фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида образование нитрата целлюлозы происходит практически без ее деструкции.

Нитрование древесины можно также осуществить действием безводного оксида азота (V) в присутствии уксусной кислоты.

Древесина легко реагирует с азотной кислотой в спиртовом растворе при нагревании с образованием растворимого нитролигнина и продуктов деструкции гемицеллюлоз. Целлюлоза же при этом практически не видоизменяется, лишь несколько снижается ее молекулярная масса. Поэтому такое воздействие лежит в основе одного из методов количественного определения целлюлозы в древесине.

**Алкилирование.** В результате алкилирования образуются эфиры по гидроксильным группам как углеводов, так и лигнина. Иногда алкилирование (особенно метилирование) применяют для характеристики количества и типа гидроксильных групп, присутствующих в древесине до ее разделения на компоненты.

Так, метилирование диметилсульфатом идет по всем гидроксилам компонентов древесины. Напротив, метилирование метанолом или диазومتаном происходит в меньшей степени и дает возможность определения содержания только гидроксидов кислого характера.

Простые эфиры древесины сохраняют первоначальную структуру древесины и практически нерастворимы в органических растворителях.

**Этерификация.** Кроме азотной кислоты, которая кроме сложных эфиров дает и ароматические нитросоединения при взаимодействии с древесиной, с ней могут реагировать и органические кислоты, такие как уксусная кислота и ее ангидрид, а также некоторые дикарбоновые кислоты.

Так, при ацетиловании уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты этерифицируются почти все гидроксильные группы лигнина и углеводов, однако часть гемицеллюлоз при этом деструктируется. Ацетилованная древесина становится растворимой в органических растворителях.

При более длительном воздействии ацетилирующей смеси на древесину вся ее углеводная часть в значительной степени деструктируется, а лигнин даже сульфировается.

**Термолиз.** Нагревание древесины до температур ниже требующихся для ее воспламенения или разложения в бескислородной среде вызывает постепенную деструкцию ее компонентов (старение), приводящую к снижению ее прочностных характеристик.

Нагревание древесины без доступа кислорода приводит к ее пироли-

зу с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов.

Древесина устойчива к нагреванию вплоть до температуры 100 °С. При дальнейшем увеличении температуры начинается термическое разложение ее компонентов с образованием оксидов углерода, водорода и воды. В интервале температур между 100 и 250 °С древесина темнеет и теряет прочность, хотя структура ее сохраняется. При более высокой температуре, вплоть до 500 °С происходит сухая перегонка древесины. Реакция разложения становится экзотермической при 275...280 °С, причем для целлюлозы эта температура соответствует 270 °С, а для лигнина 300 °С, гемицеллюлозы разлагаются при значительно более низких температурах.

Пиролиз в основном заканчивается при температуре 500 °С с образованием твердого остатка в виде древесного угля. Однако уголь, полученный при этой температуре, при дальнейшем нагревании до 800 °С дает еще значительное количество неконденсирующихся газов.

Продукты пиролиза древесины чрезвычайно разнообразны, среди них выделено более 200 индивидуальных соединений, образующихся в результате термодеструкции отдельных компонентов древесины, а также продуктов их взаимной конденсации.

Так, левоглюкозан образуется при пиролизе целлюлозы, производные фурана – из пентоз, а разнообразные ароматические соединения из лигнина, образование значительного количества уксусной кислоты объясняется отщеплением ацетильных групп и т.д.

В процессе пиролиза возможны также вторичные реакции между образующимися соединениями.

## 2. ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Лесохимические производства отличаются большим разнообразием как методов переработки древесины, так и ассортиментом продукции. К ним относятся следующие методы переработки древесной биомассы:

- экстрактивные, заключающиеся в извлечении из древесной биомассы веществ экстракцией различными растворителями;
- канифольно-скипидарные, задачей которых является извлечение из древесины канифоли и скипидара различными способами;
- термические, в первую очередь пиролиз, а также газификация, углежжение, смолокурение, дегтекурение; энергохимическая переработка.

Теоретически эти методы позволяют производить огромный ассортимент продуктов для различных отраслей хозяйства, на практике же целесообразность производства того или иного продукта определяется спросом на него. Лесохимическая промышленность может быть достаточно рентабельной, так как использует дешевое сырье – лиственные породы древеси-

ны, некондиционную древесину, побочные продукты механической и химической ее переработки и т.п.

## **2.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ**

Под понятием «пиролиз древесины» обычно понимают процесс термического воздействия на древесное вещество в инертной среде (инертный газ или вакуум).

В процессе пиролиза термодеструкция высокомолекулярных компонентов древесины с образованием низкомолекулярных продуктов может сопровождаться вторичными реакциями конденсации, рекомбинации и т.п. реакциями усложнения молекул с образованием нелетучего остатка, которым обычно является древесный уголь. Это хрупкое, пористое вещество блестящего черного цвета с синеватым отливом в изломе, сохранившее в известной мере микро- и макроструктуру исходной древесины. Содержание нелетучего углерода обычно составляет от 65 (низшие сорта) до 95 (высококачественный) % нелетучего углерода. Он обычно вырабатывается трех марок: А – уголь, получаемый при пиролизе древесины твердолиственных пород и березы; Б – уголь, получаемый при пиролизе смеси древесины твердолиственных и мягколиственных пород; В – уголь, получаемый при пиролизе древесины мягколиственных и хвойных пород. Качество древесного угля, как правило, определяется направлением его дальнейшего использования.

Процесс пиролиза древесины можно разделить на четыре стадии:

1. Стадия сушки древесины – до температуры 150 °С. На этой стадии из древесины удаляется влага, в т.ч. связанная, химический состав ее практически не изменяется.

2. Начальная стадия пиролиза – протекает при температуре от 150 до 275 °С. Начинают разлагаться наименее термостойкие компоненты древесины с выделением реакционной воды, диоксида и монооксида углерода, уксусной кислоты и некоторых других продуктов, изменяется химический и элементный состав.

Обе стадии эндотермичны и идут лишь при подводе теплоты.

3. Стадия собственно пиролиза – происходит при температуре от 275 до 400 °С и сопровождается бурным распадом древесины с выделением тепла (экзотермический процесс). Образуется основная масса продуктов разложения.

4. Стадия прокалки угля – эндотермичная, происходит при температуре до 800 °С. Выделяется много газов и немного жидких продуктов.

### **2.1.1. Технологическая схема пиролиза древесины**

Общая схема пиролиза древесины представлена на рис. 3. Схема является теоретической и редко бывает полностью реализована в промыш-

ленных условиях. Материальный баланс приводится округленно. Используются твердые лиственные породы относительной влажности 20 % массой 450 кг, т. е. абсолютно сухой древесины в 1 скл. м<sup>3</sup> содержится 360 кг. В результате пиролиза при температуре 400...450 °С образуется 250 кг суммарного конденсата с содержанием кислот 22,5 кг (кислотность 9 %). Конденсация паров и охлаждение газов происходит в конденсаторе. Суммарный конденсат складывается из гигроскопической воды в количестве 90 кг и 160 кг дистиллята (44 % от а.с.д.); сюда входит реакционная вода, кислоты и другие жидкие продукты пиролиза. Выход угля из древесины лиственных пород получается обычно в пределах 90...125 кг/скл. м<sup>3</sup> (25...35 % от а.с.д.). При этом товарного угля получается обычно 80...110 кг/скл. м<sup>3</sup>. Выход неконденсируемых газов составляет 20...25 % от а.с.д., или 70...90 кг/скл. м<sup>3</sup>. Принимают 90 кг/скл. м<sup>3</sup>. Выход газов по объему колеблется обычно в пределах 60 м<sup>3</sup>/скл. м<sup>3</sup> древесины. Массой их в материальном балансе обычно пренебрегают. Жижка отстаивается в отстойнике. При этом из жижки плотностью 1,025...1,035 г/см<sup>3</sup> выделяется слой отстойной смолы плотностью 1,05...1,07 г/см<sup>3</sup>, нерастворимой в воде.

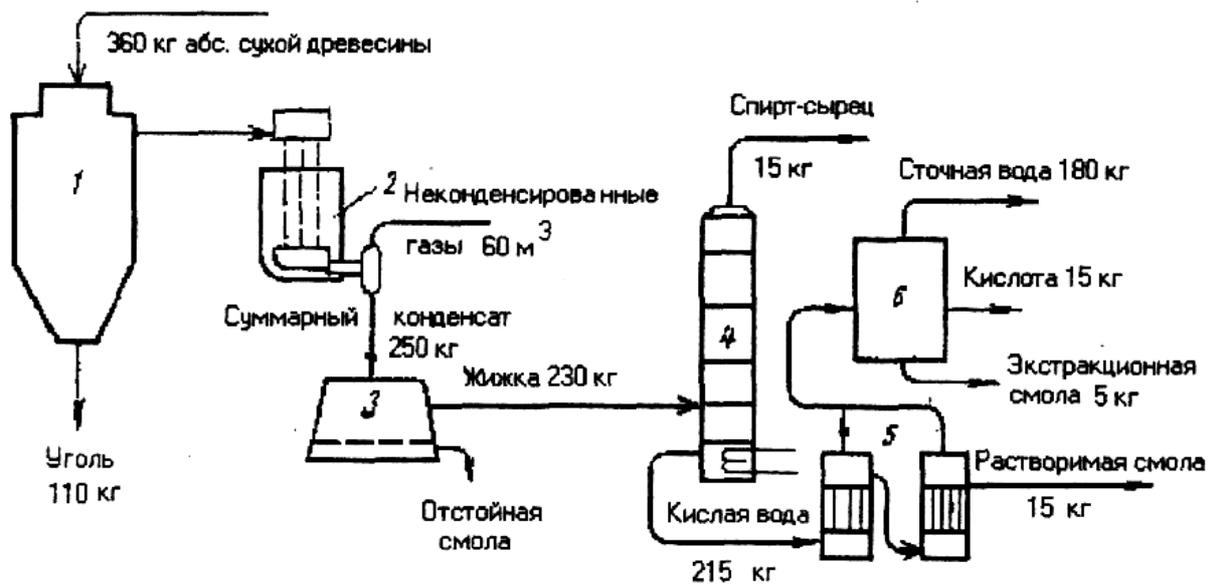


Рис. 3. Общая схема пиролиза древесины:

- 1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – отстойник; 4 – ректификационная колонна;  
5 – испарители; 6 – узел выделения кислоты

В зависимости от условий пиролиза выход отстойной смолы сильно колеблется и обычно составляет 4...6 % от а.с.д. или 6...8 % от жижки в ретортах с внешним обогревом или до 30 кг/скл. м<sup>3</sup> в вертикальных циркуляционных ретортах. В балансе он принят 20 кг/скл. м<sup>3</sup>. Если от отстоявшейся жижки отогнать в колонне спиртовую фракцию и в испарителях кислую воду, то в остатке получится растворимая (кубовая) смола в количестве 3...6 % от а.с.д., или 10...20 кг/скл. м<sup>3</sup>. В балансе принято 15 кг/скл. м<sup>3</sup>.

В количестве 6...7 % от жижки из колонны отгоняется спирт-сырец, или около 15 кг/скл. м<sup>3</sup>, из которого товарных продуктов получают около 7...8 кг/скл. м<sup>3</sup>. 215 кг обесспиртованной кислой воды экстрагируют или подвергают азеотропному обезвоживанию с целью выделения уксусной кислоты, выход товарной кислоты около 15 кг/скл. м<sup>3</sup>. 5...6 кг экстракционной смолы получается в процессе переработки кислой воды.

### 2.1.2. Сырье для пиролиза древесины

В качестве сырья для термической переработки может использоваться как специально заготавливаемая технологическая древесина, которая доставляется на лесной склад предприятия (рис. 4), так и древесные отходы.

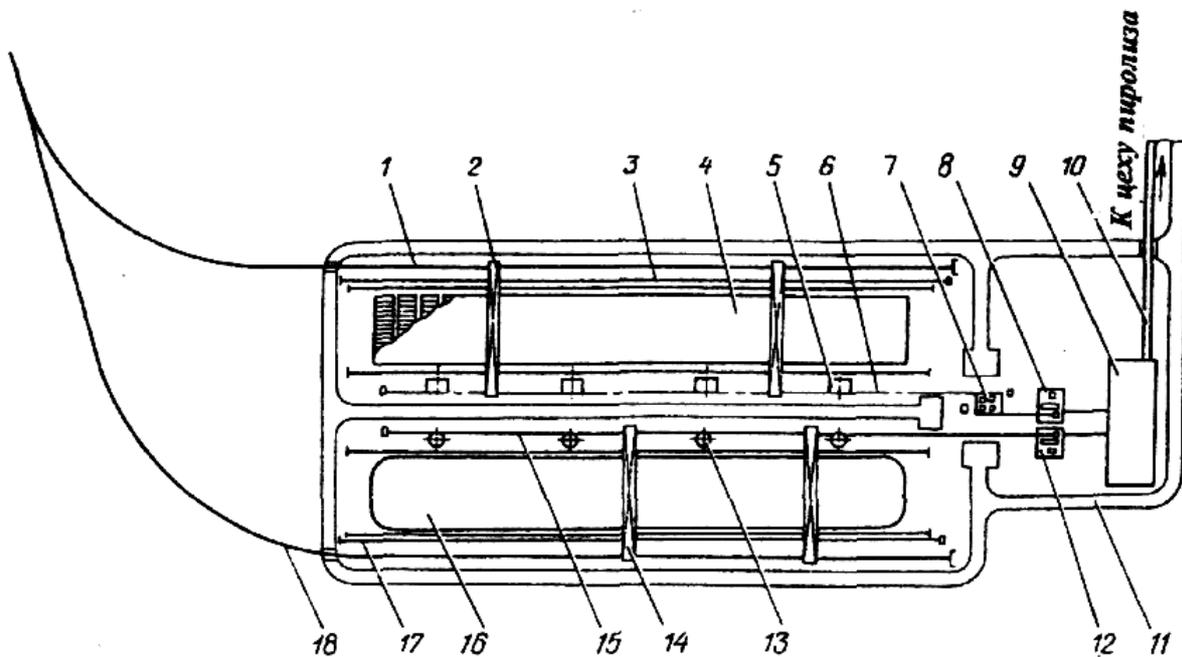


Рис .4 . Схема склада сырья:

1, 18 – подъездные железнодорожные пути; 2, 14 – краны консольно-козловые грейферные; 3, 17 – кабельные лотки; 4 – штабеля длинномерной древесины; 5 – разобщик бревен; 6 – бревнотаска; 7 – слешер для долготья; 8, 12 – узлы сортировки и расколки коротья; 9 – цех подготовки сырья; 10 – конвейер выносной; 11 – автодорога; 13 – питатель тарельчатый; 15 – конвейер ленточный; 16 – кучевой штабель короткомерной древесины

На заводы древесина поступает железнодорожным и автомобильным транспортом в виде долготья и коротья. Сырье разделяется на отрезки, длина которых в зависимости от принятой технологии бывает 1 м или 230...330 мм (чурка или тюлька). Хранение древесины на складе осуществляется в кучах высотой до 14 м и объемом до 50 тыс. м<sup>3</sup>. Ширина прямоугольных куч или диаметр круглых куч – до 50 м. В производство древе-

сину подают консольно-козловыми кранами. Также для разборки куч используются экскаваторы с грейферами.

По влажности древесины подразделяется на три группы: воздушно-сухая ( $W$  до 25 %,  $W_o$  до 20 %), полусухая ( $W = 26...50$  %,  $W_o = 21...30$  %), сырая.

Лиственные породы древесины, в частности, береза и особенно осина склонны к поражению гнилью. Процесс гниения продолжается и при хранении древесины на складе, что приводит к потере сырья и снижению качества угля.

Для распиловки древесины на чурку используются многопильные станки – слешеры (рис. 5). Станок представляет собой наклонный стол, на котором смонтирован поперечный цепной конвейер для подачи кряжей на распиловку. Пильные валы с пилами и приводными электродвигателями вмонтированы в шахматном порядке между цепями конвейера с захватами. Обычно используются слешеры с 2...7 пилами. В нижней части цепного стола устанавливается воронка с наклонными стенками для сбора образующихся при пилении опилок. Опилки удаляются с помощью конвейеров или пневматических установок всасывающего действия.

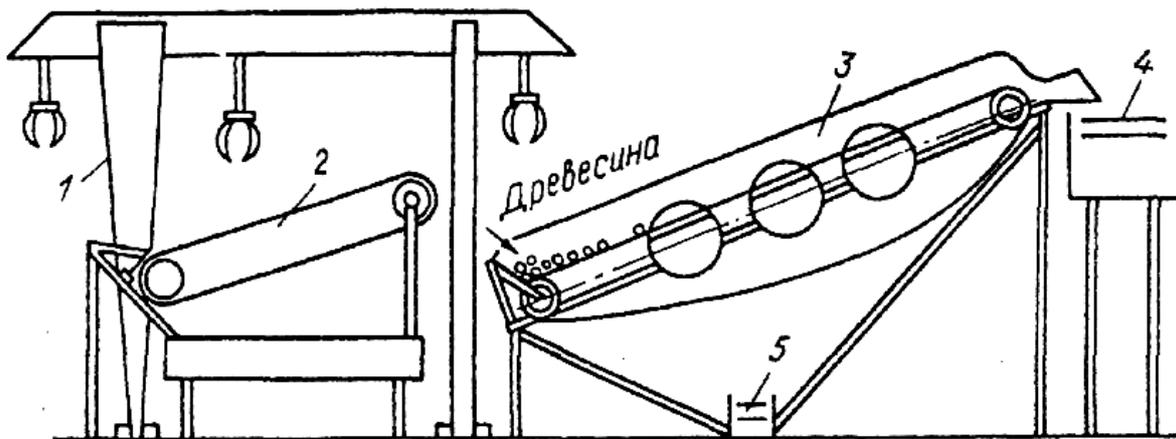


Рис .5 . Схема слешера для поперечной распиловки древесины:

1 – козловой двухконсольный самомонтирующийся кран; 2 – разобщик бревен; 3 – слешер; 4 – конвейер для отбора распиленной древесины; 5 – конвейер для удаления опилок

Технологическую древесину перед пиролизом рекомендуется окорять, поскольку уголь, полученный из коры, имеет низкие качественные показатели, в частности, высокую зольность и склонность к самовоспламенению. На практике окорку обычно не производят за исключением случаев, когда жестко нормируется зольность конечного продукта, например при получении угля для нужд химического синтеза и цветной металлургии.

Древесное сырье диаметром более 14 см и длиной 1 м необходимо подвергать расколке, которая производится на гидравлическом древокольном станке марки КГ-8А, состоящем из следующих узлов: станины, раска-

львающего устройства, толкателя, гидроаппаратуры, привода, пульта управления и электрошкафа.

### 2.1.3. Реакторы пиролиза

В промышленности используется много разновидностей аппаратов для пиролиза древесины. По принципу действия различают аппараты непрерывнодействующие, периодически действующие и полунепрерывного действия.

Наиболее совершенными являются непрерывнодействующие аппараты, так как полезный объем у них выше, качество продукции равномерно, они могут быть полностью автоматизированы и механизированы, ручной труд при их обслуживании почти не используется, а условия труда персонала соответствуют современным требованиям. Имеется возможность широкого управления качеством продукции, в том числе получение высококачественного угля с содержанием нелетучего углерода до 95 %, что достигается увеличением температуры прокалки угля до 800 °С и выше. Достигается также существенная экономия топлива, а многим видам подобных аппаратов топливом служат жидкие и газообразные продукты пиролиза, а привозное топливо необходимо лишь иногда для «розжига» аппарата при его запуске. Недостатком подобных реакторов можно назвать то, что они производят только один вид продукции – древесный уголь – в связи с невозможностью утилизации жидких продуктов пиролиза

Аппараты пиролиза древесины также классифицируются по принципу обогрева – на аппараты с наружным и внутренним обогревом. В аппаратах с наружным обогревом тепло от теплоносителя к древесине передается через стенки реторт за счет их теплопроводности. Стенки обогреваются горячими топочными газами. Внутри аппаратов тепло от стенок через прослойку газов передается древесине лучистым тепловым потоком и конвекцией. По этой причине разложение древесины начинается около стенок и вследствие малой теплопроводности древесины происходит неравномерно, что ведет к неравномерному качеству получаемого угля и перерасходу топлива.

Преимущество аппаратов с внутренним обогревом состоит в том, что тепло от теплоносителя передается непосредственно древесине путем искусственной циркуляции и конвективного теплопереноса. В них также меньше теряется жидких продуктов, так как они быстро выводятся из зоны пиролиза вместе с потоком топочных газов, при этом стенки реторты не перегреваются.

**Горизонтальные реторты и печи.** В настоящее время эти аппараты признаны устаревшими, однако на многих лесохимических предприятиях они продолжают работу. К ним относятся: туннельная стальная вагонная реторта, туннельная кирпичная вагонная реторта, углевыжигательная печь

системы Козлова, кирпичная камерная печь Шварца, углевыжигательные печи «Свердлеспром-4» и УВП-5.

Принцип работы туннельной стальной вагонной реторты (рис. 6) состоит во внешнем обогреве дымовыми газами.

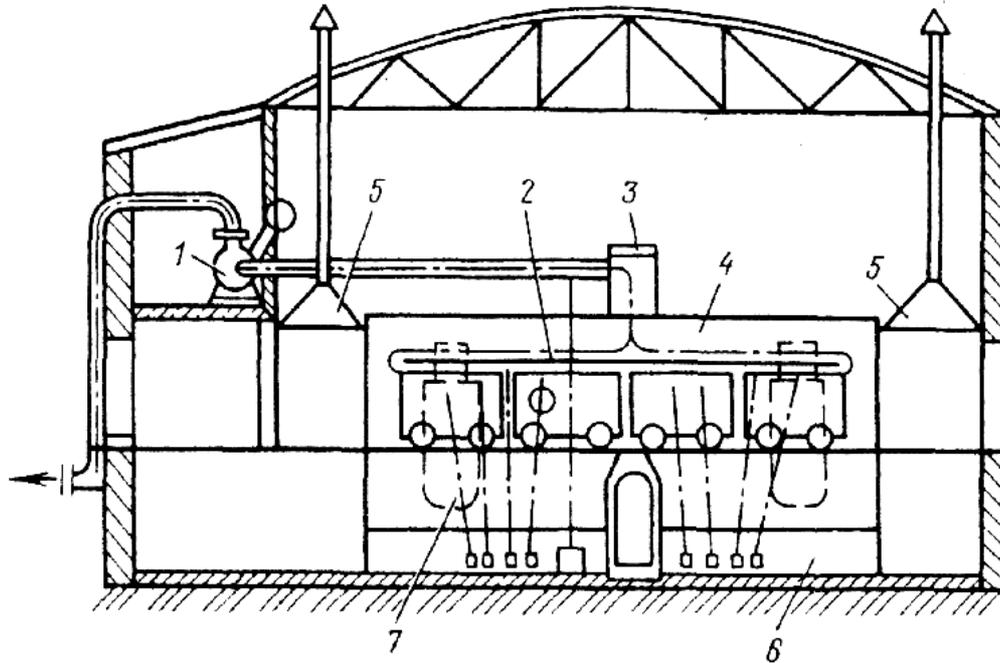


Рис 6. Туннельная стальная реторта:

1 – вентилятор; 2 – экран; 3 – заслонка; 4 – реторта; 5 – вытяжные зонты; 6 – топка; 7 – конденсатор

Реторта представляет собой камеру, склепанную или сваренную из 10...12-миллиметровой стали, длиной 16,5 м, шириной 2 м, высотой 2,5 м. Она вмещает четыре вагонетки полезной вместимостью 5,6...6,1 м<sup>3</sup> каждая, в которые загружается 20...21 м<sup>3</sup> древесины, разделанной на чурки длиной 150...330 мм. Все реторты в сумме образуют одну ретортную печь или блок; они попарно обмурованы в кирпичной камере. Каждая из реторт свободно висит на подвесках, прикрепленных к металлическому каркасу печи. От свода топки до дна реторты расстояние примерно 1 м. Реторты имеют массивные чугунные двери, снабженные бороздками для набивки прографиченного асбестового шнура. По ее дну проложен рельсовый путь. Парогазовые продукты пиролиза отводятся из реторты через два патрубка, расположенных на высоте 1675 мм от низа реторты с боковых ее сторон; эти патрубки соединены с конденсаторами-холодильниками.

Пиролиз производится при температуре 450...460 °С, прокалка угля – при 500...600 °С. Во избежание подсоса воздуха в зону пиролиза в реторте поддерживается некоторое избыточное давление. Процесс пиролиза древесины продолжается в среднем 17...18 ч. Суточная пропускная способность одной реторты составляет около 28 м древесины. Затем уголь переводят в тушильники и выдерживают там в течение 34...36 ч. Охлажденный уголь

до выгрузки на склад выдерживается на открытой площадке в течение 17...18 ч, что необходимо для того, чтобы полностью предотвратить возможность его самовозгорания на складе. Затем уголь выгружают на сортировку при помощи опрокидывателя вагонеток. Выход древесного угля составляет 151...159 кг из 1 м<sup>3</sup> березовой древесины и 142...154 кг из древесины смешанных пород.

Туннельные кирпичные реторты работают с обогревом при помощи калориферов (жаровых труб), в которых сжигается смесь неконденсирующихся ретортных газов и природного газа. Обычно они также группируются в блоки попарно в общей кирпичной кладке. На рис. 7 изображена прямоугольная кирпичная реторта с цилиндрическим сводом и цилиндрической вагонеткой в ней. Она представляет собой камеру длиной 15,8 м, шириной 2,1 м, с толщиной стенок в 2,5 и 3,5 кирпича. Реторта имеет двери с обоих концов; стенки реторты глухие. В реторту вводятся сцепом три-четыре вагонетки вместимостью обычно около 4,2 м<sup>3</sup> древесины каждая.

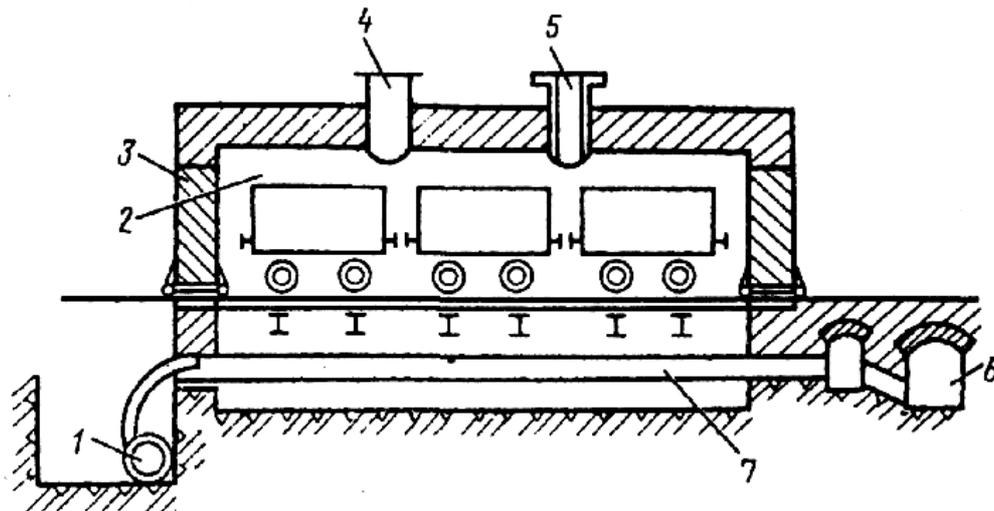


Рис. 7. Кирпичная реторта с калорифером:

- 1 – распределительный коллектор для газа; 2 – канал реторты;  
 3 – дверь реторты; 4 – штуцер для выпуска паров влаги в период сушки древесины; 5 – штуцер для отвода парогазов; 6 – дымоход; 7 – топка-калорифер

Оборот реторты составляет обычно 18...20 ч. Расход топлива на обогрев реторт достаточно низок, что объясняется эффективностью системы системой жаровых трубам и пониженными потерями тепла через кирпичные стенки по сравнению с его потерями через стальные.

У кирпичных реторта часто устанавливают тушильники угля в виде обычных сушильных камер, орошаемых сверху струйками сточной воды из конденсаторов реторт, что дает возможность двукратно ускорить процесс тушения угля.

Камерные печи (рис. 8) сложены из красного кирпича, фундамент – из бутового камня; горизонтальное сечение печи – прямоугольное, свод – продольный и может быть сферической или плоской формы.

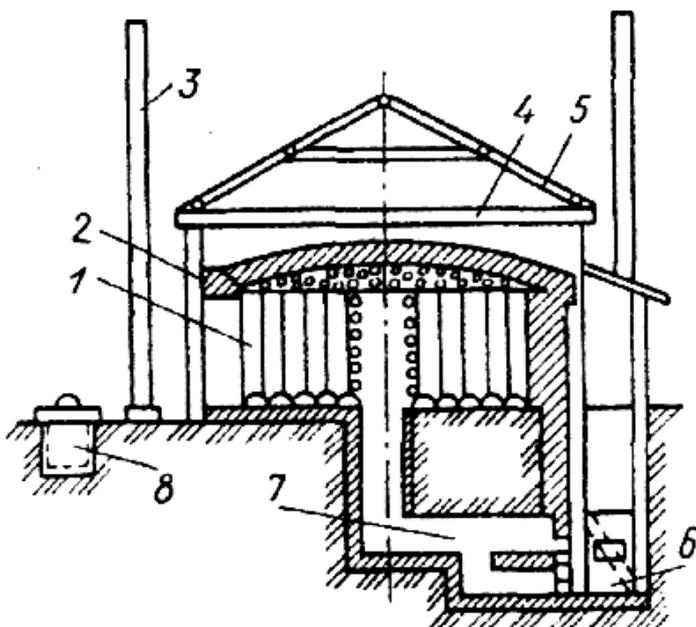


Рис. 8. Камерная печь (уральская). 1 – печь; 2 – столб шатра; 3 – дымовая труба; 4 – горизонтальные балки; 5 – шатер; 6 – углубление перед топкой; 7 – топка; 8 – сборник смолы и жижки.

Кирпичные камерные печи системы Шварца в настоящее время используются редко ввиду низкого уровня механизации работ по их обслуживанию и несоответствия современным экологическим нормам.

Углевыхигательные печи системы В.Н. Козлова – циркуляционные, двухканальные, вагонеточные, непрерывнодействующие. Они работают по принципу внутреннего обогрева. Наряду с углем получают жидкие продукты пиролиза с достаточно хорошим выходом. Каналы печи имеют камеры сушки (отделенные от основного канала), пиролиза древесины и охлаждения угля, конденсационную и рекуператорную установки.

Сушильная камера вмещает 10 вагонеток, объем каждой около  $7 \text{ м}^3$  древесины. Противоточная в камере сушка производится смесью отработанных дымовых газов из рекуператорного отделения и камеры сушки с температурой  $200\text{...}250 \text{ }^\circ\text{C}$ . В ней древесина находится  $20\text{...}25$  ч, а затем поступает на пиролиз, осуществляющийся циркулирующими парогАЗами, нагретыми в рекуператоре до  $420\text{...}480 \text{ }^\circ\text{C}$ . В начале камеры температура  $180\text{...}220$ , в середине  $275\text{...}350$  и конце  $380\text{...}410 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поток парогАЗов движется по камере пиролиза навстречу вагонеткам с древесиной и углем, парогАЗы отдают тепло, обогащаются продуктами сушки и пиролиза древесины и вместе с ними выходят из печи в начале камеры пиролиза в систему конденсации. Готовый уголь поступает на охлаждение, продолжительность которого 12 ч.

Один канал печи имеет производительность  $74\text{...}88 \text{ м}^3/\text{сут}$ , или  $1500\text{...}2000$  т угля в год; выход древесного угля из древесины березы до 37 % по массе к а.с.д.; массовая доля нелетучего углерода в угле  $73\text{...}78$  %, что является невысоким показателем.

При обслуживании печи используется много ручного труда. Полный оборот печи составляет 6...8 дней.

Углевыхигательная печь «Свердлеспром-4» является наиболее совершенной модификацией усовершенствованных углевыхигательных установок на базе печей Шварца (рис. 9). У нее более высокая степень механизации, лучше условия труда персонала. Печь состоит из трех камер, из которых две боковые предназначены для углежжения, а третья – для сушки дров. Вместимость каждой камеры 87,5 м<sup>3</sup> древесины, которая загружается в 10 металлических контейнеров вместимостью 8,8 м<sup>3</sup> каждый. Размер каждого контейнера, в мм: ширина 1840, высота 2100 и длина 4700.

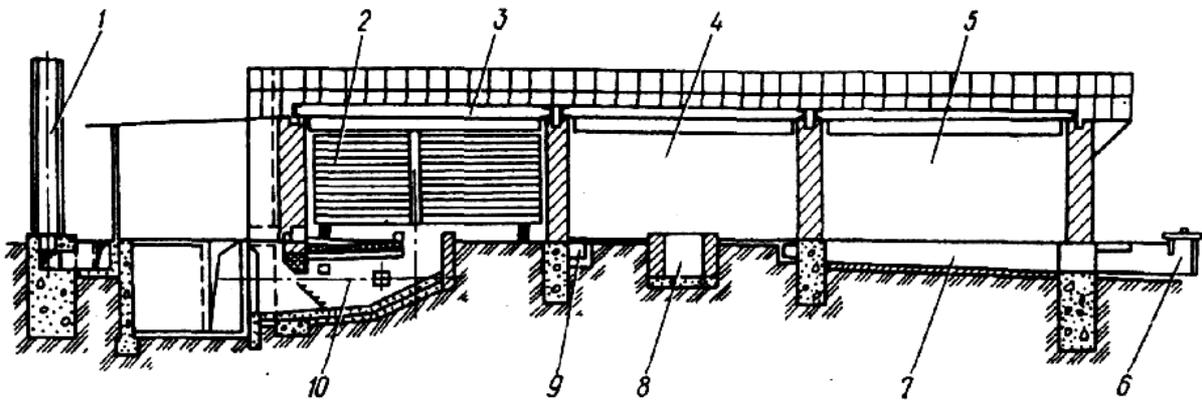


Рис. 9. Установка для пиролиза древесины «Свердлеспром-4»:

1 – вытяжная труба камеры пиролиза; 2 – контейнер с загруженной древесиной; 3 – съемная плита свода; 4 – камера сушки древесины; 5 – камера пиролиза; 6 – колодец для подсмольной воды; 7 – канал для вывода парогазов и надсмольной воды; 8 – канал для подвода газов от топки к сушильной камере; 9 – канал для вывода газов из камеры сушки; 10 – топка камеры пиролиза

Камеры имеют железобетонные стены, покатый пол выполнен из бетона толщиной 50 мм; сверху установка перекрывается съемными железобетонными плитами, которые так же, как и контейнеры с древесиной и древесным углем, поднимаются и транспортируются консольно-козловым краном. Из топки в среднюю часть камер углежжения снизу подводятся горячие дымовые газы с температурой не выше 700 °С, получаемые в результате сжигания топливной древесины или древесных отходов, расход которых составляет 15 % от объема перерабатываемого технологического сырья.

Парогазовая смесь из камер углежжения удаляется через две трубы. Оборот каждой камеры углежжения – около 5 сут. Утилизация парогазовых продуктов отсутствует. Мощность установки по переработке березовой древесины около 12 тыс. м<sup>3</sup> в год, выход угля 1980 т в год.

Углевыхигательная печь УВП-5 (рис. 10) является мобильной установкой периодического действия с цилиндрической двухстенной камерой углежжения, с внутренним обогревом древесины при углежжении топоч-

ными газами, с выносной топкой, которая футерована огнеупорным кирпичом. Внутри камеры по всей длине и над топкой расположен газовый канал, служащий распределителем горячих топочных газов. Выход топочных газов осуществляется через вытяжную трубу. Диаметр печи 2,33 м, длина 6 м. Оборот печи – 60 ч, производительность – 100...120 т угля в год. Утилизация парогазов отсутствует. Главным преимуществом установки является ее мобильность, она транспортируется автомобильным транспортом, что обеспечивает легкий доступ к древесному сырью.

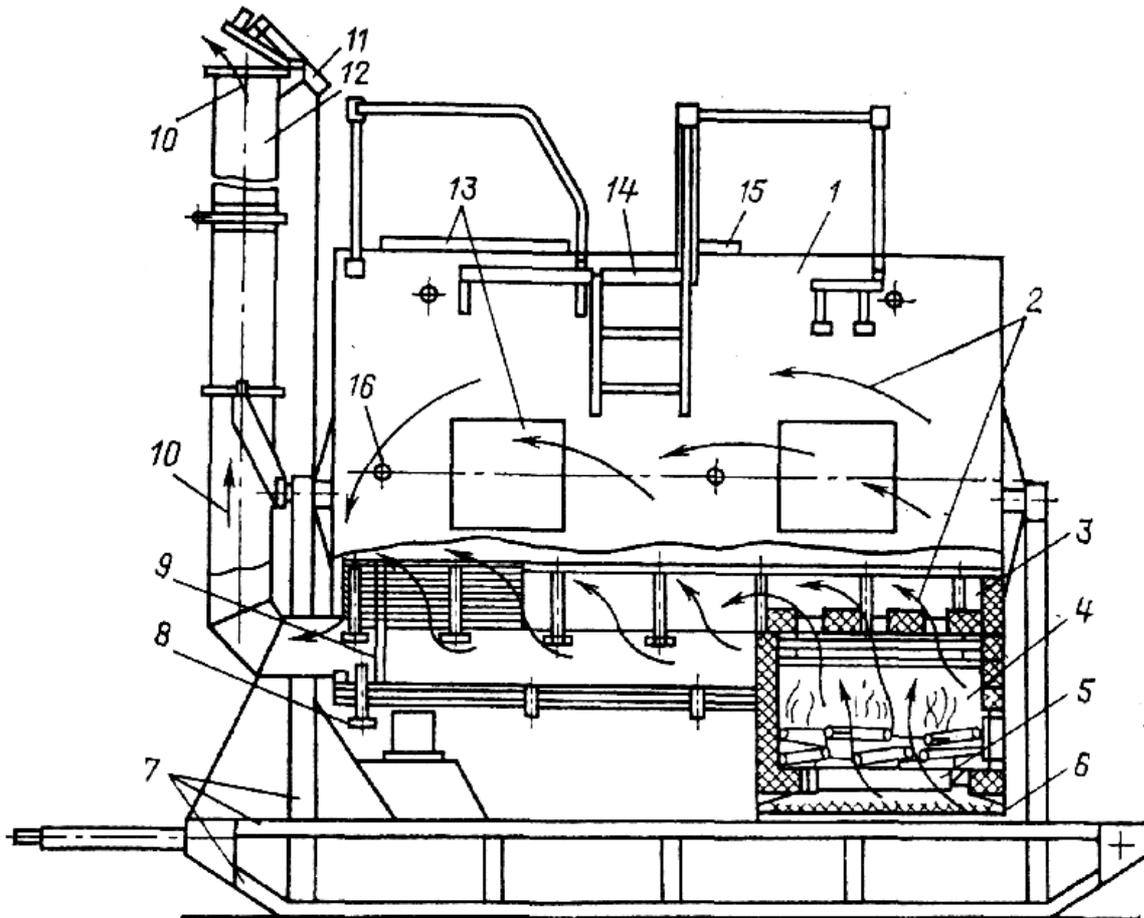


Рис .10 Схема углевыжигательной печи УВП-5А:

1 – камера углежжения; 2 – направление потока горячих топочных газов; 3 – газовый тоннель; 4 – топка; 5 – колосники; 6 – дверка поддувала; 7 – рама; 8 – термометр; 9 – перегородка; 10 – направление потока отработанной газовой смеси; 11 – заслонка вытяжной трубы; 12 – вытяжная труба; 13 – загрузочный люк; 14 – лестница наружная с поручнями; 15 – предохранительный клапан; 16 – контрольная трубка

**Шахтные непрерывнодействующие аппараты.** Среди их разновидностей следует выделить вертикальную непрерывнодействующую реторту и реторту «Ламбиот». Вертикальные непрерывнодействующие реторты (рис. 11) установлены на новых предприятиях, имеют высокий уровень автоматизации и механизации. Получаемый древесный уголь имеет

массовую долю нелетучего углерода не менее 88 % и зольность не более 2,5 %. Единичная мощность отечественных вертикальных реторт достигает 14 тыс. т угля в год. Эти аппараты позволяют утилизировать жидкие продукты пиролиза, если на них имеется спрос. Такая реторта представляет собой стальной цилиндр, составленный из царг на фланцевом соединении с внутренним диаметром 0,5...2,8 м. Наиболее распространенной является вертикальная реторта с внутренним диаметром 2,7...2,8 м, толщиной стенок 14 мм, высотой с затворами 26...29 м, полезной высотой 15,1...18 м.

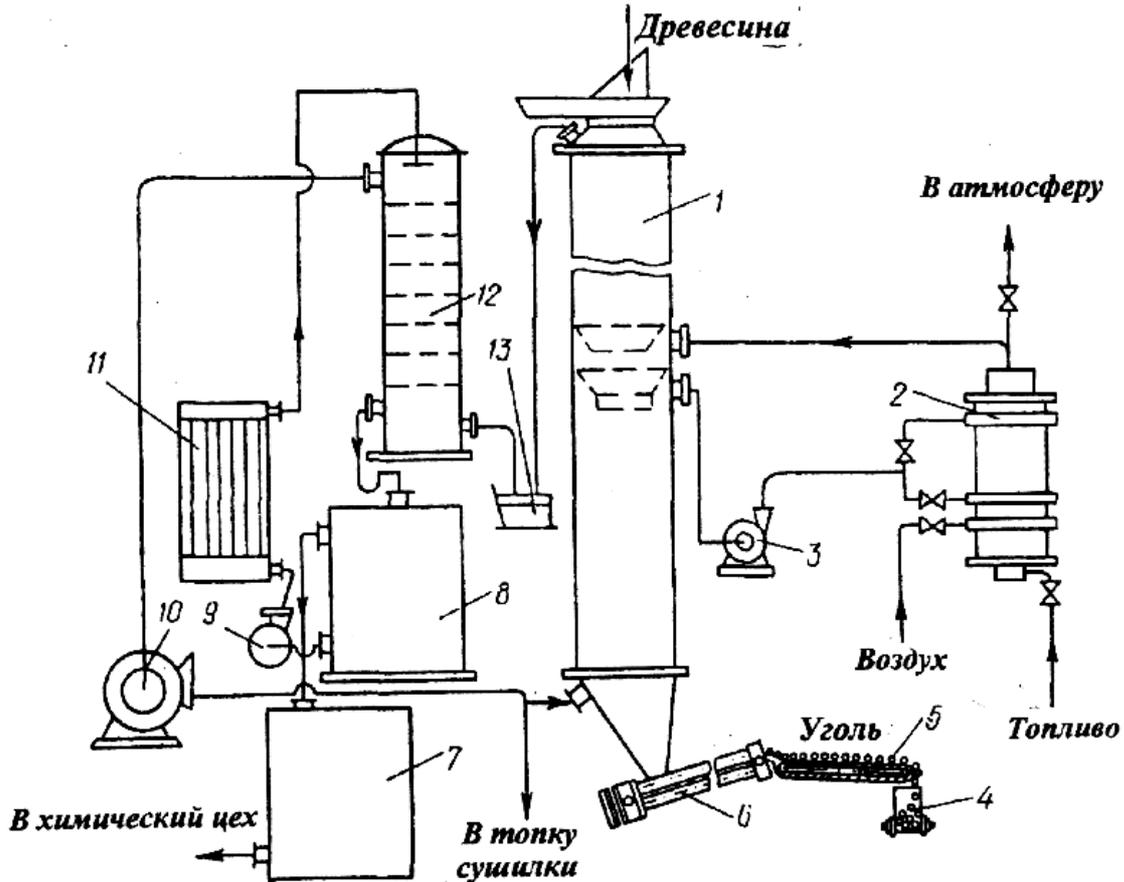
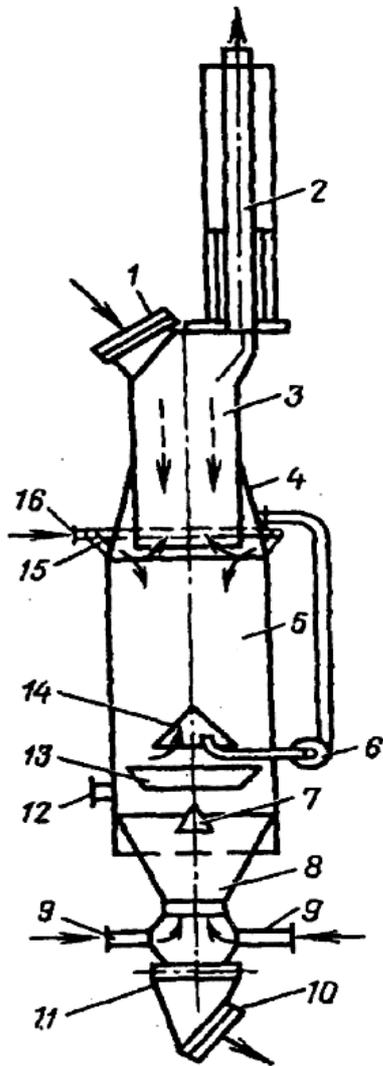


Рис. 11. Общая схема вертикальной непрерывнодействующей реторты:

1 – вертикальная реторта; 2 – топка; 3 – турбогазодувка второго контура; 4 – контейнер для угля; 5 – конвейер-стабилизатор; 6 – скребковый конвейер; 7 – сборник жидких продуктов пиролиза; 8 – сборник оборотной жижки; 9 – насос; 10 – турбогазодувка основного контура; 11 – холодильник; 12 – скруббер; 13 – гидрозатвор

Процесс получения угля в цехе вертикальных непрерывнодействующих реторт включает пиролиз древесины, охлаждение и конденсацию жидких продуктов пиролиза, охлаждение неконденсирующихся газов и угля, стабилизацию угля и получение теплоносителя. В процессе работы в реторте поддерживается некоторое избыточное давление во избежание подсоса воздуха в зону пиролиза. Высушенная древесина в виде чурки длиной 200 мм скиповым подъемником подается в загрузочную течку реторты, откуда при открытии верхнего тележечного гидравлического затво-

ра загружается в реторту, в которой происходит пиролиз древесины, в результате которого образуются уголь и парогазы. В реторте древесина медленно движется сверху вниз и проходит следующие зоны: окончательной сушки при температуре 150...270 °С; пиролиза при температуре 270...450 °С; охлаждения угля.



Одним из наиболее совершенных технологических решений среди аппаратов пиролиза древесины является реторта, разработанная бельгийской фирмой «Ламбиот». Она представляет собой цилиндр с переходом к нижней части в конус. Реторта имеет сверху загрузочный люк для подачи сырья, внизу шлюзовую затвор для выгрузки древесного угля (рис. 12).

Рис. 12. Реторта «Ламбиот» для пиролиза древесины. 1 – люк загрузки древесины; 2 – выход парогазов в атмосферу; 3 – зона сушки; 4 – зона сжигания парогазов; 5 – зона пиролиза; 6 – вентилятор; 7, 14 – конусы для разгрузки слоя угля; 8 – зона охлаждения; 9 – вход охлаждающего газа; 10 – люк для выгрузки угля; 11 – шибер; 12 – выход горячего газа; 13 – конус, разделяющий зоны; 15 – впуск воздуха; 16 – коллектор для воздуха.

Парогазы пиролиза сжигаются как в самом процессе в виде топлива, так и в виде факела.

Сырьем для реторты служит воздушно-сухая древесина в виде чурок длиной 300 мм и влажностью 25...35 %.

Реторту можно условно разделить на три зоны. Верхняя, куда загружается древесина, является дополнительной сушилкой; средняя (расширенная) – зоной пиролиза и прокаливания угля; нижняя – зоной охлаждения. Топочная зона располагается между верхней и средней зонами. При помощи вентилятора туда через штуцера нагнетаются горячие газы пиролиза, забираемые с низа средней зоны из-под специального конуса. Через патрубки в топочную зону поступает воздух для сжигания парогазов пиролиза. Температуру в этой зоне повышается до 500...600 °С. Образующаяся смесь парогазов и продуктов их сжигания частично поступает в нижележащую зону пиролиза, а избыток уходит в верхнюю часть реторты – сушилку. Часть горячих газов, образующихся в топочной зоне, поступает в сушильную часть реторты для подсушки древесины от 25...35%-ной влажности до абсолютно сухого состояния, затем подается в трубу и сгорает в виде факела, что исключает попадание вредных веществ в атмосферу.

Древесный уголь поступает из зоны пиролиза в зону охлаждения, которое осуществляется за счет ввода в нижнюю часть реторты охлажденных инертных газов, циркулирующих в этой зоне. При достаточно высокой температуре инертные газы, выходящие из зоны охлаждения угля, концентрируются под конусным сужением, расположенным между зонами пиролиза и охлаждения угля, и направляются в небольшой циклон, откуда попадают в конденсатор-холодильник (скруббер), орошаемый охлажденной водой. Затем холодные газы вентилятором вдуваются в нижнюю часть реторты. Некоторый избыток воды, образующийся в процессе конденсации парогазов, попадающих в замкнутую систему охлаждения инертного газа, сливается в условно чистые воды.

Работа реторты полностью автоматизирована, управляется с помощью компьютера, на монитор которого выводятся все параметры технологического процесса.

Оборот реторты составляет 14 ч. Реторта производительностью 2000 т угля в год в качестве сырья потребляет за это время 8000 т воздушно-сухой древесины, что соответствует объему 10350 пл. м<sup>3</sup> березовой или 12230 пл. м<sup>3</sup> сосновой древесины. Полученный уголь имеет влажность не более 4 %, массовую долю нелетучего углерода 85...90 %. Выход угля для березовой древесины достигает 193 кг/м<sup>3</sup>, для сосновой – 163 кг/м<sup>3</sup>. Фирмой «Ламбиот» разработаны установки производительностью от 2000 до 6000 т угля в год. Аппараты возможностью утилизации жидких продуктов пиролиза в настоящее время фирмой не выпускаются из-за низкого спроса на них.

#### 2.1.4. Направления переработки древесного угля

**Производство активных углей.** Активный уголь – адсорбент с высокоразвитой пористой структурой, состоящий преимущественно из углерода. Эта структура неоднородна, она включает в себя микропоры размерами 0,4...2 нм (1 нм = 10<sup>-9</sup> м) с сильно развитой поверхностью, поры переходных размеров (2...100 нм) с площадью поверхности до 100 м<sup>2</sup>/г и макропоры с размерами более 100 нм и малой поверхностью – около 1 м<sup>2</sup>/г. Анализ структуры активного угля показывает, что скелет его построен из рыхлых и неправильно упакованных пачек, состоящих из сеток 6-членных углеродных колец, ковалентно связанных с углеродными радикалами, водородом и реже с кислородом.

Получают активный уголь из ископаемых или древесных углей удалением из них смолистых веществ и созданием разветвленной сети пор. Благодаря тому, что органические вещества хорошо адсорбируются активным углем, он широко применяется в сорбционной технике для улавливания и возвращения в производство ценных органических растворителей, для разделения газовых смесей, в противогазовой технике, как адсорбент и

как основа для каталитических и хемосорбционно-активных добавок, для очистки воды и других сильно полярных жидкостей от примесей органических веществ, в медицине для поглощения газов и различных вредных веществ при желудочно-кишечных заболеваниях.

Лесохимической промышленностью вырабатывается уголь древесный активный конденсатный марки ДАК, применяемый на электростанциях для очистки парового конденсата от масла и других примесей. Для его производства сырьем служит угольная мелочь с размером частиц 1,2...3,5 мм (отход производства карбюризатора).

Процесс производства можно разделить на следующие стадии: транспортировка к печи активации; активации; охлаждение и упаковка (рис. 13).

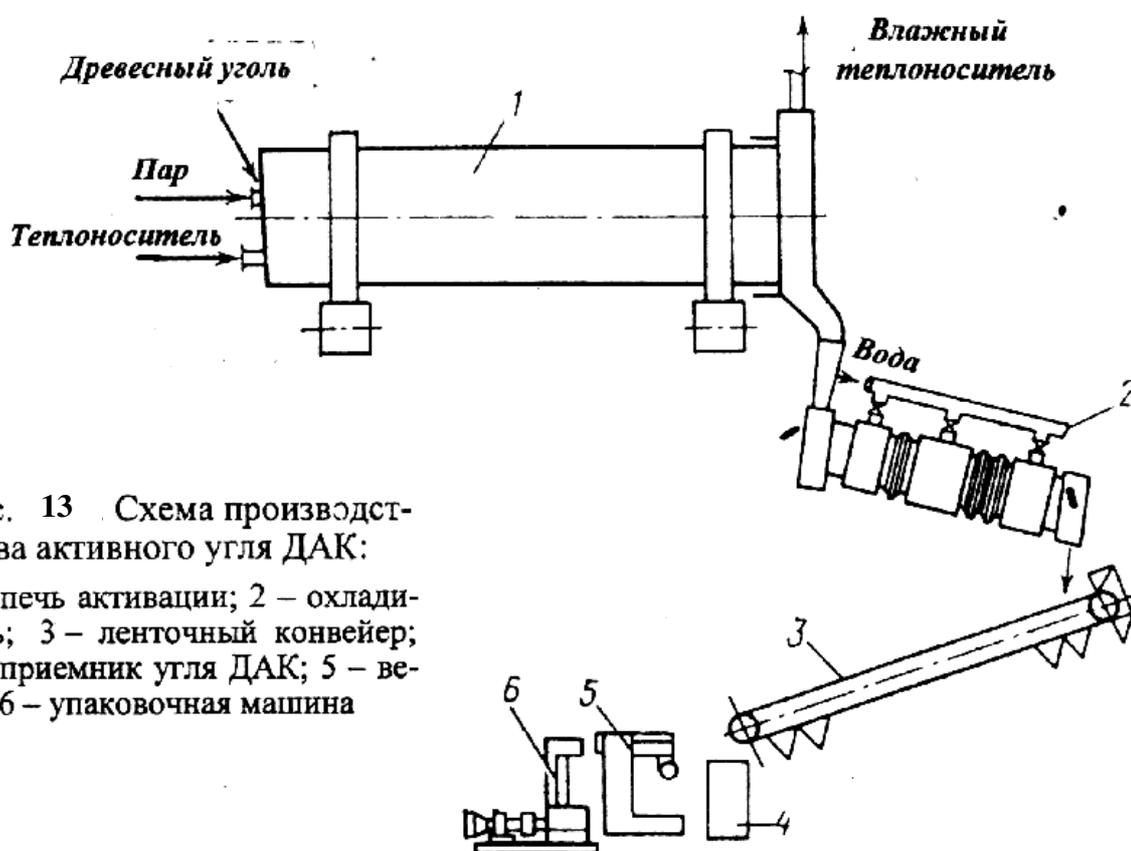


Рис. 13 Схема производства активного угля ДАК:

1 – печь активации; 2 – охладитель; 3 – ленточный конвейер; 4 – приемник угля ДАК; 5 – весы; 6 – упаковочная машина

Частицы угля размером 1,2...3,5 мм подаются в печь активации – стальной цилиндр, футерованный жароупорным кирпичом. Угол наклона печи активации  $2^\circ$ , частота вращения  $0,5...1,2 \text{ мин}^{-1}$ . Уголь прокаливается там в течение 45...60 мин под воздействием парогазовой смеси, состоящей из продуктов сгорания дизельного топлива и перегретого пара. Установлено, что активирующим началом является входящий в состав парогазовой смеси химически связанный кислород, в результате взаимодействия с которым смолистые и другие органические загрязнения исходного угля превращаются в газообразные соединения или образуют твердые углеродные вещества. Температура активации  $800...950^\circ\text{C}$ . При ее повышении более

950 °С снижается качество активного угля, а при температуре менее 800 °С снижается интенсивность процесса активации.

Из печи активации активный уголь непрерывно подается в охладитель, представляющий собой вращающийся барабан, орошаемый сверху водой. Уголь охлаждается до температуры не более 30 °С и поступает на конвейер, с него сыпается в крафт-мешок, и после взвешивания и зашивания мешка на упаковочной машине формируется партия угля. Ее выдерживают в помещении цеха не менее 8 ч, после чего она отправляется на склад готовой продукции. Выход активного угля составляет не более 50 % от исходного древесного угля. Использование специально подобранных катализаторов активации можно повысить выход активного угля примерно в 1,5 раза.

Показатели активного угля марки ДАК следующие: активность по йоду – не менее 30 %, пористость по воде – не менее 1,4 см<sup>3</sup>/г, содержание золы – до 6 %, влаги – 10 %.

Имеется технология получения высококачественно активного осветляющего угля переработкой отработанной щепы канифольно-экстракционных заводов.

**Производство древесно-угольных брикетов.** Древесно-угольная мелочь может рассматриваться как отход производства древесного угля. Была предложена технология ее переработки в брикеты, что позволило утилизировать древесно-угольную мелочь с получением высококачественного продукта. Древесно-угольные брикеты – высококачественное топливо, они также могут использоваться в производстве кристаллического кремния для замены части крупнокускового древесного угля. Брикетные имеют высокую механическую прочность (6,9...9,8 МПа), повышенную плотностью (0,9...1 г/см<sup>3</sup>), высокую удельную теплоту сгорания (30000...32000 кДж/кг), малую гигроскопичность.

При брикетировании древесно-угольной мелочи используются связующие вещества – нефтеполимерные смолы и другие нефтепродукты, а также продукты переработки растительных материалов – декстрин, крахмал, лигносульфонаты, талловый пек и др.

Технологический процесс производства можно разделить на следующие стадии: измельчение угля; приготовление брикетной массы; прессование брикетов; сушка брикетов и прокаливание.

Древесно-угольная мелочь со склада автотранспортом доставляется к установке, затем элеватором загружается в дисковую дробилку. В ней она подвергается измельчению до фракции менее 1 мм. Затем с помощью винтового конвейера она периодически подается в бегуны, куда одновременно вводится связующее – лигносульфонаты, нефтебитумы или древесная смола, а из водопроводной сети – определенный объем воды. Полученная брикетная смесь в чаше бегунов перемешивается, растирается и направляется на прессование. Сформованные сырые брикеты ленточным

конвейером подаются в сушилку, обогреваемую дымовыми газами, а затем прокаливаются в печи. Теплоносителем служат топочные газы, полученные сжиганием неконденсирующихся газов с присадкой солярового масла в топке-смесителе. При прокаливании брикетов образуются парогазы, которые направляются на конденсацию и охлаждение. Конденсат возвращается в бегуны на приготовление следующей порции брикетной массы или поступает на сжигание в топку. При использовании в качестве связующего древесной смолы конденсат направляется в сборник-отстойник, откуда верхний водный слой подается в бегуны на приготовление брикетной смеси, а нижний масляный слой вместе с соляровым маслом поступает на сжигание в топку.

Охлаждаются брикеты до 30 °С неконденсирующимися газами, образующимися при прокаливании, после чего отправляются на склад готовой продукции.

Установлено, что оптимальными условиями получения брикетов являются: массовая доля связующего 15...20 %, воды 40 % от массы абсолютно сухого сырья, время приготовления смеси в бегунах 60...90 мин, давление прессования 25 МПа, температура прокаливания 500...550 °С.

**Производство древесно-угольного карбюризатора.** Карбюризатор представляет собой композицию, состоящую из технического углерода и катализатора, который может быть неорганическим или органическим. Назначение карбюризатора – поверхностная цементация стальных изделий. Цементация – термохимическая обработка поверхностных слоев металлических изделий диффузионным насыщением углеродом при температуре выше 900 °С с целью повышения твердости, износоустойчивости или усталостной прочности деталей. Глубина цементационного слоя металла составляет 0,5...3 мм. Технический углерод может быть в виде каменного угля, древесного угля, каменноугольного и нефтяного кокса или полукокса.

Если технический углерод используется без катализатора, то при температуре более 900 °С цементация идет очень медленно. Катализатор – карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов, хлориды и цианаты этих металлов, а также некоторые органические соединения – значительно ускоряет процесс. Лесохимическая промышленность выпускает карбюризатор древесно-угольный – зерна светло-серого цвета, состоящие из частиц угля с нанесенной на их поверхность смесью карбоната бария и крахмала, иногда – тапиокового декстрина.

Схема производства карбюризатора представлена на рис. 14. Она состоит из следующих стадий: дробления и сортировки угля-сырца, обмазки угля карбонатом бария, сушки и охлаждения сырого карбюризатора. Уголь-сырец измельчается на дробильных валках в три ступени, с промежуточным рассевом, сначала на куски размером 25...35 мм, затем до 15 мм и окончательно 3,5...10 мм.

Уголь после отсева от мелочи, пыли и охлаждения поступает в обмазочный аппарат типа бетономешалки. Для обмазки используется суспензия карбоната бария в водном растворе крахмала. После этого карбюризатор поступает на сушку в горизонтальные вращающиеся барабаны топочными газами. Температура газов на входе в барабаны составляет 600...700 °С. Аналогично древесному углю, готовый карбюризатор охлаждают воздухом в тонком слое на конвейере, что необходимо для стабилизации продукта и предотвращения его самовозгорания.

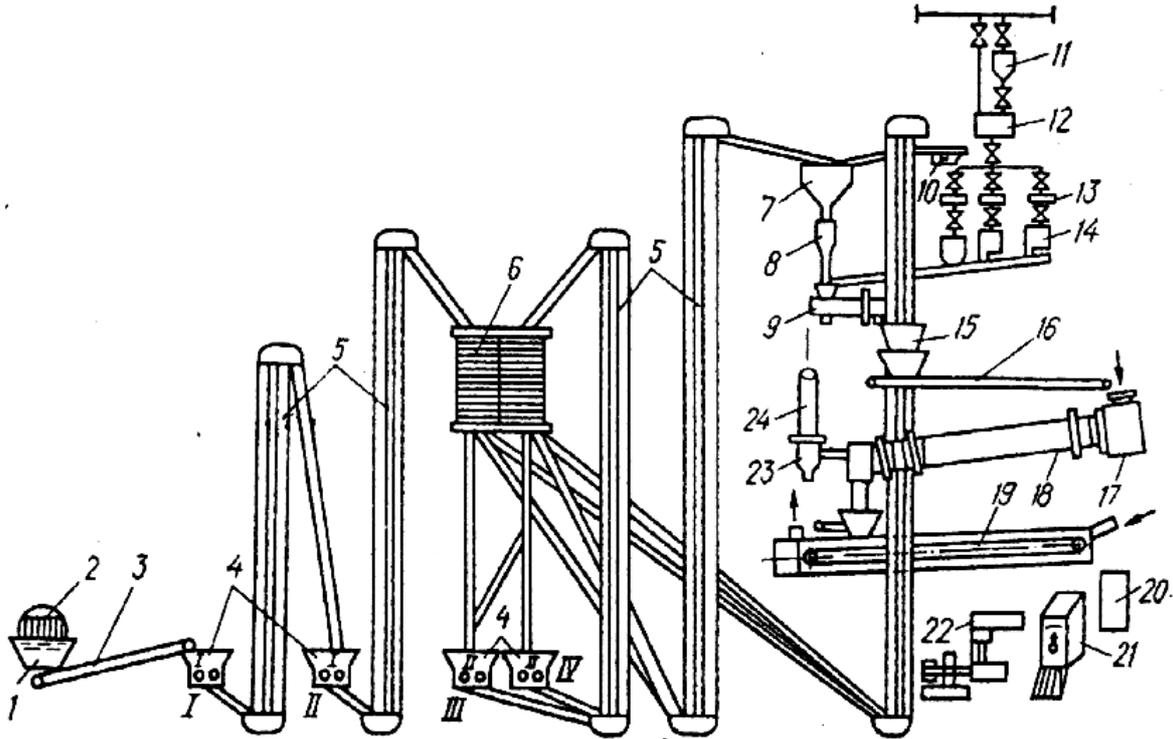


Рис. 14. Схема производства карбюризатора:

- 1 – бункер; 2 – опрокидыватель; 3 – транспортер; 4 – дробилки (I ступени, II ступени, III ступени, IV – доизмельчение); 5 – элеваторы; 6 – сортировка; 7 – бункер; 8 – мерник; 9 – обмазочный аппарат; 10 – барабанное сито; 11, 12 – бачки; 13 – дозатор; 14 – смеситель; 15 – бункер; 16 – конвейер; 17 – топка; 18 – барабанная сушилка; 19 – конвейер-стабилизатор; 20 – приемник; 21 – весы; 22 – упаковочная машина; 23 – циклон; 24 – труба

Расходы реагентов на 1 т карбюризатора следующие: крахмала – 10 кг, карбоната бария – 215 кг. Следует отметить, что карбонат бария – вещество 1-го класса опасности, ПДК его аэрозоля в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

Состав карбюризатора, %: карбоната бария  $20 \pm 2$ , карбоната кальция не более 2, общей серы до 0,04, диоксида кремния до 0,2, летучих веществ не более 8 и влаги не более 4. При расसेве не менее 92 % карбюризатора должно оставаться между ситами № 35 и № 100, масса крупных частиц должна быть не более 2 %, а мелочи на поддоне – не более 6 %.

Также был предложен древесно-угольный мелкозернистый карбюризатор, состоящий из смеси древесного березового угля с размером частиц до 2 мм и массовой долей нелетучего углерода не менее 78 %, углекислого калия и активаторов процесса насыщения. По эффективности действия мелкозернистый карбюризатор полностью заменяет импортный карбюризатор типа «Park № 20» и обеспечивает скорость цементации 0,3 мм/ч. Важно, что он не содержит ядовитых веществ.

Разработан карбюризатор, состоящий из 90 % древесного угля и 10 %, карбоната натрия. Его недостаток – низкая эффективность, скорость цементации при его использовании составляет при температуре 900 °С всего лишь около 0,1 мм/ч. Для ее повышения в состав такого карбюризатора предложено вводить 5...25 % порошкообразного наводороженного железа или 3...6 % карбамида в виде порошка или использовать уголь активированный уголь вместо обычного.

### **2.1.5. Жидкие и газообразные продукты пиролиза**

**Выделение из парогазов жидких продуктов пиролиза.** Образующаяся при пиролизе древесины парогазовая смесь содержит целый ряд компонентов, отличающихся по своим физическим и химическим свойствам. Жидкие продукты пиролиза могут быть сконденсированы при атмосферном давлении в случае использования охлаждающего агента с температурой не менее 5 °С. В России промышленно используются две технологические схемы конденсации жидких продуктов: в насадочных скрубберах и в теплообменниках поверхностного типа. Насадка в скрубберах сверху орошается охлаждающей жидкостью, а снизу подается парогазовая смесь. В качестве охлаждающей жидкости обычно применяется охлажденная надсмольная вода. При такой обработке жидкие продукты парогазов частично конденсируются в результате снижения температуры, частично абсорбируются надсмольной водой. Полнота улавливания жидких продуктов – до 99 %.

Обычно в качестве теплообменных аппаратов поверхностного типа используются кожухотрубчатые теплообменники. Смесь парогазов пропускается через трубы, охлаждающая жидкость (вода) подается в межтрубное пространство. Степень конденсации жидких продуктов в поверхностных теплообменниках достигает 98 %. Трубы теплообменников должны быть изготовлены из коррозионностойких материалов.

**Состав жидких продуктов пиролиза.** Выделенный из парогазов пиролиза суммарный конденсат при отстаивании разделяется на три слоя: всплывные масла, надсмольная вода и отстойная смола. Примерный состав суммарного конденсата приведен в табл. 8.

Получаемые при пиролизе березовой древесины легкие всплывные масла, используются для производства дегтя или ветеринарного препарата ПЯ (противоящурного).

Компоненты надсмольной воды (в порядке убывания) следующие: кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная, валериановая и др.); спирты (метиловый, пропиловый, аллиловый, кротиловый, фуриловый и др.); кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон и др.); альдегиды (ацетальдегид, формальдегид, фурфурол и др.); метиловые эфиры уксусной, муравьиной, пропионовой и др. кислот; фенолы, метиловые эфиры фенолов, лактоны, оксикислоты и многие другие соединения.

Таблица 8.

Состав суммарного конденсата

Групповые компоненты	Влажность, %			
	8,8	33,7	7,2	33,0
	Береза		Ель	
Всплывные масла	1,0	0,7	1,8	1,2
Кислоты (уксусная)	9,8	5,6	6,4	2,9
Спирты (метанол)	4,0	2,3	2,6	1,0
Сложные эфиры (метилацетат)	4,0	3,6	3,2	2,1
Альдегиды (ацетальдегид)	0,9	0,6	0,5	0,2
Кетоны (ацетон)	1,9	1,1	1,2	0,8
Смола:				
отстойная	16,5	6,7	20,4	5,6
растворимая	17,1	4,2	12,5	5,0
Другие органические соединения	0,3	0,2	0,2	0,1
Вода (по разности)	44,5	75,0	51,2	81,1

**Использование жидких продуктов пиролиза.** Спирты, кетоны, альдегиды, эфиры относятся к легколетучим веществам ( $t_{\text{кип}} < 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Их отгоняют из надсмольной воды и методом ректификации разделяют на 6 фракций:

1) эфиральдегидная фракция – до температуры в верхней части колонны  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

2) товарный спиртовой растворитель марки А (ацетонистый) или Э (эфирный) – до температуры кипения в верхней части колонны  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

3) нетоварный растворитель – до температуры  $64 \text{ }^\circ\text{C}$  (возвращается на ректификацию);

4) укрепленный метиловый спирт – до температуры  $67 \text{ }^\circ\text{C}$ , крепость не ниже 90 % (разбавляется водой и перерабатывается с целью получения товарного метанола). Выход товарного метанола 51...55 % от его массовой доли в легколетучих компонентах надсмольной воды;

5) аллиловая фракция, содержащая в основном непредельные аллиловый и кротиловый спирты. Выход от надсмольной воды 0,6...0,8 %;

6) кубовые остатки в количестве 10...15 % от легколетучих компонентов. Применение не найдено.

Спиртовые растворители А и Э используются как самостоятельно, так и для приготовления сложных растворителей. Например, для приготовления ацетатно-кожевенного растворителя (АКР) смешиваются: этанол – 750 л, этилацетат – 0,24 т, бутилацетат – 0,08 т, спиртовой растворитель А – 0,082 т. Растворители А и Э содержат метанол, сложные эфиры, кетоны, высшие спирты, незначительное количество воды. В зависимости от содержания преобладающих компонентов (ацетона или эфиров) они относятся к растворителям марки А или Э.

Отделив легколетучие компоненты из надсмольной воды, из нее можно выделить методами вакуумной перегонки, экстракции или азеотропной ректификации растворимую смолу и уксусную кислоту. Уксусную кислоту очищают от примесей путем многократной ректификации и таким образом получают пищевую уксусную кислоту.

**Смолы пиролиза древесины и их переработка.** Состав древесной смолы весьма сложен и зависит от ее происхождения. Известно, что в ней преобладают кислородсодержащие соединения (до 90 %). Отстойная смола состоит из следующих компонентов, %: фенолы 45...60, нейтральные вещества 25...30, карбоновые кислоты 10...15. Состав фенольной части смолы в большой степени зависит от породы древесины. Фенолы отстойной смолы представлены в виде их неполных метиловых эфиров: при пиролизе древесины хвойных пород – не менее 40 %, при пиролизе лиственной древесины – не менее 60 %. В фенолах смолы лиственных пород преобладают производные пирогаллола, а в фенолах смолы хвойных пород – производные пирокатехина. Нейтральные вещества отстойной смолы на 75 % представлены кислородсодержащими соединениями и на 25 % – углеводородами. Последние, в свою очередь, содержат нафталин, диметилнафталин, дигидроретен, парафины. Кислородсодержащая часть представлена спиртами (около 40 %), альдегидами, кетонами (около 30 %). Кислоты в смоле – алифатические, ароматические и смоляные. Элементный состав отстойной смолы почти постоянен, %: С – 64...68; Н – 7...9,0; О – 26...28.

При пиролизе древесины в аппаратах с внешним нагревом выход растворимой смолы составляет 7...8 %, с внутренним нагревом и переработке измельченной древесины – 16...25 %. Фенолы содержатся в растворимой смоле древесины лиственных пород в количестве 40...45 %, причем основная часть водорастворимых фенолов присутствует в свободном виде, метоксильные группы отсутствуют.

После экстракции органическим растворителем (диэтиловый эфир) растворимая смола разделяется на углеводную часть и фенольный экстракт. Последний применяется для получения технического пирокатехина, для синтеза дубителей (синтанов) и понизителя вязкости глинистых буровых растворов.

Фенолы растворимой смолы могут быть сконденсированы с формальдегидом в кислой среде при температуре 80 °С, полученный полимер-

ный продукт может быть использован в качестве понизителя вязкости глинистых промывочных растворов, используемых при бурении нефтяных и газовых скважин. Образовавшийся новоллак после промывки горячей водой растворяется в щелочи, сульфаметилируется, упаривается и высушивается. Расход реагентов на 1 т понизителя вязкости, т:

Растворимая смола.....	0,9–1,1
Формалин 40%-ный.....	0,22
Сульфит натрия безводный.....	0,25
NaOH 92%-ный.....	0,11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> техническая.....	0,02

Литейный крепитель КВО (кислой воды обесфеноленный) получают упариванием проэкстрагированной надсмольной воды или растворимой смолы до плотности 1270.. 1300 кг/м<sup>3</sup>. Иногда упаривают непосредственно надсмольную воду и получают крепитель КВ необесфеноленный, который отличается повышенным содержанием фенолов и сильной кислотностью, что ограничивает его использование. Для повышения качества крепителя его нейтрализуют известью (известковым молоком), получая крепитель КВС. Дополнительной обработкой крепителя КВС раствором щелочи (NaOH) получают крепитель КВС-2. Крепитель КВС-1 получают смешением крепителя КВС с сульфитно-спиртовой бардой и формовочной глиной.

Смолу древесную холодного отверждения (СДХО) получают из растворимой смолы. Ее окисляют в кубе кислородом воздуха, одновременно отгоняют воду до конечной влажности не выше 15 %. В литейном производстве на основе СДХО получают холоднотвердеющую стержневую смесь, для чего в нее вводят непосредственно перед применением отвердитель – марганцевую руду или хромовый ангидрид. Эта смесь малотоксична по сравнению с обычно применяемыми синтетическими смолами и позволяет значительно улучшить условия труда в литейных цехах.

Пластификатор гидробетонов, используемых в строительстве, может быть получен нейтрализацией растворимой смолы 40%-ным раствором NaOH с доведением рН до 10...12 с последующим добавлением известкового молока из расчета 2 % СаО от смолы. Полученный продукт содержит до 50 % воды и отпускается потребителям под названием лесохимическая добавка (ЛХД) к гидробетонам.

Коптильные препараты МИНХ и «Вахтоль» получают на основе древесной смолы и используют для горячего и холодного копчения мясных, молочных и рыбных продуктов. Для этого сначала смолу промывают водой, промывные воды упаривают до плотности 1270...1300 кг/м<sup>3</sup>. Остаток от упаривания представляет собой коптильный препарат МИНХ (разбавляется перед использованием в 10 раз водой), дистиллят от упаривания – коптильный препарат «Вахтоль». Препарат «Вахтоль» получают, кроме

того, упариванием растворимой смолы в производстве литейного крепителя КВ необесфеноленного.

Основное направление переработки отстойной смолы – разгонка на фракции с использованием и переработкой получаемых фракций масел и пека. Она производится под вакуумом периодическим и непрерывным способом. При этом отбираются три фракции масел: легкие масла с температурой кипения до 180 °С; креозотовые масла – в пределах 180...240 °С; ингибиторные масла (антиокислитель) – 240...310 °С. Из компонентов отстойной смолы получают смолу древесную омыленную (СДО), используемую при приготовлении цементных растворов; лак древесно-смоляной (ЛДС), применяемый в сталелитейном производстве, смолу для резинорегенераторной промышленности и другие продукты.

Древесно-смоляные креозотовые масла отличаются антисептическими свойствами и используются для антисептической обработки кож.

Древесно-смоляной ингибитор применяют в качестве добавки (0,1 % по массе) к крекинг-бензину с целью его стабилизации. Он используется также как антиполимеризатор в производстве синтетического каучука и как средство регулирования молекулярной массы полупродуктов в других производствах.

Древесно-смоляной пек используется в основном для получения древесно-пекового крепителя ДП и смолы – связующего для производства гранулированных активных углей. Крепитель ДП применяют в качестве связующего при изготовлении форм для чугуна и стального литья, а также как противопригарное средство для литейных форм.

Получение смолы – связующего для грануляции угля является одним из основных направлений переработки древесных смол в технологии производства гранулированных активных углей. Одним способом получают связующее под названием «кондиционная смола» путем уваривания сырой смолы до влажности 3...4 %. Другим способом производят «препарированную смолу», для чего пек растворяют в различных маслах. Например, 55...60 частей пека смешивают с 15...20 частями креозотовых масел и с 20...30 частями легкого масла, играющих роль разбавителя.

В настоящее время имеются значительные теоретические наработки в области использования древесных смол, не нашедшие практического применения в связи с низкой рентабельностью данных производств по сравнению с переработкой нефтепродуктов.

## **2.2. КАНИФОЛЬНО-СКИПИДАРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО**

Канифольно-скипидарное производство можно подразделить на три направления: канифольно-терпентинное (переработка живицы), канифоль-

но-экстракционное (экстракция из осмола), получение талловых продуктов (побочных продуктов сульфатцеллюлозного производства).

### 2.2.1. Канифольно-терпентинное производство

Канифольно-терпентинное производство в качестве сырья использует сосновую живицу, содержащую около 75 % смоляных кислот, 18 % терпенов (скипидара), 6 % воды и 1 % сора. Процесс переработки живицы включает две стадии: удаление из живицы сора, воды и отгонку летучей части (скипидара) от нелетучих смоляных кислот (канифоли) (рис. 15). Живица на первой стадии процесса подвергается плавлению паром в периодических или непрерывнодействующих плавильниках при температуре 90 °С и давлении 0,15 МПа. С целью очистки живицы от окрашивающих ее соединений железа в плавильник вводится ортофосфорная кислота (0,5...0,8 % от загруженной живицы), а для увеличения разности плотностей отстаивающихся сред – скипидар до 40%-ного содержания его в терпентине. При переработке живицы, добытой с применением сульфитно-спиртовой бражки и других подобных стимуляторов смолы выделения, для предотвращения образования стойкой эмульсии терпентина с водой плавление живицы осуществляется с добавкой деэмульгатора – катамина АБ из расчета 1...1,5 кг на 1 т перерабатываемой живицы.

С помощью пара расплавленная живица пережимается через ситчатое «ложное» дно плавильника в систему отстойников-декантаторов, где терпентин отстаивается от воды и мелкого сора. Оставшийся на ситчатом дне плавильника крупный сор периодически, через 4–6 плавок, после дополнительной обработки скипидаром и отдувки смолистым паром удаляется гидравлическим способом в приемную емкость и вывозится на свалку. Воду и мелкий сор, отстоявшиеся в деkantаторах, периодически удаляют в грязевую ловушку, а терпентин промывается горячей водой в аппарате, снабженном лопастной мешалкой, для удаления остаточного деэмульгатора. Затем его отстаивают от воды в отстойнике, фильтруют на друк-фильтре и передают на отгонку летучей части.

Отгон летучей части (скипидара) является второй стадией процесса, который осуществляется в специальной непрерывнодействующей канифольварочной колонне, снабженной колпачковыми и ситчатыми тарелками с паровыми змеевиками. По колонне сверху вниз движется терпентин, а через барботер, установленный в нижней части колонны, навстречу ему подается острый пар. Пары скипидара и воды уходят в конденсационную систему. Дистиллят стекает во флорентину, там скипидар отделяется от воды. Скипидар из флорентины для удаления остаточной влаги поступает на соляно-ватный фильтр и сливается в бак для товарного скипидара.

Большую часть скипидара отгоняют в верхней части колонны при 155...165 °С, а при 170...175 °С в нижней части колонны ведется увари-

вание канифоли. Через гидрозатвор она непрерывно выводится в приемный бак и затаривается в железнодорожные цистерны-термосы, картонные и металлические барабаны или деревянные бочки.

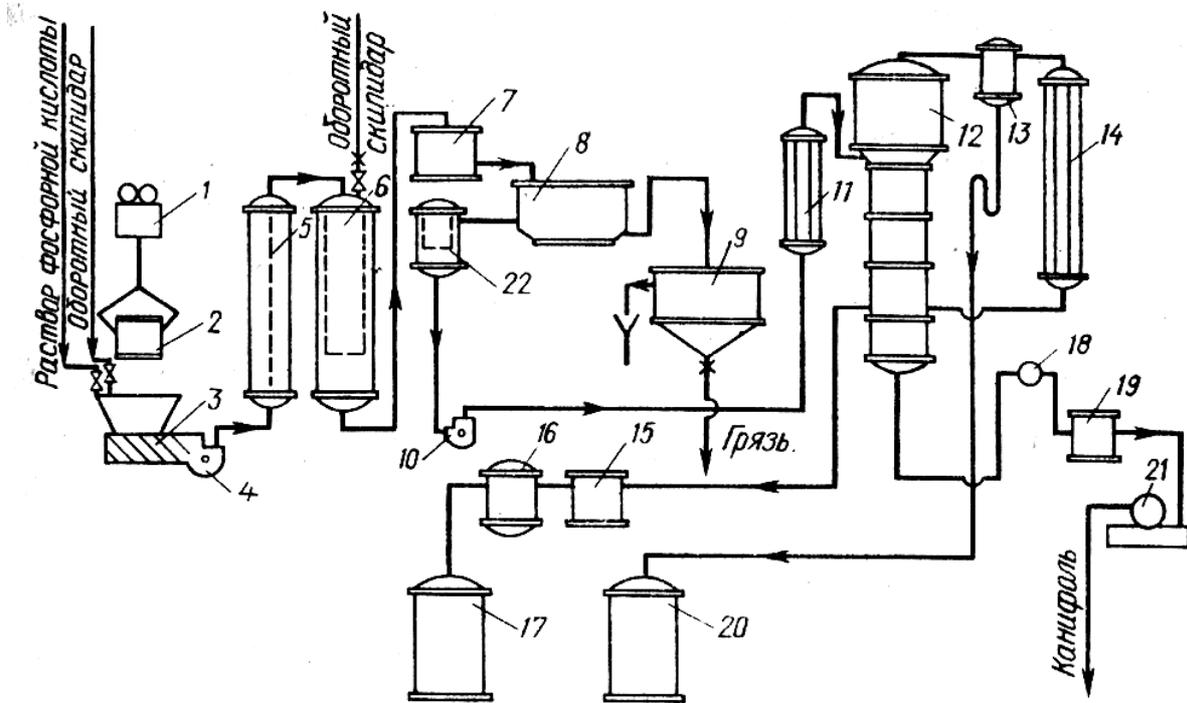


Рис. 15 Принципиальная схема переработки живицы:

1 — вибратор; 2 — бочка с живицей; 3 — дисковый разрыхлитель; 4 — насос для перекачки живицы; 5 — плавильник; 6 — друк-фильтр; 7 — буферный бак; 8 — непрерывнодействующий отстойник; 9 — грязевая ловушка; 10 — насос; 11 — подогреватель; 12 — канифолеварочная колонна; 13 — дефлегматор; 14 — холодильник; 15 — флорентина; 16 — соляно-ватный фильтр; 17 — бак товарного скипидара; 18 — смотровой фонарь; 19 — приемник канифоли; 20 — бак обратного скипидара; 21 — охладитель канифоли; 22 — фильтр тонкой очистки

Канифоль сосновая живичная представляет собой сплав смоляных кислот в следующем соотношении, %:

Пимаровая . . . . .	6,5 ... 8,4	Изопимаровая . . . . .	7,2 ... 10,6
Сандаракони-маровая . . . . .	2,3 ... 4,1	Абиетиновая . . . . .	30,0 ... 39,3
Левопимаровая в сумме с палюстровой . . . . .	21,6 .. 27,6	Дегидроабетиновая . . . . .	4,7 ... 9,2
		Неоабетиновая . . . . .	8,9 ... 16,7

Из всех известных видов природной канифоли сосновая живичная обладает самым высоким качеством; массовая доля смоляных кислот в ней составляет 93...94 %, жирных кислот — до 1,5 %, неомыляемых веществ — 6...7 %. Температура размягчения сосновой живичной канифоли 66...70 °С, кислотное число 165...175, цвет по стеклянной шкале  $W_g - G$ .

Живичный скипидар как товарный продукт также имеет высокое качество и представляет собой многокомпонентную смесь терпеновых углеводов, %: альфа-пинен – 65...72; бета-пинен – 5...7; дельта-3-карен – 10...15; дипентен (смесь равных количеств *d*- и *l*-лимонена) – 3...7, прочие терпены – 3...7. В его состав в незначительных количествах входят терпинены, фелландрен, бета-мирцен и другие углеводороды.

По внешнему виду живичный скипидар – прозрачная летучая жидкость с характерным запахом, без осадка и воды, плотность его при температуре 20 °С составляет 855...863 кг/м<sup>3</sup>, массовая доля отгона до 170 °С не менее 92 %, температура начала кипения 155...160°С.

Отдельные предприятия кроме сосновой живицы перерабатывают живицу лиственницы, ели, кедра. Состав полученного из живицы этих пород дерева скипидара значительно отличается от состава соснового живичного скипидара по содержанию альфа-, бета-пиненов, дельта-3-карена, дипентена. Полученная из живицы ели и кедра канифоль содержит от 30 до 70 % смоляных кислот, температура размягчения ее – 30...64 °С, кислотное число – до 144, цвет по стеклянной шкале Н – В.

### 2.2.2. Канифольно-экстракционное производство

В качестве основного сырья для канифольно-экстракционного производства используется пневый сосновый осмол (13...17 % канифоли и 3...5 % летучих веществ при 20%-ной влажности осмола). Пневый осмол перерабатывают экстракцией содержащихся в нем смолистых веществ органическим растворителем. На лесохимических предприятиях в качестве растворителя используется бензин марок БР и БЛХ.

Технологический процесс канифольно-экстракционного производства включает в себя измельчение в щепу пневого осмола, экстракцию бензином смолистых веществ из щепы, переработку бензиновых растворов с целью получения канифоли, скипидара, флотомасла и регенерации растворителя (рис. 16). Пневый осмол измельчается на дисковых рубительных машинах типа ДР-28, МРН-100 или барабанных типа УПЩ-13, а также машине ЦКОП. С целью получения более однородной по размерам щепы ее подвергают дополнительному измельчению на молотковых дробилках и сортируют на специальной сортировке. Наиболее эффективное извлечение смолистых веществ бензином достигается при оптимальном размере щепы 3...25 мм по длине и 1,5...3 мм по толщине волокна.

Экстракция смолистых веществ из щепы осуществляется различными методами. Наибольшее распространение в промышленности получили батарейно-противоточный и батарейно-дефлегмационный. Экстракторы группируются в батареи, среди них – головной и хвостовой. Бензин с высокой концентрацией смолистых (мисцелла) содержится в головном экстракторе, из которого ведется их отбор для переработки, в нем также экст-

рагируется свежая щепка. В хвостовой экстрактор подается свежий бензин, из него же выгружается отработанная щепка.

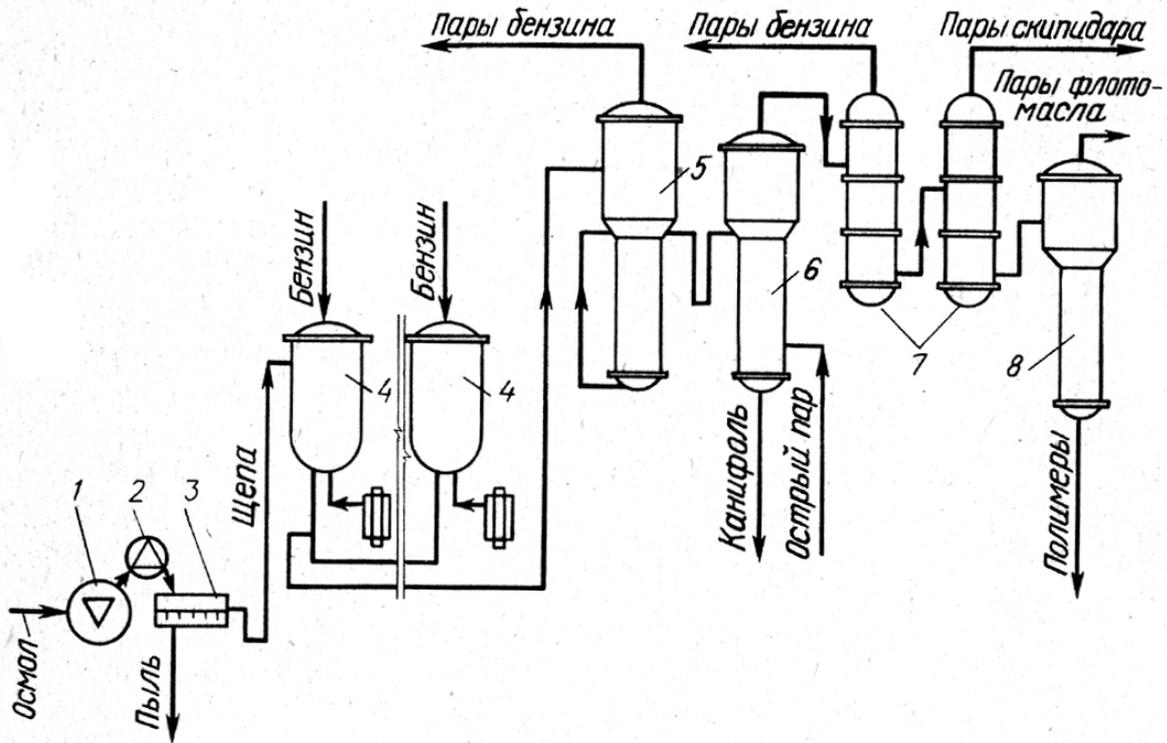


Рис 16. Принципиальная схема канифольно-экстракционного производства: 1 — рубительная машина; 2 — молотковая дробилка; 3 — сортировка; 4 — экстракционная батарея; 5 — выпарная установка; 6 — канифольная установка; 7 — ректификационная установка; 8 — колонная установка отгонки флотомасла

При использовании батарейно-противоточной экстракции получаемый из хвостового экстрактора раствор смолистых веществ последовательно пропускается через ряд других экстракторов, загруженных щепкой. Раствор с достаточно высокой и заранее заданной концентрацией смолистых веществ удается получить использованием противотока.

В случае использования батарейно-дефлегмационного способа растворитель вводится в верхнюю часть всех экстракторов, а в их нижнюю часть из испарителей подаются пары растворителя, нагревающие щепу и удаляющие содержащуюся в ней воду. От хвостового к головному экстрактору раствор смолистых веществ (мисцелла) движется по трубопроводу за счет уменьшения подачи свежего растворителя в головной экстрактор и более интенсивного, чем в хвостовом экстракторе, его кипячения. Хвостовой экстрактор перед отключением освобождается от раствора, который пережимается в соседний экстрактор острым паром.

Через фильтр мисцелла с концентрацией смолистых веществ  $150...250 \text{ кг/м}^3$  подается на испарительно-уваривательную установку, в ис-

парительной части которой бензин из мисцеллы отгоняется. Экстракционную способность бензина ухудшает присутствие скипидара в нем, поэтому режим процесса и конструкция испарительного аппарата предусматривают получение бензина с массовой долей скипидара не более 4...6 %. После испарительного аппарата концентрация смолистых веществ в мисцелле составляет 650...700 кг/м<sup>3</sup>. Мисцелла представляет собой упаренный раствор канифоли в скипидаре-сырце с незначительной примесью тяжелокипящих хвостовых фракций бензина. Процесс отгонки скипидара-сырца ведут под разрежением в канифолеварочной колонне с присадкой пара, после чего он поступает на ректификацию в двухколонный ректификационный агрегат. Из скипидара-сырца в первой колонне отгоняют остатки бензина, а во второй, работающей под разрежением, – товарный скипидар. Флотомасло-сырец – кубовой остаток от ректификации – подвергается переработке с получением товарного флотомасла.

Полученная в канифолеварочной колонне канифоль через гидравлик поступает из нижней части колонны в сборник и направляется на разлив в упаковку.

Содержание смоляных кислот в экстракционной канифоли по массе – 75...80 %, жирных – до 12 %, неомыляемых веществ – 8...12 %. Температура размягчения экстракционной канифоли 50...58 °С, кислотное число 150 . . . 155, цвет по стеклянной шкале F – D.

Состав смоляных кислот экстракционной канифоли следующий %:

<b>Пимаровая . . . . .</b>	<b>6,9 ... 8,3</b>	<b>Изопимаровая . . . . .</b>	<b>5,4 ... 8,4</b>
<b>Сандаракопимаровая . . . . .</b>	<b>0,2 ... 3,5</b>	<b>Абиетиновая . . . . .</b>	<b>42,0 ... 52,1</b>
<b>Левопимаровая в сумме с палюстровой . . . . .</b>	<b>7,1 ... 14,4</b>	<b>Дегидроабиетиновая . . . . .</b>	<b>12,0 ... 17,1</b>
		<b>Неоабиетиновая . . . . .</b>	<b>6,0 ... 13,2</b>

Состав товарного экстракционного скипидара следующий, %: альфа-и бета-пинен – 45...68; дельта-3-карен – 19...38, дипентен – 3...7; терпентиновые спирты – 3...9; прочие терпены – 2...7.

Внешний вид экстракционного скипидара аналогичен живичному. Температура начала его кипения – не ниже 152 °С, массовая доля отгона до температуры 170 °С – не менее 75 %, плотность при 20 °С – 852...864 кг/м<sup>3</sup>. В экстракционном скипидаре содержится 1...8 % бензина и других веществ, что зависит от чистоты отгона на различных канифольно-экстракционных заводах, поэтому он имеет более резкий запах по сравнению с живичным.

### 2.2.3. Производство талловой канифоли

Талловая канифоль – это продукт переработки сульфатного мыла, образующегося в процессе варки сульфатной целлюлозы.

Колебание содержания смоляных и жирных кислот в сульфатном мыле зависит от породы перерабатываемой древесины, климатических условий и ряда других факторов.

Сульфатное мыло в черном щелоке находится в виде сложной полидисперсной системы. Выделение мыла производится в две стадии. Вначале щелоки отстаивают до выпарки, предварительно доведя их плотность путем смешивания с упаренными щелоками до  $1100...1120 \text{ кг/м}^3$ , после чего щелок упаривают до плотности  $1160...1180 \text{ кг/м}^3$ . В результате этого появляется возможность выделения дополнительного количества мыла. Отстаивание мыла производится в отстойниках при температуре около  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , для чего щелок из выпарной станции вводится в среднюю часть отстойника, а всплывающее в виде плотной пены мыло отводится по лотку через отверстие в верхней части стенки отстойника. На практике выделяют до 70 % мыла, содержащегося в щелоках. Выход сульфатного мыла составляет от 50 до 140 кг с относительно равным соотношением жирных и смоляных кислот на 1 т сульфатной целлюлозы, вырабатываемой из сосновой древесины. Из древесины лиственных пород получается до 30 кг на 1 т целлюлозы с преобладанием солей жирных кислот.

В качестве товарного продукта сырое сульфатное мыло почти не применяется и, как правило, перерабатывается на сырое талловое масло, получаемое путем разложения сульфатного мыла серной кислотой, для чего после промывки масло при нагревании острым паром и хорошем перемешивании обрабатывается 30%-ной серной кислотой. Реакционная смесь разделяется на сырое талловое масло (верхний слой), лигнин, который после растворения в белом щелоке возвращается в процесс или отделяется для последующего использования, и раствор сульфата натрия, используемый для промывки исходного сульфатного мыла. Талловое масло отделяется, промывается горячей водой и подсушивается при нагревании.

При использовании непрерывного способа разложения сульфатного мыла его промывают раствором дисульфата натрия, подщелоченным белым щелоком до  $\text{pH} = 10$  или слабым белым щелоком для удаления остатков черного щелока. Промытое масло подвергают гомогенизации, фильтруют для отделения от механических примесей и подвергают разложению серной кислотой в смесителе. Реакционная смесь разделяется в центробежном сепараторе на сырое талловое масло, кислый раствор дисульфата натрия с лигнином и механические примеси. Полученное талловое масло, как и при периодическом способе, отстаивают, промывают горячей водой, снова отстаивают и подсушивают при нагревании. Расход серной кислоты составляет около 230 кг (в расчете на моногидрат) на 1 т сырого таллового масла, выход масла – 45...55 % от перерабатываемого мыла и зависит в основном от его влажности.

Схема трехколонной ректификационной установки, работающей под разрежением, представлена на рис. 17.

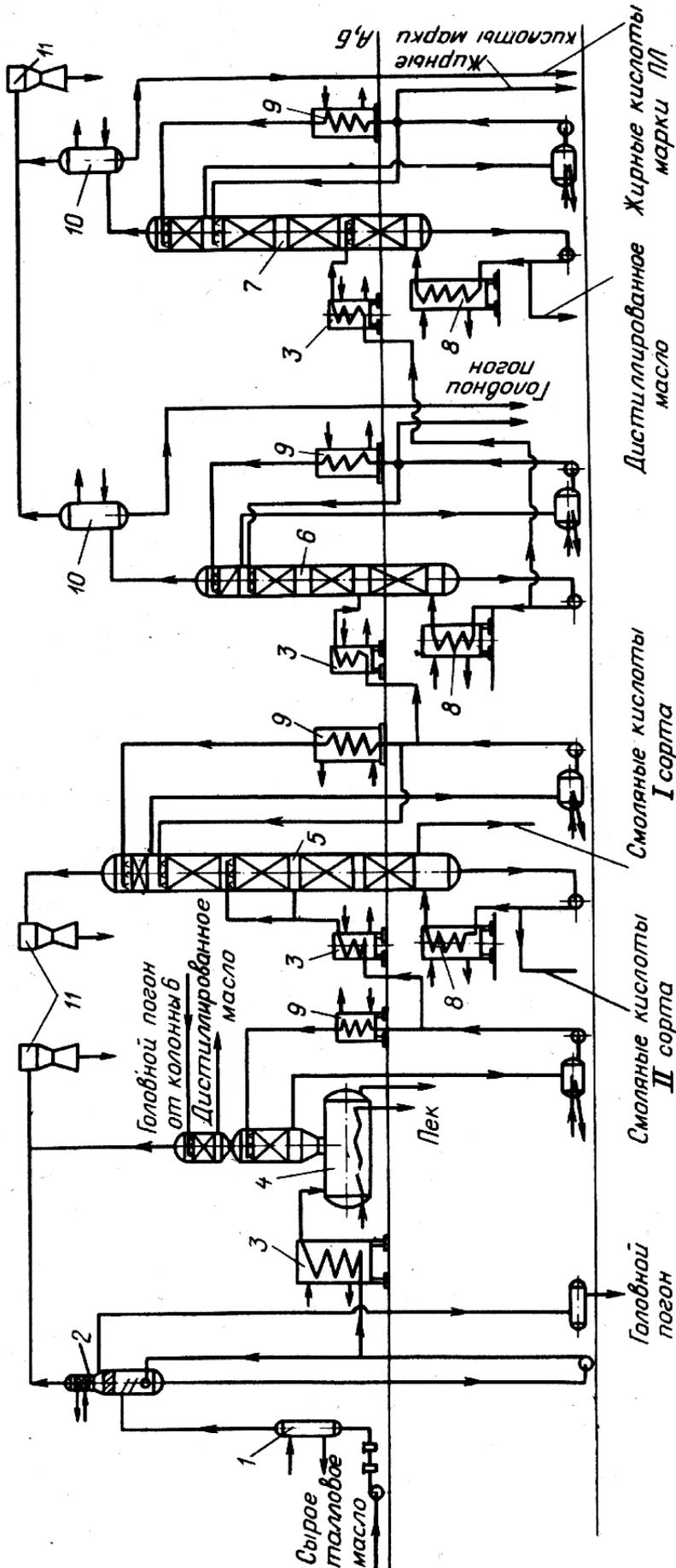


Рис 17. Схема ректификации таллового масла:

1 — подогреватель; 2 — сушилка; — высокотемпературный подогреватель; 4 — отгонная ванна; 5, 6, 7 — ректификационные колонны; 8 — испаритель; 9 — конденсатор; 10 — дополнительный конденсатор; 11 —

По внешнему виду сырое талловое масло – темная вязкая жидкость с плотностью 0,96...0,99 г/см<sup>3</sup>, содержанием влаги до 2 % и с незначительным количеством примесей дурнопахнущих сернистых соединений и терпенов. Оно применяется в качестве флотореагента, в производстве эмульгаторов, смазочно-охлаждающих жидкостей, сокативов. Большая часть сырого таллового масла подвергается ректификации с получением талловой канифоли, талловых жирных кислот и других продуктов.

Через фильтр и подогреватель сырое талловое масло направляется в сушилку, где от него при 150 °С отгоняются легколетучие вещества, терпены и влага. Затем масло, высушенное и нагретое до температуры 250...260 °С, через высокотемпературный подогреватель поступает в отгонную ванну, где при остаточном давлении 0,5...0,7 кПа и с присадкой водяного пара отгоняются летучие вещества. С основного конденсатора отгонной ванны дистиллят направляется в первую колонну для выделения канифоли, а дистиллят с дополнительного конденсатора – в емкость дистиллированного таллового масла. Внизу ванны отбирается талловый пек.

Из первой колонны дистиллят через подогреватель поступает на вторую колонну, из верхней части которой отбираются легкие масла, а из нижней – смесь смоляных и жирных кислот, разделяемая на третьей колонне на жирные кислоты и дистиллированное талловое масло. Ректификационные установки работают под вакуумом, создаваемым с помощью эжекторов.

От сырого выход канифоли таллового масла составляет около 24 %, жирных кислот – 12 %, дистиллированного таллового масла – 22 %, легких масел – 7 %, пека – 27 %. Талловая канифоль может быть использована наряду с живичной и экстракционной, а учитывая сравнительно низкую ее себестоимость и многотоннажное производство, во многих случаях применение ее предпочтительнее. Жирные кислоты используют в производстве линолеума, компонента жирующих смесей для выделки кож, в производстве ПАВ, а смесь легких масел – в композициях мягчителей, в литейном производстве и т.д. Температура размягчения талловой канифоли 60...70 °С, кислотное число 160...175, цвет по стеклянной шкале Wg – G.

#### **Содержание отдельных смоляных кислот в талловой канифоли, %:**

Пальстровой . . . . .	До 7	Неоабиетиновой . . . . .	” 1
Декстрипимаровой . . . . .	” 22	Дегидроабиети-	
Абиетиновой . . . . .	” 27	новой . . . . .	” 42
Левопимаровой . . . . .	До 1		

#### **2.2.4. Производство таллового скипидара**

*Талловый, или сульфатный скипидар* получают при периодическом процессе производства сульфатной целлюлозы путем дробной конденса-

ции продуктов сдувок из варочных котлов. Его выход составляет 5...10 кг на 1 т вырабатываемой целлюлозы в зависимости от вида перерабатываемой древесины. При непрерывном процессе производства сульфатной целлюлозы скипидар улавливают путем дробной конденсации паров из пропарочной камеры, паров самоиспарения щелока из расширительного циклона, а также парогазовой смеси из пеносборников и вакуум-фильтров.

Кипячением такого скипидара в аппарате, снабженном обратным холодильником, отгоняют продукты, образовавшиеся в результате воздействия сернистого натрия на метоксильные группы лигнина: метилмеркаптан  $\text{H}_3\text{CSH}$ , диметилсульфид  $\text{H}_3\text{CSCCH}_3$  и другие, имеющие резкий и неприятный запах. Отогнанный скипидар промывают раствором щелочи, отстаивают и ректифицируют в двухколонном аппарате.

Скипидар, полученный при ректификации, промывают раствором гипохлорита натрия или перекисью водорода, отстаивают во флорентине и вновь промывают раствором щелочи в промывной колонне. Затем очищенный скипидар пропускают через сушильную башню, заполненную поваренной солью, где он освобождается от остатков влаги.

Товарный талловый скипидар имеет следующий состав, %: альфа- и бета-пинен – 65...75; дельта-3-карен – 12...15; дипентен – 3...6; прочие терпены – 2...5.

Плотность таллового скипидара при температуре 20 °С составляет 885...865 кг/м<sup>3</sup>, температура начала кипения 148...156 °С, объем отгона до 170 °С не менее 93 %.

Из-за наличия в талловом скипидаре незначительного количества сернистых соединений даже хорошо очищенный продукт имеет своеобразный запах, отличающийся от запаха живичного скипидара. Сухоперегонный скипидар получают в качестве побочного продукта при выработке смолы и древесного угля путем пиролиза просмоленных сосновых пней при температуре до 200 °С. Парогазовые продукты, содержащие воду и скипидар с незначительной примесью уксусной и муравьиной кислот, конденсируются. Конденсат (сухоперегонный – скипидар-сырец) представляет собой смесь терпеновых углеродов с продуктами разложения древесины, придающими ему резкий неприятный запах.

Скипидар-сырец с целью очистки обрабатывают раствором щелочи с последующей обработкой слабой серной кислотой и перегонкой с водяным паром. Сухоперегонный скипидар содержит, %: альфа- и бета-пинен – 40...55; дельта-3- и дельта-4-карен – 25...45; альфа-терпинен – 5...8; дипентен – 3...5. Плотность его 855...863 кг/м<sup>3</sup>, температура начала кипения 153...163 °С, объем отгона до 170 °С – не менее 70 %.

По содержанию пиненов и высококипящих терпенов сухоперегонный скипидар заметно отличается от других видов скипидара. Кроме того, в зависимости от степени очистки в сухоперегонном скипидаре в незначительных объемах всегда присутствуют продукты пиролиза древесины,

придающие ему запах, отличный от запаха других видов скипидара, и слегка желтоватую окраску. Сухоперегонный скипидар применяется в основном для выработки товаров народного потребления.

## 2.3. ПЕРЕРАБОТКА КАНИФОЛИ И СКИПИДАРА

### 2.3.1. Характеристика смоляных кислот

Смоляные кислоты относятся к одноосновным кислотами.

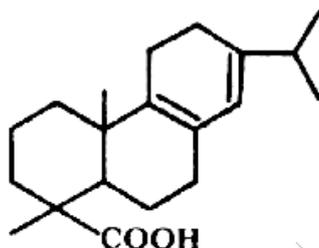
Канифоль – это сплав изомерных смоляных кислот состава  $C_{20}H_{30}O_2$  с содержанием некоторого количества примесей. Состав смоляных кислот в канифоли существенно отличается от состава их в перерабатываемом сырье. Это объясняется тем, что при нагреве, воздействии минеральных или органических кислот и кислорода воздуха они легко изомеризуются и окисляются, образуя вторичные смоляные кислоты.

Иногда смоляные кислоты рассматривают как производные дитерпенов, получающихся в результате замены метильной группы карбоксиллом:  $C_{19}H_{29}CH_3 \rightarrow C_{19}H_{29}COOH$ .

В канифоли кроме смоляных кислот могут содержаться углеводороды состава  $C_{20}H_{32}$ , жирные кислоты, нейтральные неомыляемые вещества – сложные эфиры жирных, смоляных кислот и спиртов различной молекулярной массы, и красящие вещества.

Природная смола хвойных пород дерева и различные виды канифоли содержат смоляные кислоты, которые условно подразделяются на две группы – абиетиновую и декстрапимаровую кислоты.

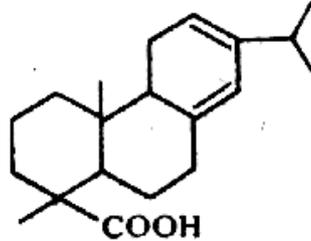
В группе абиетиновой кислоты левопимаровая, неоабиетиновая, палюстровая и абиетиновая кислоты относятся к соединениям, содержащим две двойные связи и находящимся в равновесии друг с другом. Под влиянием высокой температуры или минеральных и органических кислот, сопровождающих процесс получения канифоли, равновесие сдвигается от левопимаровой к абиетиновой кислоте по схеме: «левопимаровая  $\leftrightarrow$  неоабиетиновая  $\leftrightarrow$  палюстровая  $\leftrightarrow$  абиетиновая». В смоле хвойных пород дерева содержится до 50 % левопимаровой кислоты, имеющей структурную формулу:



По причине того, что левопимаровая кислота легко изомеризуется при воздействии кислот и нагреве до абиетиновой кислоты, содержание ее

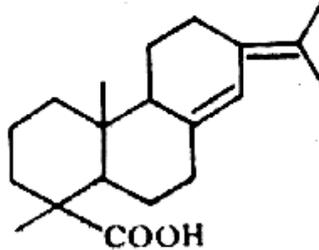
в канифоли не превышает 1...6 %. Температура плавления левопимаровой кислоты 151...152,5 °С.

Пальюстровая кислота, как и левопимаровая, легко изомеризуется в абиетиновую при воздействии кислот и тепловой изомеризации. Структурная формула пальюстровой кислоты:



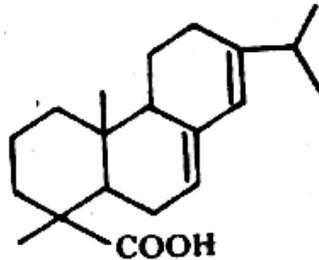
Сосновая живица содержит 15 % пальюстровой кислоты, в различных видах канифоли – от 7 до 24 %. Температура плавления пальюстровой кислоты 164...166 °С.

Неоабиетиновая кислота содержится в смоле хвойных пород дерева сосны обыкновенной, крымской, сибирской лиственницы и пихты. В канифоли содержится от 1 до 11 % неоабиетиновой кислоты. Структурная формула этой кислоты выглядит так:



Неоабиетиновая кислота имеет температуру плавления 176...178 °С.,

Абиетиновая кислота имеется во всех видах канифоли в значительном количестве – от 27 до 45 %, в смоле хвойных пород не превышает 7...12 %; ее структурная формула:



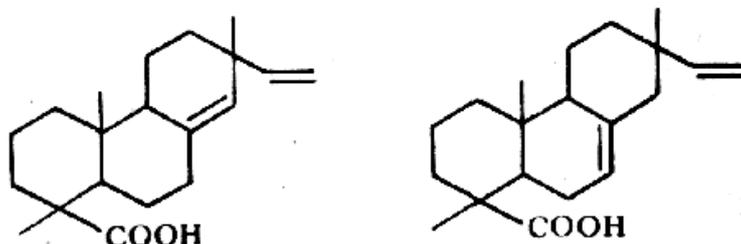
Благодаря реверсии абиетиновой кислоты в левопимаровую к левопимаровой кислоте и ее эфирам возможно присоединение maleinoyl anhydride. Изомеризационные превращения абиетиновой кислоты (в обратном направлении к левопимаровой) происходят при высоких температурах

250...270 °С, что с успехом используется в промышленности при модификации и облагораживании канифоли.

Температуры плавления дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетиновой кислот соответственно равны 172,5...173 °С; 165...166 °С; 147...148 °С.

В группу декстропимаровой кислоты входят непосредственно декстропимаровая и изодекстропимаровая кислоты: Они весьма устойчивы по отношению к воздействию минеральных и органических кислот, к высокой температуре и самоокислению, что предлагает их переход из смолы хвойных пород в канифоль практически без изменений.

В различных видах канифоли содержание декстро- и изодекстропимаровой кислот составляет 18...26 %; структурные формулы:

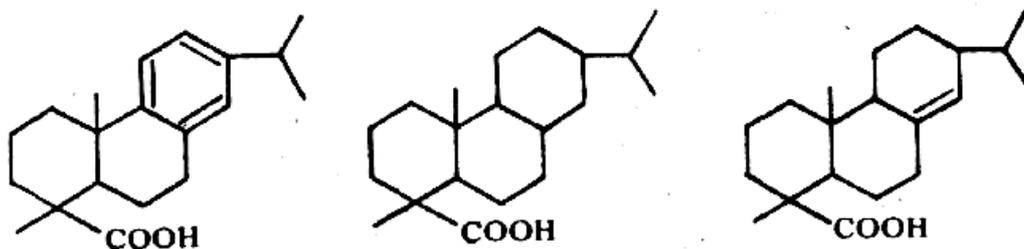


Декстро- и изодекстропимаровая кислоты имеют температуры плавления соответственно 268,5...210 °С; 162,5...163 °С.

Температура плавления абиетиновой кислоты 173...174 °С.

Дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетиновая смоляные кислоты в смоле хвойных пород дерева находятся в незначительном количестве.

При нагреве канифоли свыше 230 °С из абиетиновой кислоты при диспропорционировании образуется смесь дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетиновой кислот. В живичной и экстракционной канифоли их содержание не превышает 5...20 %, в талловой 42...50 %. Структурные формулы этих кислот следующие:



В отличие от абиетиновой кислоты, дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетиновые кислоты не подвергаются окислению, дают производные, характерные для ароматического ряда веществ.

### 2.3.2. Характеристика терпенов

Скипидары, вырабатываемые на предприятиях России, в своем составе содержат терпеновые углеводороды (состава  $C_{10}H_{16}$ ) и их производные.

водные (спирты, альдегиды и кетоны). Кроме того, кубовые остатки от ректификации скипидара содержат сесквитерпены состава  $C_{15}H_{24}$ , а продукты переработки скипидара – дитерпены, имеющие общую эмпирическую формулу  $C_{20}H_{32}$  и политерпены  $(C_5H_8)_n$ .

Терпены подразделяются на алифатические, моноциклические, бициклические и трициклические, последние не содержат двойных связей. Свойства их зависят от строения, в частности, от расположения циклов, положения двойных связей.

*Мирцен* обнаружен в составе живичного скипидара и известен в двух изомерных формах: альфа-мирцен (изучен недостаточно полно) и бета-мирцен. Бета-мирцен имеет температуру кипения  $168\text{ }^\circ\text{C}$ , плотность  $790\text{ кг/м}^3$ . Структурная формула мирцена:



Он является исходным сырьем для синтеза мирценаля, нерола, гераниола, пиналоола и других продуктов. В промышленности мирцен получают путем термической изомеризации альфа-пинена при температуре  $600\text{...}700\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Камфен* содержится в отечественных скипидарах в незначительных количествах. Больше всего его (до 20 %) содержится в пихтовом масле, используемом для производства оптически деятельной медицинской камфары. Камфен представляет собой полупрозрачное кристаллическое вещество со слабым камфарным запахом, температурой плавления  $51,5\text{...}52\text{ }^\circ\text{C}$ , температурой кипения  $160\text{...}162\text{ }^\circ\text{C}$ , плотностью  $842\text{...}848\text{ кг/м}^3$ .

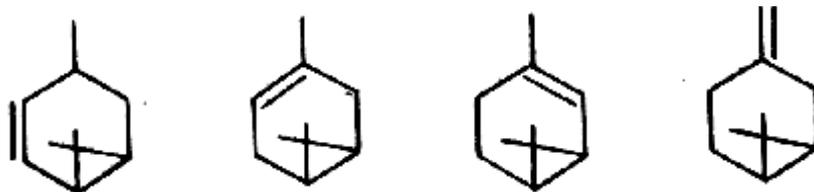
Структурная формула камфена:



Камфен из скипидара в чистом виде практически не выделяется. В промышленности его получают в результате изомеризации пинена на титановом катализаторе с последующей ректификацией его из изомеризата при пониженном давлении. Камфен служит промежуточным продуктом при синтезе камфары и используется в производстве инсектицидов и душистых веществ.

*Карен* широко распространен в природе. В отечественных скипидарах его содержится  $15\text{...}38\text{ }%$ . Он представляет собой подвижную прозрач-

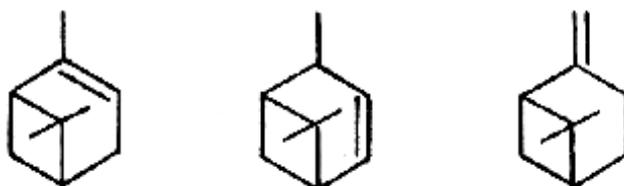
ную жидкость с характерным запахом древесины сосны, температура его кипения 169,5...170 °С, плотность 865 кг/м<sup>3</sup>. Структурная формула карена:



Карен в чистом виде получают фракционированной разгонкой скипидара любого вида, в промышленности – ректификацией обеспиноленного экстракционного скипидара.

Используют карен в производстве душистых веществ, в качестве растворителя и биологически активного инсектицида для защиты садово-парковых насаждений от вредителей.

*Пинен* является наиболее важным из всех терпеновых углеводородов, содержащихся в различных отечественных скипидарах, и представляет собой прозрачную легкоподвижную жидкость с характерным запахом сосновой хвои. Структурная формула пинена:



Известны три изомерные формы пинена, различающиеся по расположению двойной связи и по форме оптической активности: (+), (–) или (±). Пинен способен к самоокислению на воздухе.

В природе наиболее широко распространен альфа-пинен. В составе различных скипидаров его содержится 40...75 %. Температура кипения альфа-пинена 156 °С, плотность 857,6 кг/м<sup>3</sup>.

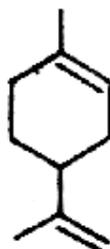
Бета-пинена в отечественном скипидаре содержится 5...7 %, температура кипения его 163...167 °С, плотность 867,3...870,9 кг/м<sup>3</sup>.

Альфа-пинен с хорошим выходом получают в промышленности ректификацией скипидара при пониженном давлении. В лабораторных условиях бета-пинен выделяют путем фракционированной дистилляции в ректификационной колонне, в опытно-промышленных условиях с чистотой до 80 % – многократной ректификацией из кубовых остатков после ректификации альфа-пинена или ректификацией листовничного скипидара, где его больше, чем в сосновом.

Пинен широко применяется в различных химических синтезах, в качестве растворителя, дезодоранта для помещений, при изготовлении различного рода кремов и мастик. В литературе приводятся данные об использовании пинена в качестве слабого инсектицида, медицинского препарата для композиций ингаляционного состава и наружных втираний. Наиболее часто пинен используют в парфюмерной промышленности. На его

основу синтезировано большое число душистых веществ, с успехом конкурирующих с природными розовыми, кориандровым, сандаловым и другими маслами.

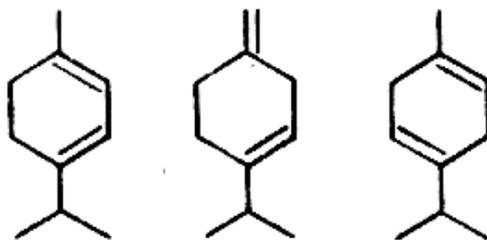
*Дипентен* является смесью лимоненов, существующих в виде двух стереоизомерных форм (+) и (-); обнаружен во всех видах отечественных скипидаров. Температура кипения дипентена 175,5...176,5 °С, плотность 843...847 кг/м<sup>3</sup>. Структурная формула дипентена следующая:



Дипентен – бесцветная жидкость с лимонно-апельсиновым запахом, легко окисляется на воздухе. Многие из терпеновых углеводородов при различных взаимодействиях, в частности изомеризации технического пинена в камфен в присутствии титанового катализатора, превращаются в дипентен. После ректификации камфена из кубовых остатков выделяется дипентен с достаточной чистотой для его последующего использования.

Дипентен используется в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве составляющего компонента искусственного лимонного масла и исходного сырья для синтеза бергамилата, терпингидрата, терпинеола, в лакокрасочной промышленности – в качестве растворителя лаков, в состав которых входят фенольные смолы.

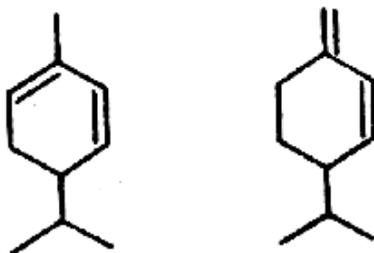
*Терпинен* существует в трех изомерных формах: альфа-, бета- и гамма. В небольших массах он обнаружен в отечественных скипидарах; бета-терпинен неустойчив и в скипидарах не идентифицирован. Терпинен – жидкость со слабым лимонным запахом. Температура кипения его 174 °С, плотность 840...844 кг/м<sup>3</sup>. Бета-терпинен кипит при температуре 173...174 °С, плотность 838 кг/м<sup>3</sup>. Температура кипения гамма-терпинена 183°С, плотность 849 кг/м<sup>3</sup>. Структурная формула терпинена:



Смесь альфа- и гамма-терпиненов образуется при воздействии кислот на терпинеол, при изомеризации пинена и других реакциях терпеновых углеводородов.

*Фелландрен* известен в двух изомерных формах (альфа и бета) и в виде стереоизомерных форм (+), (-), (±). В небольших массах он обнаружен в составе живичного скипидара. Фелландрен – бесцветная пахучая

жидкость, легко окисляется на воздухе. Температура кипения 175...176 °С, плотность 841 кг/м<sup>3</sup>. Бета-фелландрен кипит при температуре 170...172 °С, плотность 841...856 кг/м<sup>3</sup>. Структурная формула фелландрена:



Все терпеновые углеводороды хорошо растворяются в органических растворителях (этаноле, эфире и т.д.) и не растворяются в воде.

### 2.3.3. Переработка канифоли

Канифоль обладает рядом ценных, часто незаменимых свойств, чем обусловлено ее широкое применение во многих отраслях промышленности. Однако во многих случаях потребителю необходима канифоль с более высокой температурой размягчения, повышенной твердостью и влагостойкостью, химической стойкостью и другими улучшенными свойствами. Решением этой проблемы является получение модифицированных продуктов на основе канифоли, сохраняющих наиболее ценных ее свойства и вместе с тем имеющих улучшенные потребительские характеристики.

**Производство эфиров канифоли.** Потребляемая в лакокрасочной промышленности канифоль преимущественно используется после этерификации ее одно- и многоатомными спиртами. Эфиры одноатомных спиртов и канифоли – вязкие жидкости с температурой кипения 210...300 °С; эфиры канифоли с этиленгликолем, диэтиленгликолем, глицерином, пентаэритритом – твердые смолы.

Эфиры канифоли получают прямой ее этерификацией в присутствии катализаторов или без них, причем этерификация канифоли с многоатомными спиртами проходит легче, чем с одноатомными.

*Глицериновый эфир канифоли* занимает одно из первых мест среди других эфиров, вырабатываемых промышленностью. Получение глицеринового эфира канифоли проходит по реакции:

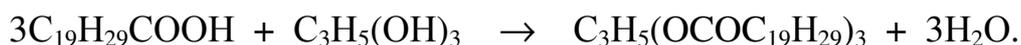


Схема промышленной установки для получения глицеринового эфира канифоли приведена на рис. 18. Раздробленная кусковая канифоль через загрузочный люк или расплавленная канифоль из мерной емкости насосом загружается в этерификатор, снабженный лопастной мешалкой. После разогрева канифоли до 140...160 °С включается мешалка и из дозировочной емкости в этерификатор сливается глицерин (12 % от массы загруженной канифоли). Температуру реакционной массы после загрузки глицерина до-

водят до  $200 \pm 5$  °С и выдерживают в течение часа. Далее реакционную массу нагревают до  $270 \pm 5$  °С и периодически контролируют на кислотное число. Реакция этерификации считается законченной, когда кислотное число достигает 12, после этого подогрев массы прекращается. Подсушка сырого эфира производится под вакуумом при остаточном давлении 0,06...0,07 МПа, температура плавления его при этом возрастает.

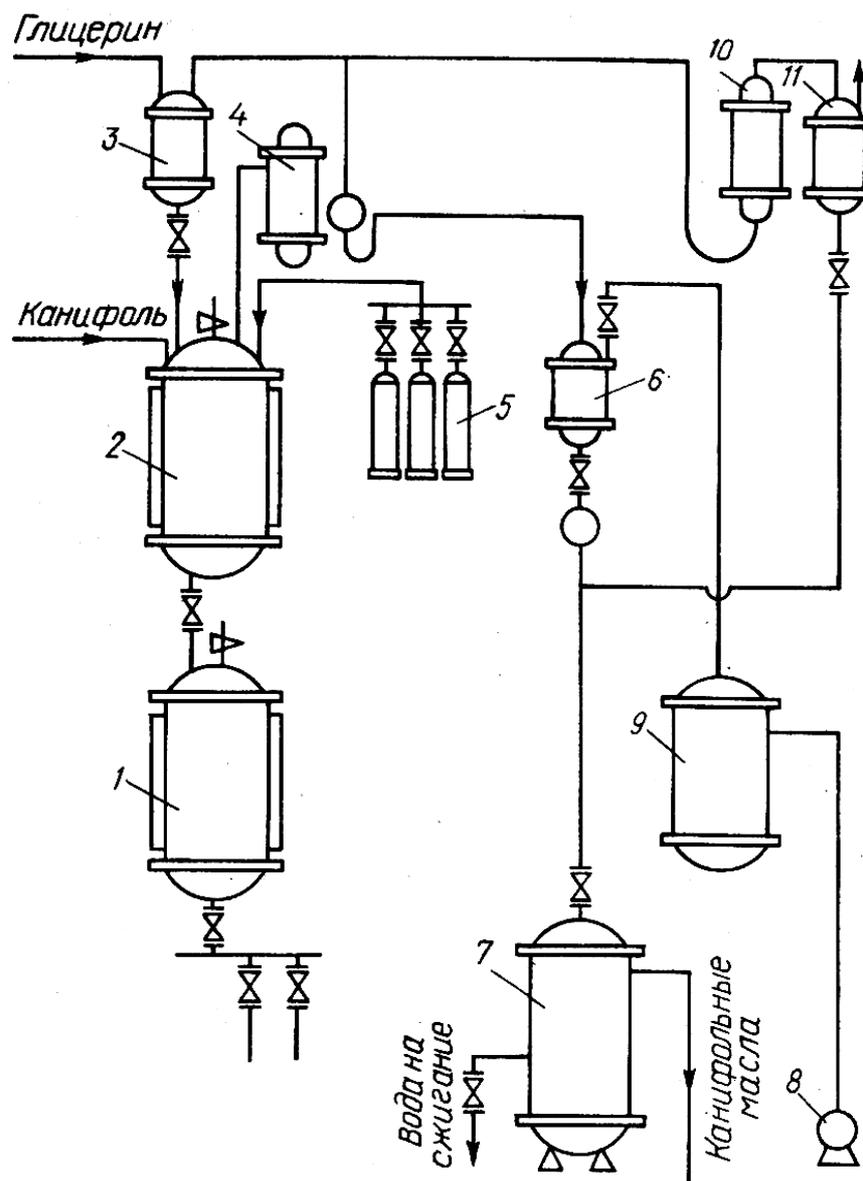


Рис 18. Технологическая схема производства глицеринового эфира канифоли:

1 — этерификатор; 2 — дозатор глицерина; 3 — вакуум-насос; 4 — ресивер; 5 — конденсатор-холодильник; 6 — охладитель; 7 — баллоны с инертным газом; 8 — вакуум-приемник; 9 — сборник; 10 — конденсатор-холодильник; 11 — водная ловушка

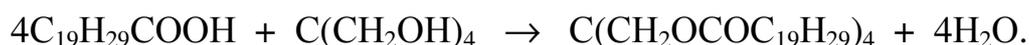
Полученный глицериновый эфир канифоли с температурой плавления не ниже 75 °С сливается в охладитель, где охлаждается до 160...180 °С

и через сливной коллектор расфасовывается в картонные барабаны вместимостью 100 л.

Глицериновый эфир канифоли состоит в основном из триглицеридов смоляных кислот с примесью ди- и моноглицеридов. Цвет его по йодометрической шкале не должен быть темнее 60 единиц для высшего и 80 – для первого сорта, кислотное число 11...12, температура размягчения не ниже 77...75 °С, массовая доля золы не более 0,1...0,15 %. Глицериновый эфир канифоли хорошо растворяется в неполярных органических растворителях, трудно омыляется, стоек на воздухе, не имеет склонности к кристаллизации, будучи растворен в спиртотолуольной смеси, совмещается с основными пигментами. Он используется для приготовления модифицированных видов канифоли (полимеризованной, гидрированной).

Глицериновый эфир милеинизированной канифоли является основным компонентом при изготовлении термопластичных клеев различного назначения и полиграфических красок, является хорошим пластификатором-отвердителем лаковых пленок.

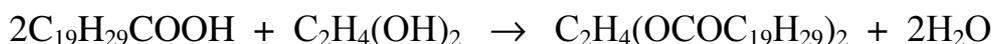
*Пентаэритритовый эфир* получается в результате взаимодействия канифоли с четырехатомным спиртом пентаэритритом:



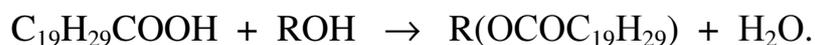
Процесс промышленного производства пентаэритритового эфира канифоли аналогичен процессу получения глицеринового эфира канифоли. Время реакции канифоли при  $270 \pm 5$  °С и последующей вакуумной подсушки несколько длиннее, чем при производстве глицеринового эфира канифоли. Пентаэритритовый эфир канифоли по сравнению с глицериновым имеет более высокую температуру размягчения 90...130 °С, кислотное число 10...12.

На основе пентаэритритового эфира канифоли получают лаковые пленки, которые обладают повышенным блеском, прочностью, водостойкостью, щелочестойкостью, устойчивы к действию ультрафиолетовых лучей, имеют хорошую адгезию к металлу, защищая его от коррозии. Канифольно-малеиновая смола на основе пентаэритритового эфира применяется в качестве компонента масляных, нитроцеллюлозных эмалей и отверждающей добавки к некоторым полиэфирным смолам.

Этиленгликолевый эфир канифоли используется в качестве пленкообразующего и пластифицирующего агента в нитроцеллюлозных лаках и эмалях для покрытия поверхностей мебели третьего класса. Реакция канифоли с этиленгликолем описывается уравнением



и с одноатомными спиртами



Эфиры канифоли и одноатомных спиртов применяются в качестве заменителя высыхающих растительных масел, для пропитки текстильных изделий, изготовления искусственной кожи, входят в состав масс для пропитки электрических кабелей, в рецептуру связующих в каучуке, латексе. В последнее время они всё чаще используются как компоненты составов для гидрофобизации бумаги.

Некоторые эфиры канифоли выпускается под названием *элканы*. В зависимости от вида используемой канифоли, модифицирующего и этерифицирующего агентов элканам присваивается соответствующая марка в виде буквенного и цифрового обозначения.

Например, элкан Г102-6 представляет собой глицериновый эфир талловой канифоли, модифицируемой фумаровой кислотой. Его получают путем взаимодействия талловой канифоли с фумаровой кислотой и последующей этерификацией полученной модифицированной канифоли глицерином. Для модификации вместо фумаровой кислоты может быть использован малеиновый ангидрид. Элкан Г102-6 имеет температуру размягчения не ниже 80 °С и кислотное число не более 18 мг КОН/г. Применяется в качестве адгезионной добавки к клеям-расплавам, используемым при изготовлении влагопрочного гофрированного картона по методу термосклеивания, с успехом заменяет глицериновый эфир живичной канифоли в нитролаках и эмалях.

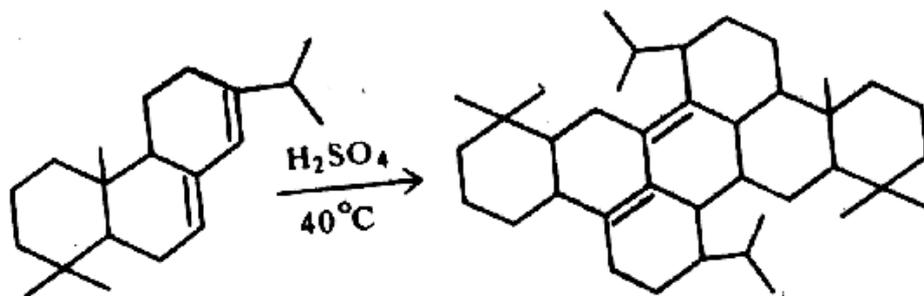
Элкан Б-103 – это глицериновый эфир экстракционной канифоли, модифицированной формальдегидом. Используется в термопластичных клеях, необходимых для применения на автоматизированном проходном оборудовании в мебельной промышленности.

Элкан А-120 – это глицериновый эфир гидрированной канифоли, предназначен для использования в производстве суперконцентратов пигментов и красителей для полистирола.

**Производство кабельной некристаллизуемой канифоли.** Данный вид канифоли является продуктом частичной этерификации сосновой живичной канифоли глицерином.

Глицерин вводится в количестве 5 % от загруженной массы канифоли. Реакция этерификации осуществляется при температуре  $270 \pm 5$  °С в течение 7...8 ч, выдержка 2 ч, вакуумная подсушка 1,5 ч. Этерификация канифоли проходит на 40...50 %. Этого вполне достаточно, чтобы получать продукт с высокими и стабильными электроизоляционными свойствами. Полученная в результате этерификации кабельная некристаллизуемая канифоль имеет удельное объемное электрическое сопротивление при напряжении  $100 \pm 5$  В и 110 °С не менее  $2 \cdot 10^{12}$  Ом·см, температуру размягчения не ниже 70 °С, массовую долю золы не более 0,1 %. Склонность к кристаллизации кабельной некристаллизуемой канифоли отсутствует полностью. Используется эта канифоль для изготовления пропиточных кабельных составов.

**Производство полимеризованной канифоли.** Возможным путем повышения качества канифоли является сокращение числа двойных связей в ее молекулах за счет реакции каталитической полимеризации (димеризации) смоляных кислот, в первую очередь абиетиновой. Процесс димеризации абиетиновой кислоты в присутствии катализатора (серной кислоты) может быть представлен следующим образом:



Технологическая схема получения полимеризованной канифоли путем обработки бензинового раствора канифоли серной кислотой представлена на рис. 19.

Раствор канифоли (50%-ной) в бензине в течение 6...7 ч при  $40 \pm 2$  °С обрабатывается 80...85%-ной серной кислотой (15 % от массы загруженной канифоли в полимеризатор). Полимеризатор имеет коническое днище и паровую рубашку для обогрева, снабжен пропеллерной мешалкой. Для лучшего перемешивания к стенкам полимеризатора привариваются раскатели.

Осветление полученного димера производят, сливая его раствор в разбавитель, снабженный мешалкой, и обрабатывают бензином в соотношении 8:1. Раствор отстаивается, серная кислота и полученные в результате реакции окисленные смолы выводятся из разбавителя и растворяются при перемешивании в бутаноле с водой, взятых в равном соотношении. Кислая вода обрабатывается 25%-ным аммиаком. Полученный сульфат аммония используется в качестве удобрения. Раствор окисленной смолы в бутаноле отмывается водой от остатков серной кислоты и подается на отгонку растворителя и уваривание.

Окисленная смола аналогична по физико-химическим свойствам абиетиновой и применяется в качестве воздухововлекающих добавок в строительной промышленности.

Раствор димера из разбавителя перекачивается в промывной аппарат с мешалкой, где подвергается трехкратной промывке водой. Первые две промывки производятся оборотной водой с массовой долей сульфата аммония – 5...6 %, третья промывка – чистой водой. Упаривание и уварка бензинового раствора полимеризованной канифоли производятся, непрерывно в выпарном аппарате. Отогнанный бензин используется в качестве оборотного для полимеризации.

Полимеризованная канифоль по внешнему виду похожа на живичную, кислотное число ее несколько ниже, чем у исходной канифоли, и колеблется в пределах 150...160, температура размягчения 90...100 °С, массовая доля неомыляемых веществ 8...10 %, вязкость толуольного раствора в 2–2,5 раза выше.

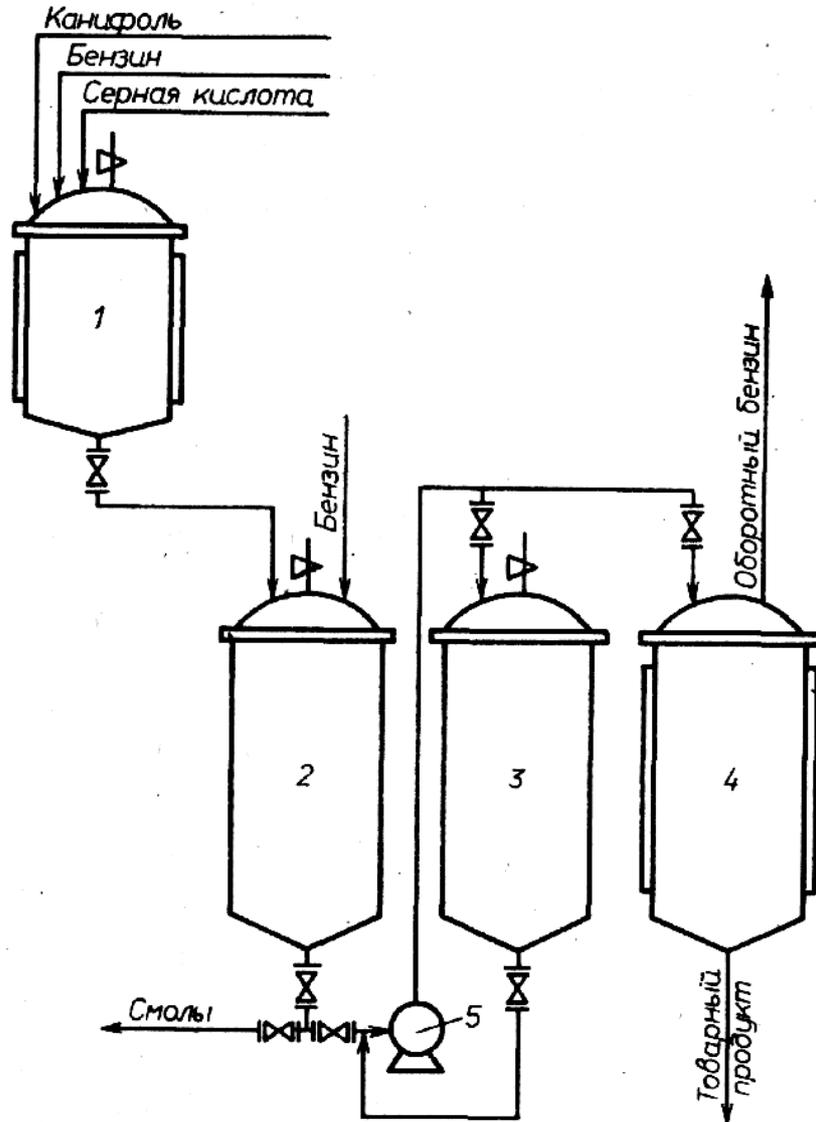
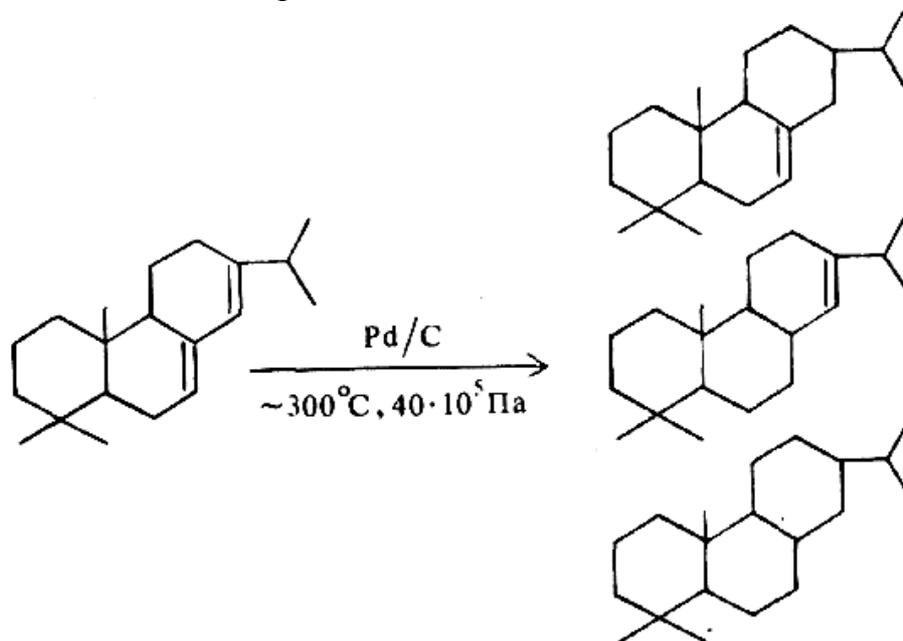


Рис. 19. Принципиальная схема полимеризации канифоли:  
 1 — полимеризатор; 2 — разбавитель; 3 — промывной аппарат;  
 4 — выпарной аппарат; 5 — насос

Полимеризованная канифоль используется для этерификации, так как для нее требуется меньший расход глицерина, а полученные эфиры имеют высокую температуру размягчения и вязкость. Эфиры полимеризованной канифоли широко применяются при производстве полиграфических красок для глубокой печати.

**Производство гидрированной канифоли.** Главным достоинством гидрированной канифоли можно считать устойчивость к окислению ки-

слородом воздуха. В процессе гидрирования канифоли водород присоединяется по месту двойных связей смоляных кислот, в первую очередь абиетиновой, с образованием насыщенных дигидроабиетиновых и тетрагидроабиетиновой кислот по реакции:



Тетрагидроабиетиновая кислота является продуктом изомеризации дигидроабиетиновой кислоты с абиетиновой. Известно несколько способов получения гидрированной канифоли: периодически с использованием в качестве катализатора никеля, осажденного на кизельгуре; непрерывный, по которому расплавленная канифоль, насыщенная водородом, прокачивается через батарею реакторов, заполненных катализатором – никелем Ренея.

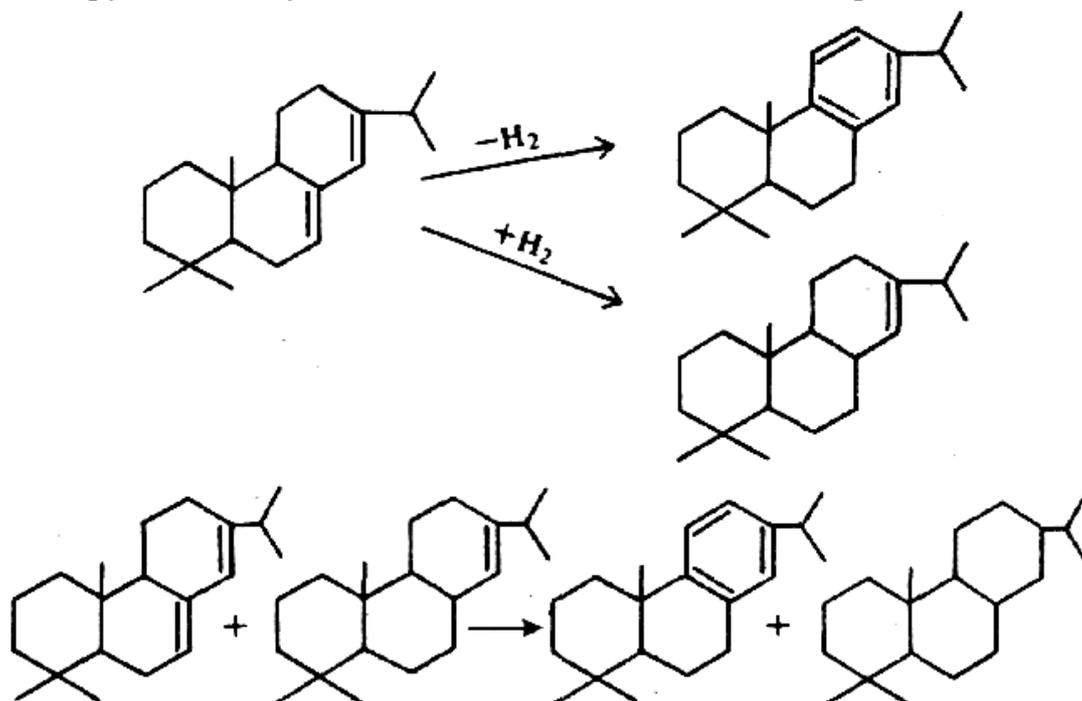
Одним из наиболее предпочтительных является способ, по которому через расплавленную канифоль при температуре 150 °С и давлении 5 МПа в присутствии катализатора палладия на угле (5 % от массы канифоли) пропускается водород. Реакция продолжается около 8,5 ч при постоянном перемешивании реакционной массы. По окончании реакции гидрированная канифоль растворяется в толуоле, отфильтровывается от механических примесей и освобождается от растворителя путем уваривания в колонном аппарате. Отогнанный толуол используется в качестве оборотного.

Готовый продукт имеет температуру размягчения 84 °С, кислотное число 163, неомыляемых веществ до 9 %, он несколько светлее исходной канифоли.

Гидрированная канифоль используется при изготовлении светоустойчивых мыл и клея для склеивания линз, киноплёнки, липких пластырей, в качестве добавки к пропитывающим смесям в электронике, пластмассам, жевательной резинке и т.д.; в соединении с поливиниловыми продуктами – для изготовления плёнок, лент и лаков. Особенно большой интерес гидрированная канифоль представляет для резиновой промышленности, исполь-

зующей ее при изготовлении шлангов, ремней, конвейерных лент, белых резин и других изделий, не имеющих сажевых наполнителей. В каучуке гидрированная канифоль не изменяет структуры полимера, служит активным наполнителем и ее можно вводить до 35 % без ухудшения его свойств. Она также может использоваться для гидрофобизации высококачественной бумаги.

**Производство диспропорционированной канифоли.** Модификация канифоли возможна не только в результате прямого гидрирования ее с помощью водорода. В определенных условиях реакция протекает с одновременным дегидрированием части молекул смоляных кислот и гидрированием других молекул отщепляющимися атомами водорода:



При этом дигидроабиетиновая кислота может вступать в аналогичную реакцию с новой молекулой абиетиновой кислоты с образованием дегидро- и тетрагидроабиетиновой кислот. Такой процесс изомеризации кислот получил название диспропорционирования канифоли. В промышленности диспропорционирование канифоли осуществляется на палладию, нанесенную на активированный уголь.

Технологическая схема производства диспропорционированной канифоли (рис. 20) включает плавильник, фильтр и батарея непрерывно действующих форконткторов. Раздробленная кусковая канифоль через загрузочный люк помещается в плавильник, снабженный лопастной мешалкой, и плавится при 150...180 °С. Расплавленная канифоль отфильтровывается на фильтре с выемной корзиной и с помощью шестеренчатого насоса подается на батарею переточных форконткторов. Форконтктор оборудован ложным ситчатым дном, на которое засыпан на 2/3 высоты аппарата ката-

лизатор – палладий, нанесенный на активированный уголь. Температура в форконтаторе поддерживается 200...250 °С.

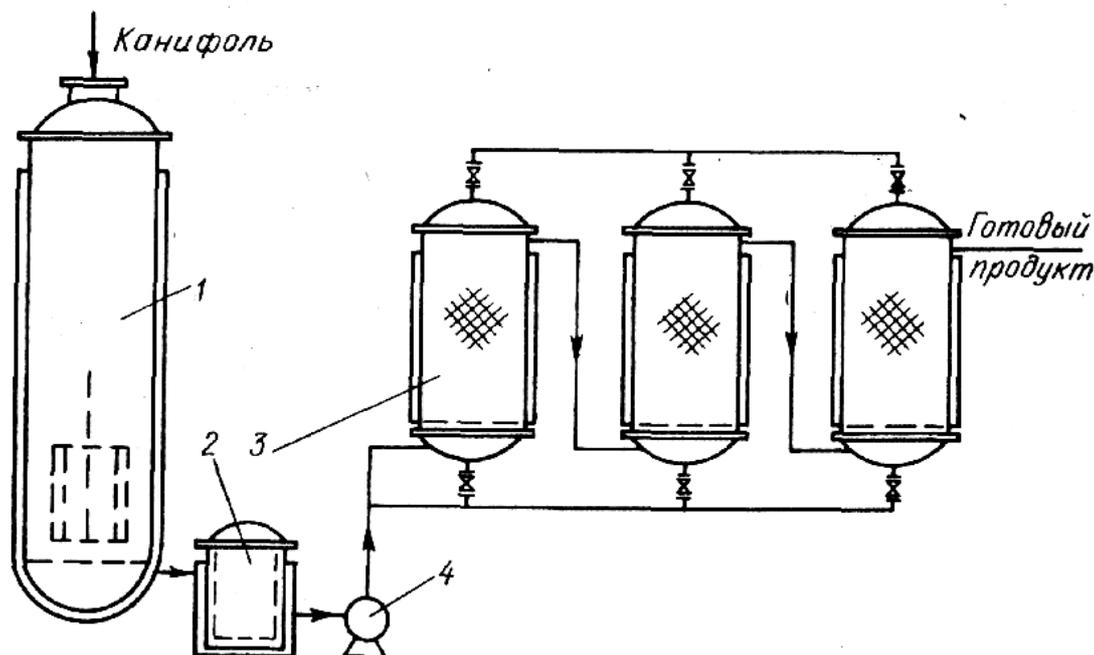


Рис. 20. Принципиальная схема диспропорционирования канифоли:  
1 – плавильник; 2 – фильтр; 3 – форконтатор; 4 – насос

По мере старения катализатора один из форконтаторов батареи выводится из процесса на перезарядку свежим катализатором, причем после перезарядки подача канифоли производится так, чтобы она поступала в форконтатор с наименее активным катализатором и только в конце – со свежим.

Расход катализатора составляет 2 % от массы канифоли, массовая доля активного металла в нем 0,016 %. Отработанный катализатор с целью повторного использования может быть подвергнут регенерации. Расход катализатора значительно сокращается, если реакцию диспропорционирования проводить в атмосфере водорода. Плавильник, фильтр и форконтаторы обогреваются парами высококипящего органического теплоносителя.

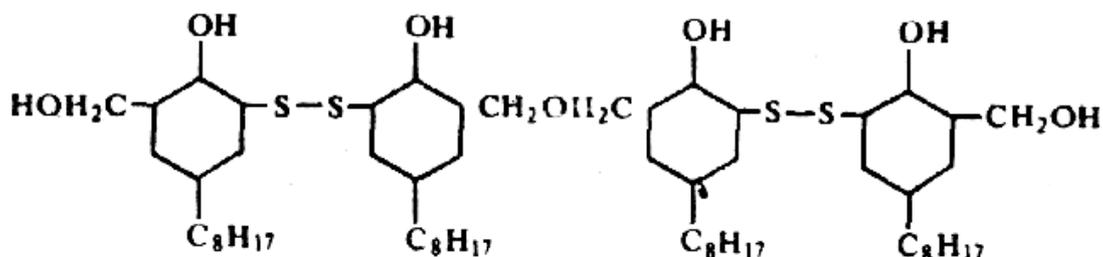
Диспропорционированная канифоль, полученная в результате реакции, содержит не более 5 % смоляных кислот с сопряженными связями, кислотное число не менее 158, температура размягчения не ниже 65 °С. Она используется в производстве дивинилстирольных каучуков (для приготовления канифольного эмульгатора), идет на изготовление резинатов, эфиров и других производных лучшего качества, чем аналогичные производные неизменной, исходной канифоли.

**Производство канифольно-малеиновых и канифольно-фумаровых продуктов.** Модификация сосновой живичной канифоли осуществляется в этерификаторах, снабженных мешалкой. Модифицирующий реагент (малеиновый ангидрид) загружается при 140...150 °С,

фумаровая кислота при 180 °С (4...5 % от массы канифоли). Реакция проходит при 180...195 °С. Готовый продукт охлаждается в охладителе и разливается через коллектор в картонные барабаны вместимостью 100 л. Модифицированная канифоль имеет высокие качественные показатели: кислотное число 170...180, температуру размягчения 60...70 °С, не склонна к кристаллизации.

В виде отходов производства при модифицировании образуются канифольные масла, используемые в геологоразведке при глубинном бурении. Парогазовые выбросы через конденсатор-холодильник и водную ловушку сбрасываются в атмосферу.

Большое значение имеет модификация экстракционной канифоли. Процесс при этом совмещается с осветлением канифоли химическим реагентом. В качестве осветлителя в отечественной лесохимической промышленности используется октофор-S<sub>10</sub>, представляющий собой алкилфенол-дисульфурформальдегидную смолу такого состава:



По технологической схеме (рис. 21), принятой в промышленности, жидкую экстракционную канифоль из промежуточной емкости погружным насосом или раздробленную курковую канифоль через люк загружают в этерификатор. При 150 °С включается мешалка и ведется загрузка малеинового ангидрида (4 % от массы канифоли). Затем температура реакционной массы доводится до 220 °С и загружается октофор-S<sub>10</sub> из расчета 0,15–0,2 % от массы канифоли. В период подъема температуры происходит реакция присоединения малеинового ангидрида к смоляным кислотам.

После загрузки октофора через слой расплавленной канифоли барботируется острый пар для отгона легких канифольных масел, а температура смеси постепенно повышается до 260 ± 5 °С и выдерживается в течение часа.

Готовая модифицированная канифоль, охлажденная в теплообменнике до 150...170 °С, разливается в картонные барабаны. Охлаждение модифицированной канифоли в теплообменнике осуществляется 60%-ным водным раствором глицерина. Пары глицерина конденсируются в конденсаторе-холодильнике и вновь в виде конденсата поступают в теплообменник.

Модифицированная сосновая экстракционная канифоль ЭМО по сравнению с исходной имеет более светлый цвет (на 4–5 марок по стек-

лянной шкале эталона цветности), кислотное число не менее 155 и температуру размягчения не ниже 56 °С.

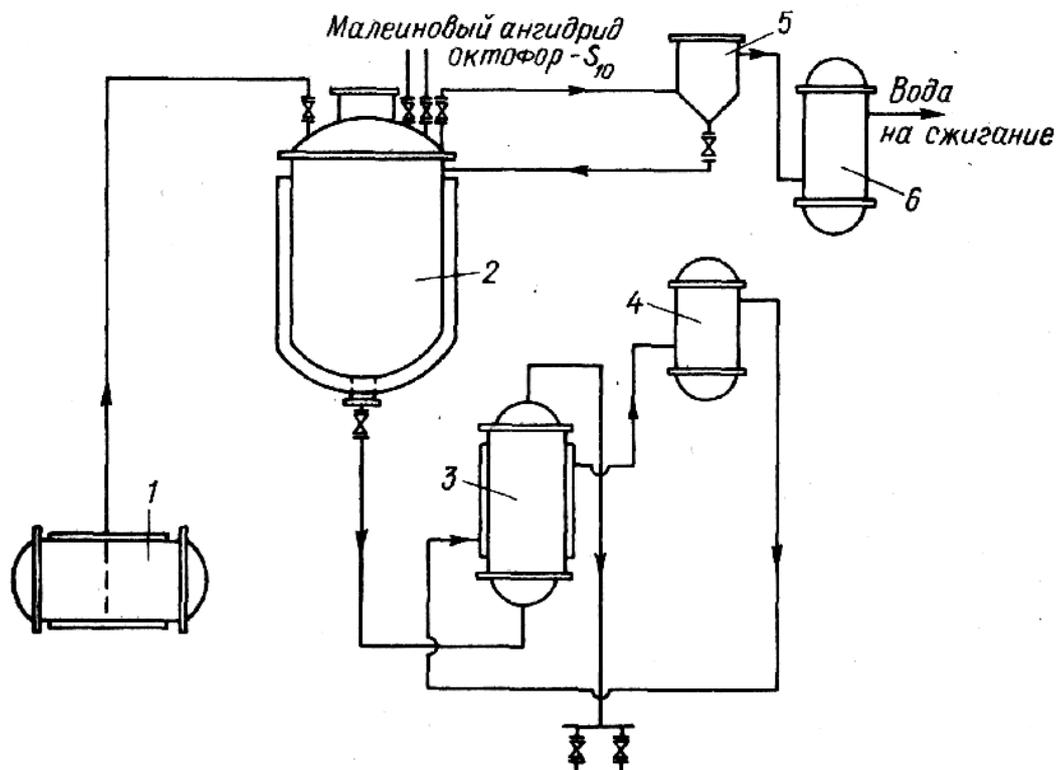


Рис.21. Технологическая схема производства модифицированной канифоли:  
1 — емкость для канифоли; 2 — этерификатор; 3 — теплообменник-охла-  
дитель; 4 — теплообменник; 5 — сепаратор; 6 — конденсатор-холодиль-  
ник

Модифицированная канифоль используется для приготовления клеевых композиций при проклейке высших сортов писчей бумаги, ее производные — в лакокрасочной, полиграфической и текстильной промышленности.

Модификация экстракционной канифоли малеиновым ангидридом совместно с формалином позволяет получать аддукт с температурой размягчения до 80 °С, который широко используется в резиновой промышленности. При дозировке формалина наблюдается вспенивание реакционной массы, слив его поэтому ведется медленно, а на линии парогазовой смеси перед конденсатором-холодильником устанавливается сепаратор.

**Производство резинатов.** Резинатами принято называть соли смоляных кислот. При взаимодействии канифоли и едкого натра получается резинат натрия  $C_{19}H_{29}COONa$ , который в органических растворителях образует коллоидные растворы, хорошо растворяется в воде, растворяет жиры, размягчает мыла, изготовленные на основе твердых жиров, обладает большой моющей способностью.

Свойства резинатов натрия и калия как эмульгаторов применяются в промышленности синтетического каучука при проведении реакции полимеризации мономеров в эмульсионной среде. С целью улучшения качественной характеристики эмульгатора резинат натрия или калия готовят из диспропорционированной канифоли. На основе канифоли и ее производных промышленностью вырабатываются резинаты марганца, свинца, кобальта, кальция, цинка.

Резинат кальция известен под названием отвержденной канифоли с массовой долей металла 2,6...2,7 % и является одним из первых синтетических продуктов, полученных из канифоли. В настоящее время наибольший интерес представляют резинаты из модифицированной канифоли и в первую очередь полимеризованной. Процесс солеобразования из полимеризованной канифоли протекает без кристаллизации реакционной массы, а полученные резинаты имеют повышенное качество. Полимеризованная канифоль поглощает большую массу металла, чем обычная. Так, при взаимодействии плавленной полимеризованной канифоли с гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  массовая доля кальция в резинате достигает 4 % и температура размягчения его на 20...40 °С выше. Резинат кальция применяется в производстве полировочных масел, типографских красок, в качестве связующего для стержней в литейном деле.

С целью получения резината цинка в расплавленную полимеризованную канифоль при 150 °С и интенсивном перемешивании вводится уксусно-кислый цинк температура реакционной смеси повышается до  $265 \pm 5$  °С, и под разрежением отгоняют уксусную кислоту и канифольные масла. Сливают резинат при подаче в реактор инертного газа. Массовая доля цинка в резинате достигает 9 %, а температура размягчения 150...155 °С, вязкость в растворе толуола 35...50 Па·с.

Резинат цинка используется при приготовлении полиграфических красок для глубокой печати. Печатно-технические свойства красок на резинате цинка значительно выше, чем у красок, изготовленных на «Копалле-44». Кроме того, «Копалл-44» растворяется только в ароматических углеводородах и применяется в толуольных красках, вредных для здоровья. Резинат цинка растворяется в уайт-спирите и бензине, поэтому использование его значительно улучшает условия труда на заводах, изготавливающих краски, и в типографиях. Резинаты марганца, свинца и кобальта применяются в основном в качестве сиккативов, ускоряющих высыхание растительных масел.

**Производство термопластичных клеев.** Технологическая схема производства термопластичного клея ТК-2П, представляющего собой композицию сополимера этилена с винилацетатом, эфира канифоли, парафина и целевых добавок (стабилизаторов), представлена на рис. 22. Расплавленная смесь глицеринового эфира канифоли с парафином дозируется из мерной емкости в смеситель, снабженный мощной винтовой мешалкой, в ко-

торый затем загружается сополимер этилена с винилацетатом, тиолкофен или фенозан, %:

Глицериновый эфир канифоли.....	30,5
Парафин.....	20,3
Сополимер этилена с винилацетатом.....	49,0
Тиолкофен МБП или фенозан.....	0,2

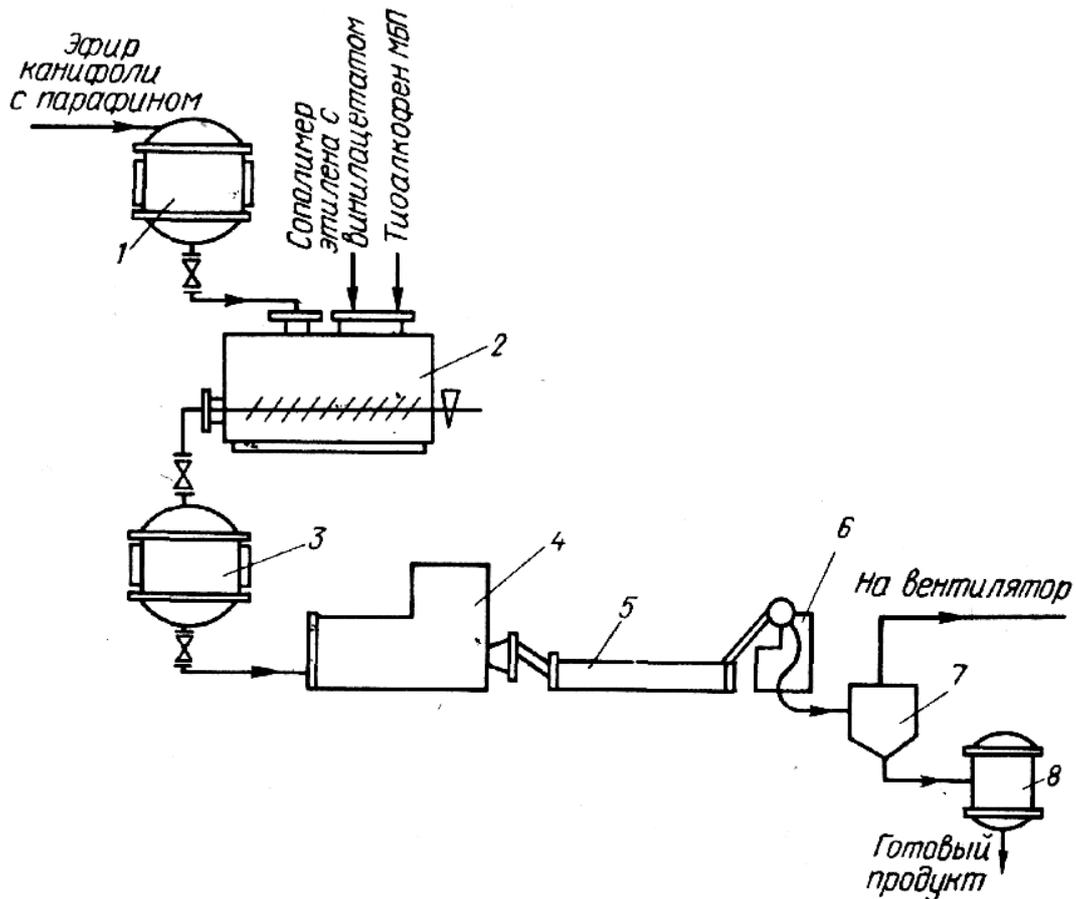


Рис. 22. Технологическая схема производства термоклей:  
 1 — мерная емкость; 2 — смеситель; 3 — промежуточный сборник; 4 — дисковый экструдер; 5 — охлаждающая ванна; 6 — гранулятор; 7 — циклон; 8 — бункер

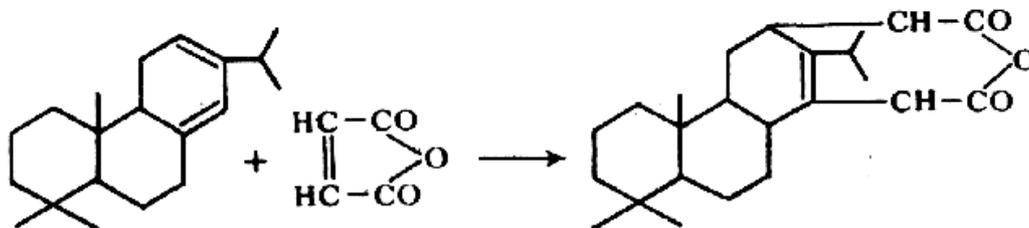
При температуре 70...90 °С смесь тщательно перемешивается и самоотеклом через промежуточный сборник поступает на дисковый экструдер. Жгуты термоклей из фильер экструдера выдавливаются в охлаждающую ванну и охлаждаются в потоке воды.

Охлажденные жгуты поступают на приемное устройство гранулятора и с помощью «тянущего» вала подаются к режущей фрезе. Измельченный в виде гранул термоклей с помощью вентилятора (газодувки) транспортируется в циклон и через бункер — в крафт-мешки с полиэтиленовым вкладышем или картонные коробки вместимостью 20 кг.

Термоклей ТК-2П имеет светло-коричневую окраску, температуру размягчения 65...75 °С; вязкость в растворах 40...60 Па·с и обладает разрушающим усилием не менее 20 Н. Используется в полиграфической промышленности для склеивания книжно-журнальной продукции.

В композициях термопластичных клеев используется от 11 до 60 % глицеринового эфира живичной или экстракционной модифицированной канифоли. Технологии производства различных термоклеев отличаются лишь по условиям охлаждения и гранулирования готового продукта.

**Производство укрепленного клея и клея-пасты.** По одной из распространенной схем, модификация смоляных кислот осуществляется непосредственно в терпентине при 80...90 °С. Условия проведения реакции исключают возможность изомеризации смоляных кислот и позволяют почти полностью сохранить содержащуюся в живице левопимаровую кислоту. В результате реакции левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом образуется малеопимаровая кислота. Расход малеинового ангидрида составляет 12...21 % от суммы смоляных кислот в терпентине. Процесс модификации левопимаровой кислоты экзотермичен, во время реакции температура реакционной массы повышается до 100...110 °С. По окончании реакции реакционная масса нейтрализуется 37%-ным раствором едкого натра. При дозировке щелочи масса сначала густеет, а далее разжижается с интенсивным выделением тепла и пенообразованием. Схема реакции выглядит следующим образом:



Реакция нейтрализации считается законченной, когда прореагирует в аддукте не менее 90 % карбоксильных групп. После нейтрализации острым водяным паром через барботер от реакционной массы отгоняется скипидар, а полученную клей-пасту разбавляют водой до 70%-ной концентрации и сливают в 200-литровые железные бочки.

Укрепленный клей – пастообразная масса с массовой долей сухих веществ 68...72 %; имеет массовую долю свободных смоляных кислот в пересчете на сухое вещество 7...16 %, малеопимаровой кислоты содержит не ниже 10 %, летучих веществ – 1,5...2 %, полностью растворяется в воде.

Технологический процесс производства клея-пасты на основе экстракционной модифицированной осветленной канифоли заключается в нейтрализации смоляных кислот канифоли ЭМО 30%-ным раствором едкого натра при 70...80 °С и интенсивном перемешивании. Расход гидроксида натрия составляет 12 % от загруженной канифоли. Процесс нейтрализации считается законченным, когда в пробе при ее разбавлении холод-

ной водой не наблюдается выпадения смоляных кислот. Массовая доля сухих веществ в клее-пасте 70 %, малеопимаровой кислоты 10 %, свободных смоляных кислот до 18 %, растворимость в воде полная.

Укрепленный клей-паста на основе экстракционной модифицированной неосветленной канифоли используется в целлюлозно-бумажной промышленности для гидрофобизации бумаги.

**Производство антивибрационной смазки.** Технологическая схема производства представлена на рис. 23 включает приготовление смеси твердых компонентов, ее термообработку и розлив полученного продукта в тару.

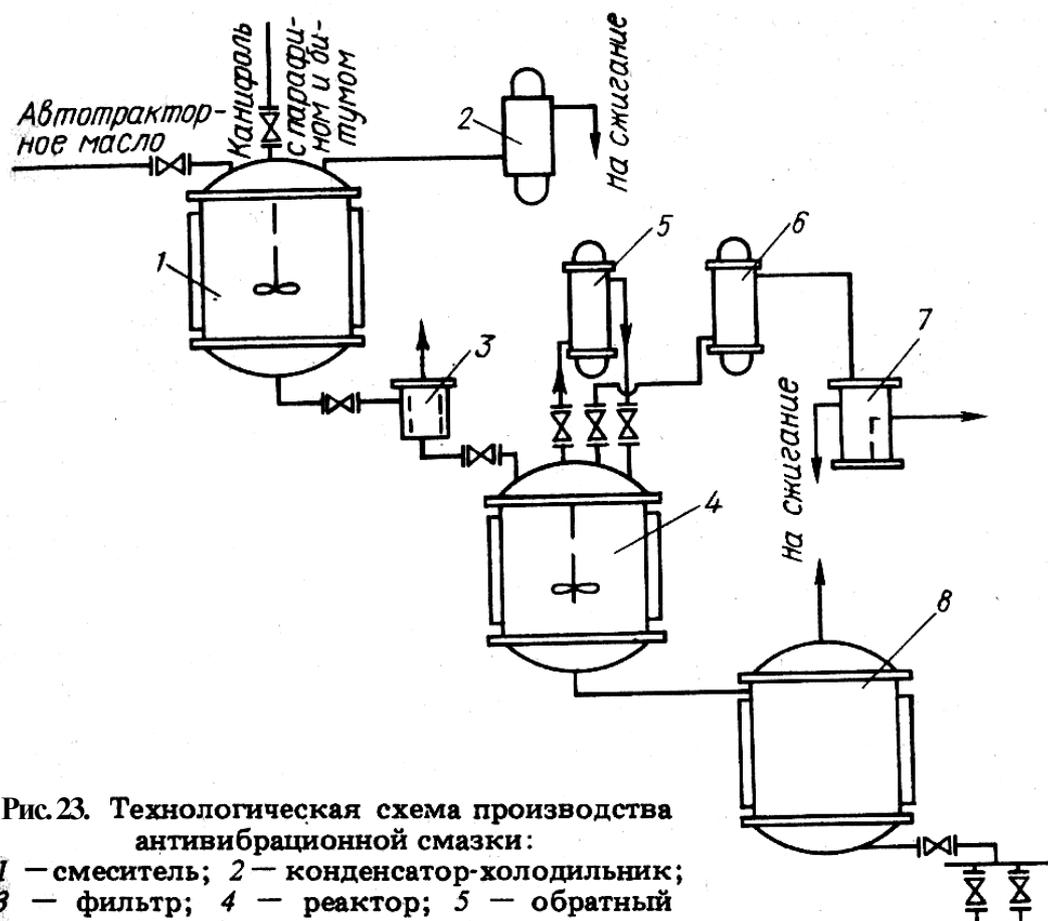


Рис. 23. Технологическая схема производства антивибрационной смазки:  
 1 — смеситель; 2 — конденсатор-холодильник;  
 3 — фильтр; 4 — реактор; 5 — обратный конденсатор; 6 — конденсатор-холодильник;  
 7 — флорентина; 8 — охладитель

В промышленности в смеситель, снабженный мешалкой и паровой рубашкой для обогрева, загружается порция автотракторного масла и нагревается до 100...105 °С для удаления влаги. Затем в нагретое масло сливают предварительно расплавленную канифоль, битум и парафин. Перемешивая, смесь нагревают до температуры 140 °С. Полученную однородную массу сливают через фильтр в реактор, обогреваемый парами высококипящего органического теплоносителя. Температуру массы в реакторе доводят до 270 °С, после чего прекращают нагревание, массу охлаждают до 250 °С и сливают в охладитель.

При термообработке реакционной массы пары воды и легких масел отбираются через конденсатор-холодильник во флорентину, при охлаждении через обратный конденсатор канифольные масла вновь возвращаются в реактор.

В охладителе реакционная масса охлаждается до 80...90 °С, после чего заливается в 200-литровые железные бочки.

Канифольная антивибрационная смазка применяется для смазывания поверхности бурильных труб с целью снижения трения и гашения вибрации, в качестве промывочной жидкости водных, глинистых и безглинистых растворов, обработанных угольно-щелочным реагентом.

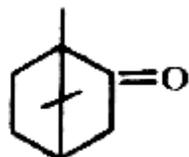
**Другие продукты на основе канифоли.** Композиция, состоящая из канифоли экстракционной осветленной (ЭО) и жирных кислот (из светлых растительных масел, синтетических жирных кислот  $C_{10}$ – $C_{16}$  или талловых жирных кислот) (в соотношении 1:1) представляет собой мазеобразную или жидкую массу светло-коричневого цвета с температурой застывания не более 30 °С и кислотным числом не менее 150 мг КОН/г. Композиция используется в мыловаренной промышленности.

Окислением кедровой экстракционной канифоли с последующим омылением ее едким натром получают смолу нейтрализованную воздухововлекающую (СНВ), предназначенную для использования в изготовлении сборного железобетона и керамзитобетонных смесей. Смола является высокоэффективной микропоризующей добавкой и обеспечивает получение плотных нерасслаивающихся керамзитобетонных смесей.

#### 2.3.4. Переработка терпенов

Из терпеновых углеводородов (скипидара) получают следующие продукты: камфару, терпенгидрат, терпинеол, окситерпеновую смолу лаки, краски и другие вещества.

**Камфара.** Это бициклический кетон терпенового ряда, состав  $C_{10}H_{16}O$ . В чистом виде – полупрозрачное кристаллическое вещество с характерным запахом. Температура плавления ее 178,8 °С, плотность 995 кг/м<sup>3</sup>; хорошо возгоняется при обычной температуре. Структурная формула камфары:



Натуральная камфара, полученная из древесины и листьев камфарного лавра, оптически деятельна, тогда как синтетическая камфара, получаемая из скипидара, оптически не деятельна, так как состоит из равных количеств правовращающегося и левовращающегося изомеров, т.е. является рацемической.

Камфара хорошо растворяется в различных органических растворителях и не растворяется в воде. В природе камфара встречается в шалфейном, розмариновом и других эфирных маслах. Однако практически единственным источником ее получения является камфарный лавр, произрастающий в Японии и в Китае. Отгоняют камфару из измельченной древесины, листьев и корней камфарного лавра перегретым острым паром.

Камфара растворяет нитроцеллюлозу и образует твердый раствор, обладающий термопластичными свойствами. Этот пластик получил название целлулоида.

Камфару используют в медицине. Она является хорошим флегматизатором и применяется в производстве бездымных порохов.

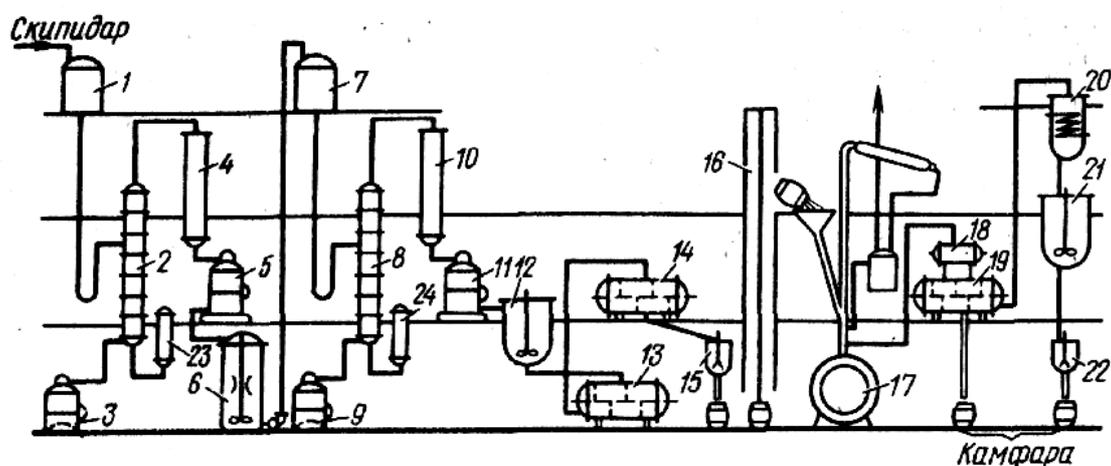


Рис. 24. Схема производства синтетической камфары:

1 — емкость для скипидара; 2, 8 — ректификационная колонна; 3, 9 — сборник кубовых остатков; 4, 10 — конденсатор-холодильник; 5 — сборник пинена; 6 — изомеризатор; 7 — емкость для изомеризата; 11 — сборник камфена; 12 — этерификатор; 13 — омылятор; 14 — емкость для изоборнеола; 15, 22 — центрифуга; 16 — лифт; 17 — дегидратор; 18 — сублиматор; 19 — приемник камфары; 20 — испаритель; 21 — кристаллизатор; 23, 24 — подогреватель

Синтетическую камфару получают изомеризационным способом. Технологическая схема производства синтетической камфары из скипидара (рис. 24) по изомеризационному способу включает выделение и изомеризацию пиненовой фракции, извлечение камфена из изомеризата, этерификацию камфена, омыление изоборнилформиата, дегидрирование изоборнеола, перекристаллизацию технической камфары и вспомогательные процессы (очистку толуола, регенерацию этилового спирта и муравьиной кислоты из водных растворов формиата натрия, приготовление катализаторов).

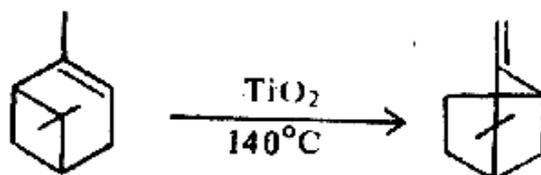
Скипидар ректифицируют в непрерывнодействующей тарельчатой колонне колпачкового типа при пониженном давлении. Полученная пиненовая фракция представляет собой бесцветную прозрачную жидкость плотностью при температуре 20° С 858...861 кг/м<sup>3</sup>.

Состав пиненовой фракции и кубового остатка при ректификации скипидара приведен ниже, %:

	Пиненовая фракция	Кубовой остаток
$\alpha$ -пинен	88 ... 90	2 ... 4
$\beta$ -пинен	6 ... 8	3 ... 6
$\Delta_3$ -карен	5 ... 4	40 ... 50
Дипентен	—	15 ... 20
Прочие терпены	—	25 ... 40

Кубовой остаток перегоняют и получают обеспиленный скипидар – прозрачную жидкость плотностью 860...870 кг/м<sup>3</sup>, который является товарным продуктом, широко используемым в качестве растворителя при синтезе окситерпеновой смолы и других продуктов. Остаток от перегонки (полимеры) – темная, малоподвижная жидкость, применяемая для приготовления грубых отдушек, антисептика, понизителя вязкости, флотомасла.

Пиненовая фракция может быть выведена из процесса и использована в качестве товарного продукта (технического пинена). В процессе синтеза камфары пиненовая фракция на следующей стадии при 135...140 °С в присутствии титанового катализатора претерпевает необратимые превращения, изомеризуясь в камфен:

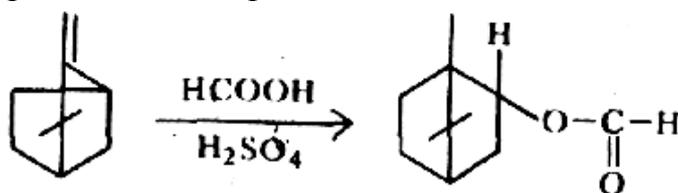


Ход реакция изомеризации контролируется определением изменения угла вращения плоскости поляризации. В начале реакции угол возрастает, в конце – уменьшается. Момент, когда угол вращения плоскости поляризации становится вдвое меньше угла вращения исходной пиненовой фракции, считается концом реакции.

Содержание камфена в изомеризате составляет 65...75 %. Изомеризат охлаждают и отфильтровывают от катализатора. Титановый катализатор используют многократно.

На третьей стадии изомеризат ректифицируют в тарельчатой колонне колпачкового типа при пониженном давлении. Полученный технический камфен – полупрозрачное кристаллическое вещество с температурой плавления 42...46 °С, массовым содержанием этерифицирующихся веществ (камфен, трициклен, фенхены) до 90...98 %. Выводится из процесса в виде товарного продукта или используется для синтеза камфары. Кубовой остаток от ректификации изомеризата, содержащий в основном дипентен и терпинолен, используется в качестве сырья при синтезе окситерпеновой смолы.

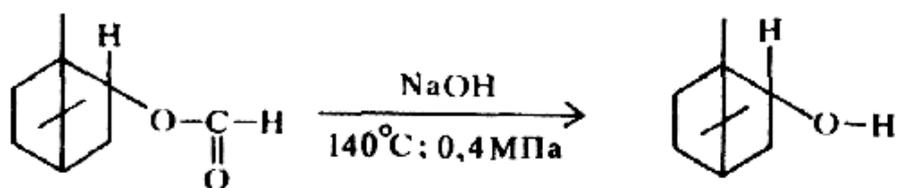
На четвертой стадии синтеза камфары технический камфен подвергается этерификации муравьиной кислотой в реакторах при перемешивании и охлаждении реакционной массы до температуры 14...18 °С в присутствии катализатора (94%-ной серной кислоты).



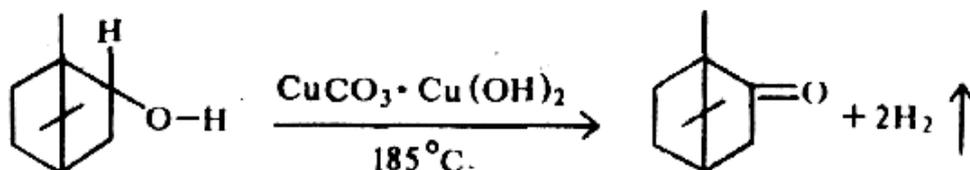
Полученный эфир отстаивают от избыточной кислоты, промывают и нейтрализуют. Содержание основного вещества в эфире достигает 92...94 %. На некоторых заводах эфир для очистки от непрореагировавшего камфена и окисленных продуктов подвергают ректификации и вакуум-дистилляции.

На пятой стадии производства синтетической камфары производят омыление эфира 18...20%-ным водным раствором едкого натра при температуре 140 °С и давлении 0,4 МПа. В результате реакции омыления эфира образуется изоборнеол и водный раствор натриевой соли муравьиной кислоты. Водный раствор формиата натрия через нутч-фильтр перекачивается на регенерацию муравьиной кислоты, а изоборнеол промывается водой и подается на вертикальную подвесную центрифугу.

Технический изоборнеол – это кристаллическое вещество серого или светло-коричневого цвета, с температурой плавления 200...205 °С. Доля основного вещества в техническом изоборнеоле 92...96 %. Реакция омыления описывается уравнением:



На шестой стадии процесса изоборнеол подвергается дегидрированию:

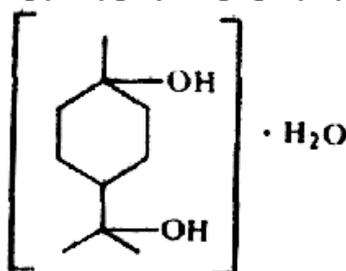


Реакция дегидрирования изоборнеола осуществляется в растворе толуола при температуре 185 °С в аппаратах с мешалками. В качестве катализатора используют карбонат меди, вводимый в плав изоборнеола с растворителем равномерно, порциями по 2...3 кг до конца реакции. Контроль хода реакции ведется по интенсивности выделения водорода. Реакция считается законченной, когда в реакционной массе останется не более 4 % не-

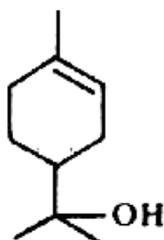
прореагировавшего изоборнеола. По окончании реакции дегидрогенизации из аппарата отгоняют растворитель, а камфару перегоняют острым перегретым паром в конденсатор, где она сублимируется на охлажденной поверхности барабана конденсатора и снимается ножевым скребком в приемник.

С целью получения высококачественного продукта камфару перекристаллизовывают из этилового спирта. Упаренный спиртовой раствор охлаждают, и выкристаллизовавшуюся камфару направляют в закрытые горизонтальные центрифуги. При использовании в медицинских целях техническую камфару вторично перекристаллизовывают из этилового спирта. Такая камфара отличается от технической высокой степенью очистки и выпускается под названием рацемической.

**Терпингидрат и терпинеол.** Терпингидрат – это кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 115...116 °С, легко разлагающееся при нагревании. Он является одним из наиболее известных продуктов переработки скипидара. Терпингидрат применяют в медицине при лечении заболеваний дыхательных путей и синтезе технического терпинеола, он имеет следующую структурную формулу:



Терпинеол – это одноатомный, моноциклический спирт терпенового ряда. Синтетический терпинеол, полученный на основе терпингидрата состоит из альфа-, бета-, гамма-терпинеолов и представляет собой маслянистую жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях и слабо в воде. Терпинеол широко применяется в парфюмерной промышленности, полиграфии для улучшения растворимости твердых смол при изготовлении красок и в цветной металлургии для флотации руд.



Процесс промышленного синтеза терпингидрата основан на гидратации альфа-пинена. В реактор с мешалкой загружают 1,5...2 массовые части 60...65%-ной серной кислоты, охлаждают до 15 °С, а затем в течение 3...6 ч при перемешивании загружают одну массовую часть альфа-пинена. Температура реакционной смеси в момент реакции не должна превышать 5 °С.

По окончании реакции реакцию смесь (кислотностью 45 %) отстаивают, верхний маслянистый слой (непрореагировавший альфа-пинен) удаляют, а нижний сливают в воду, доводя концентрацию раствора по серной кислоте до 25 %. Через 24...48 ч терпингидрат выкристаллизовывается, его отделяют от кислоты, нейтрализуют 10%-ным раствором каустической соды и направляют в центрифугу.

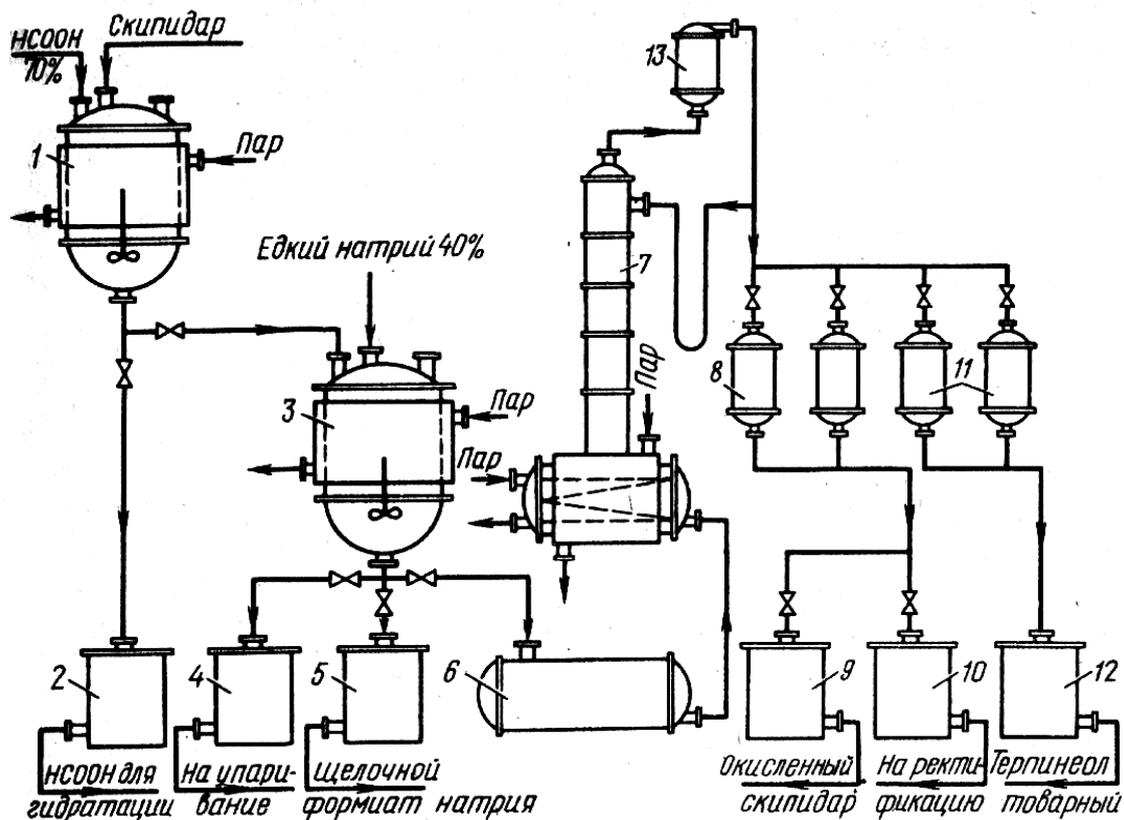


Рис. 25. Схема производства терпинеола:

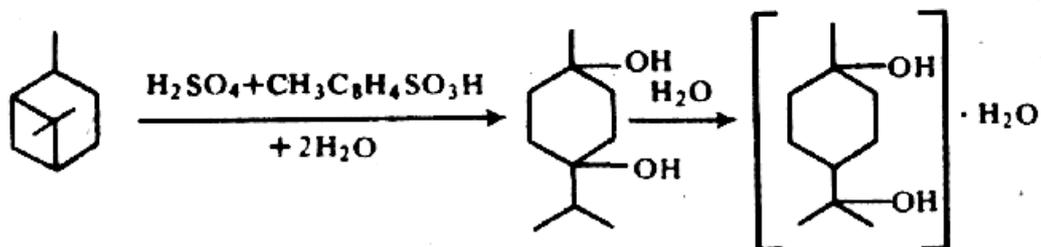
1 — этерификатор; 2 — сборник кислого слоя; 3 — нейтрализатор; 4 — сборник водного формиата натрия; 5 — сборник щелочной формиата натрия; 6 — сборник терпинеола-сырца; 7 — ректификационная установка; 8, 11 — флорентины; 9 — сборник углеводородов; 10 — сборник промежуточной фракции; 12 — сборник терпинеола; 13 — конденсатор-холодильник

В процессе терпинеола терпингидрат образуется как промежуточный продукт, который получается гидратацией альфа-пинена смесью серной кислоты с толуолсульфокислотой. В данном случае одну часть альфа-пинена обрабатывают двумя частями раствора серной кислоты и толуолсульфокислоты при температуре окружающей среды.

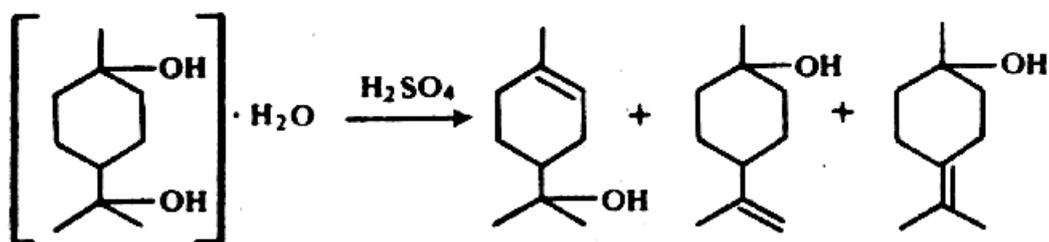
При получении терпинеола (рис. 25) в реактор загружают подщелоченный терпингидрат и воду в объемном соотношении 1 : 0,7. Реакционную смесь нагревают и отгоняют легкие фракции скипидара (окисленный скипидар). Отгонку скипидара ведут до тех пор, пока плотность скипидара

в пробе не достигнет  $900 \text{ кг/м}^3$ , после чего полностью отбирают щелочную фракцию. Оставшуюся реакционную смесь подкисляют до содержания серной кислоты в массе  $0,3...0,35 \%$ .

Реакция гидратации альфа-пинена протекает по уравнению:



Затем при интенсивном кипении отгоняют с водяным паром образовавшийся терпинеол-сырец:



Выход терпингидрата при этом на  $10...15 \%$  выше, чем при гидратации альфа-пинена серной кислотой на холоде.

Водную фракцию через флорентину возвращают в реактор, а терпинеол-сырец собирают в емкость. Уровень реакционной смеси в реакторе поддерживают постоянным за счет добавления свежей подкисленной воды. Затем терпинеол-сырец нейтрализуют  $15...20\%$ -ным раствором едкого натра и ректифицируют при пониженном давлении в периодически действующих колоннах колпачкового или насадочного типа. В зависимости от температуры разгонки получают три фракции: спиртовую, терпинеол «Прима» и терпинеол «Экстра». Окисленный скипидар осветляют перегонкой и используют в качестве растворителя. Ректификацией подщелоченного терпинеола-сырца получают флотомасло. Кубовые остатки от перегонки окисленного скипидара, ректификации терпинеола и подщелоченного сырца используют для приготовления грубых отдушек и антисептиков.

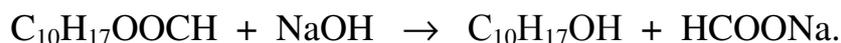
В промышленности также применяется способ гидратации альфа-пинена в среде разбавленной муравьиной кислоты. В основу способа заложена способность альфа-пинена в среде разбавленной муравьиной кислоты присоединять воду с образованием одноатомных спиртов:



Наряду с образованием спиртов образуются эфиры:



В дальнейшем эфиры омыляются до спиртов:



То есть технологический процесс получения терпинеола состоит из гидратации альфа-пинена, нейтрализации свободной кислоты и омыления эфиров, ректификации терпинеола.

Гидратация альфа-пинена производится в реакторе, снабженном мешалкой, при соотношении 1,5 части альфа-пинена и 2 частей 70%-ной муравьиной кислоты. При гидратации температуру реакционной смеси поддерживают около 65 °С с помощью подачи горячей воды в рубашку реактора. При достижении плотности верхнего «масляного» слоя в реакторе 890...900 кг/м<sup>3</sup> реакция считается законченной. Затем реакционную смесь отстаивают, нижний, кислый слой сливают в сборник и используют для последующей гидратации. «Масляный» слой нейтрализуют едким натром в нейтрализаторе. Окончание реакции нейтрализации определяют универсальной индикаторной бумажкой. При рН среды 7 содержимое нейтрализатора отстаивают, водный раствор формиата натрия сливают в сборник, омыляют эфиры 40%-ным едким натром при температуре кипения смеси в нейтрализаторе. После этого смесь вновь отстаивают, щелочной раствор формиата натрия сливают в сборник и используют для нейтрализации свободной кислоты в «масляном» слое.

Верхний слой – терпинеол-сырец – из нейтрализатора сливают в приемник и направляют на ректификацию в куб периодически действующей насадочной или колпачковой колонны. Ректификацию осуществляют при пониженном давлении в щелочной среде. Углеводородную и промежуточную фракцию отбирают при 110...145 °С, терпинеол – при 145...160 °С. Углеводородную фракцию используют, как и окисленный скипидар, в качестве растворителя. Промежуточную фракцию повторно ректифицируют. Кубовой остаток от ректификации используют в качестве пластифицирующей добавки при изготовлении различного рода эмульсолов для глубинного бурения. Терпинеол, полученный по этому способу, содержит в основном альфа-терпинеол, который легко выкристаллизовывается на холоде.

На практике во многих случаях используют не альфа-пинен, а скипидар. В производстве терпингидрата и терпинеола наиболее целесообразно применять очищенный сульфатный скипидар, так как незначительное содержание в нем сернистых соединений не снижает выхода и качества готового продукта.

**Окситерпеновая смола, окситерпеновый растворитель, лаки и краски на их основе.** Окситерпеновая смола, окситерпеновый растворитель, лаки и краски на их основе являются продуктами окисления обеспиленного скипидара и кубовых остатков при ректификации скипидара и

камфенового изомеризата – отходов камфарного производства. Состав окситерпеновой смолы и окситерпенового растворителя изучен еще не полностью.

В промышленности процесс получения окситерпеновой смолы и растворителя (рис. 26) состоит из трех последовательных стадий: окисления терпенового сырья кислородом воздуха, промывки оксида водой для удаления образовавшихся кислот и перегонки летучих продуктов с отбором легких фракций окисленного скипидара и окситерпенового растворителя.

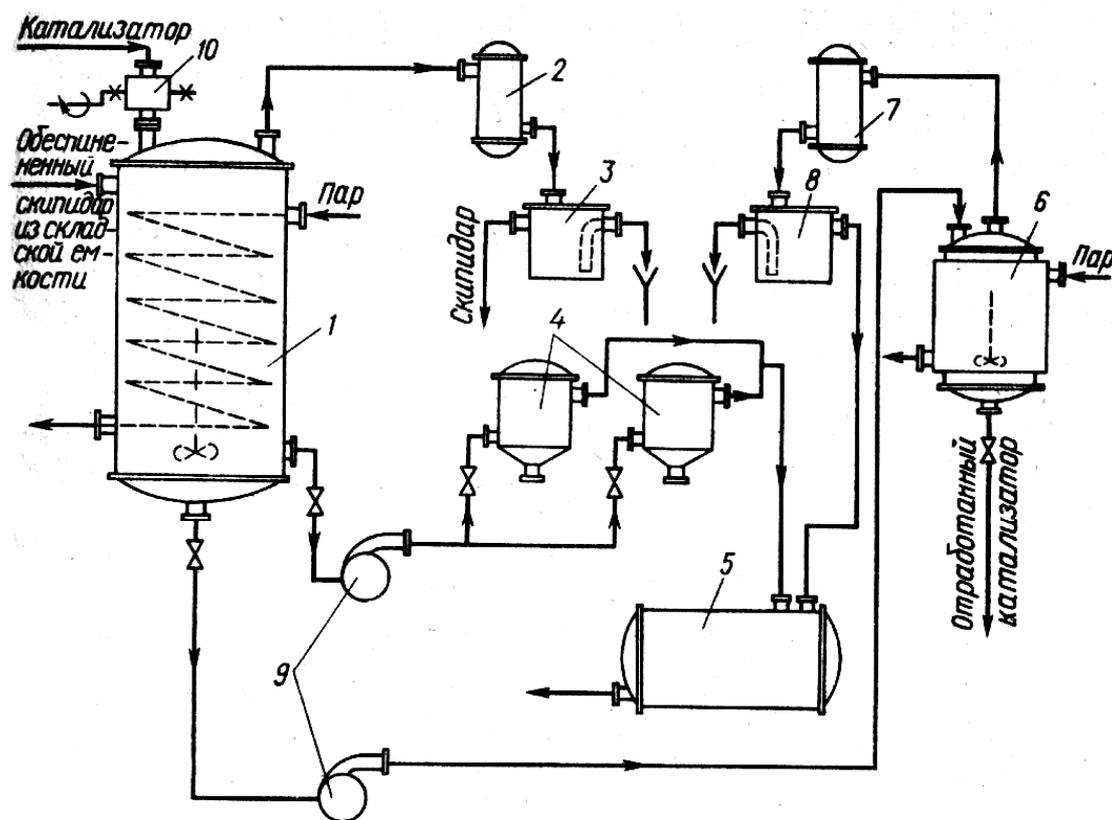


Рис. 26. Схема производства изомеризационного обезпигментированного скипидара:

1 — изомеризатор; 2, 7 — конденсатор-холодильник; 3, 8 — флорентины; 4 — фильтр; 5 — емкость изомеризованного обезпигментированного скипидара; 6 — реактор; 9 — насос; 10 — устройство для загрузки катализатора

Окисление проводят в периодически действующих кубах-окислителях или в полый барботажной колонне. Воду и легкие фракции обезпигментированного скипидара отгоняют при 98...120 °С, затем температуру в изомеризаторе постепенно доводят до 160...180 °С. Реакцию изомеризации считают законченной, когда показатель преломления изомеризата достигает 1,489...1,492. Готовый изомеризат охлаждают и при 60 °С фильтруют через сменные фильтры. При потере катализатором активности его вместе

с остатком изомеризата откачивают в реактор, где от него отгоняют скипидарные продукты, а катализатор вывозят в отвал.

Состав изомеризованного обеспиненного скипидара или другого терпенового сырья непостоянен и характеризуется наличием высококипящих терпенов. Изомеризованный обеспиненный скипидар включает следующие компоненты, %:

<b><math>\alpha</math>-пинен, трициклен</b> . . . . .	0,2 . . . 0,4	<b>Терпинен</b> . . .	10 . . . 14
<b><math>\beta</math>-пинен, <math>\beta</math>-мирцен</b> . . . . .	1,0 . . . 1,5	<b>Терпинолен</b> . . .	18 . . . 20
<b>Камфен</b> . . . . .	2 . . . 4	<b>Прочие терпены</b> . . .	5 . . . 10
<b><math>\alpha</math>-терпинен</b> . . . . .	17 . . . 20	<b>Полимеры</b> . . .	20 . . . 25
<b>Дипентен</b> . . . . .	5 . . . 8		

Схема получения окситерпеновой смолы показана на рис. 27.

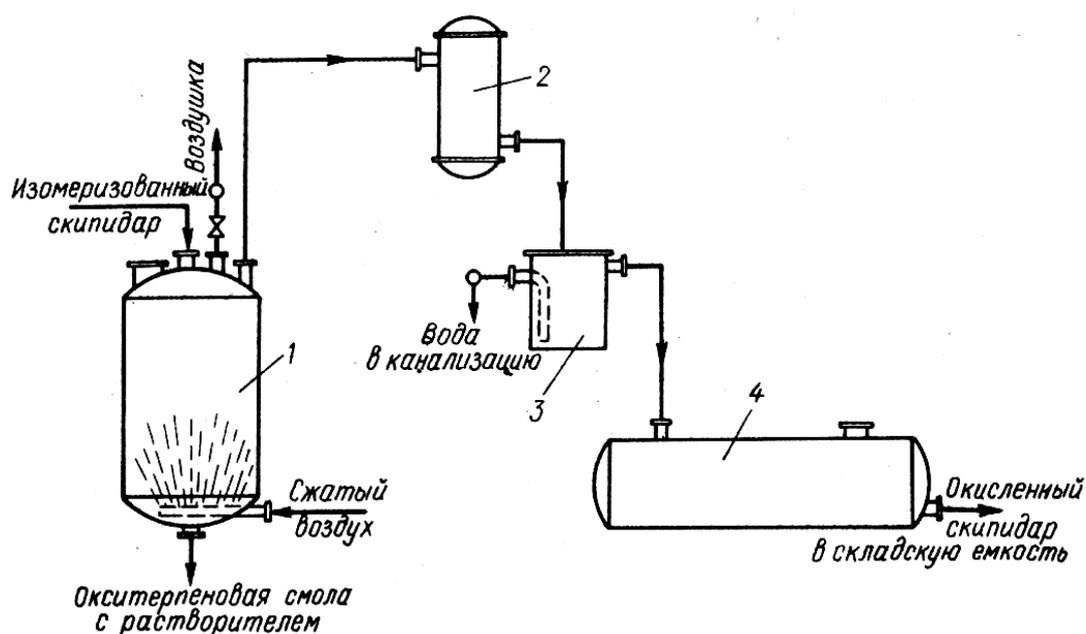


Рис. 27. Схема получения окситерпеновой смолы:  
1 — куб-окислитель; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — флорентина;  
4 — емкость для окисленного скипидара

При окислении изомеризованного обеспиненного скипидара в рубашку куба-окислителя 1 подают конденсат. При температуре 75 °С через редукционный клапан, отрегулированный на давление 0,07 МПа, в барботер куба подают воздух таким образом, чтобы не происходило капельного уноса продукта.

Из куба паровоздушная смесь поступает в конденсат и сконденсировавшийся «легкий» окисленный скипидар через флорентину сливается в приемник. При окислении температуру реакционной смеси в кубе поддерживают в пределах 75...95 °С. Окончание реакции окисления контролируют по плотности и показателю преломления готового продукта, которые

при 20 °С должны быть соответственно равны 1010...1100 кг/м<sup>3</sup> и 1,5010...1,5090.

Полученный продукт содержит 80...85 % окситерпеновой смолы и 15...18 % окситерпенового растворителя. Имеет цвет продукта не темнее 40 мг йода по йодометрической шкале, кислотное число – не более 6 мг КОН/г.

Окситерпеновая смола с растворителем используется в промышленной практике в основном в качестве компонента нитроцеллюлозного лака. Окситерпеновый растворитель является хорошим фунгицидом. Покрытые растворителем деревянные изделия предохраняются от разрушительного действия микроорганизмов.

**Инсектициды.** Полихлорпинен и хлорпинен – продукты хлорирования альфа-пинена через борнилхлорид; они содержат не менее 66 % связанного хлора. Полихлоркамфен – продукт хлорирования камфена, содержащий не менее 67 % связанного хлора. Токсичность хлорпроизводных терпеновых углеводородов зависит от глубины их хлорирования и структуры конечного продукта. Промышленно выпускается 65%-ный концентрат полихлорпинена. На рис. 28 показана схема его получения.

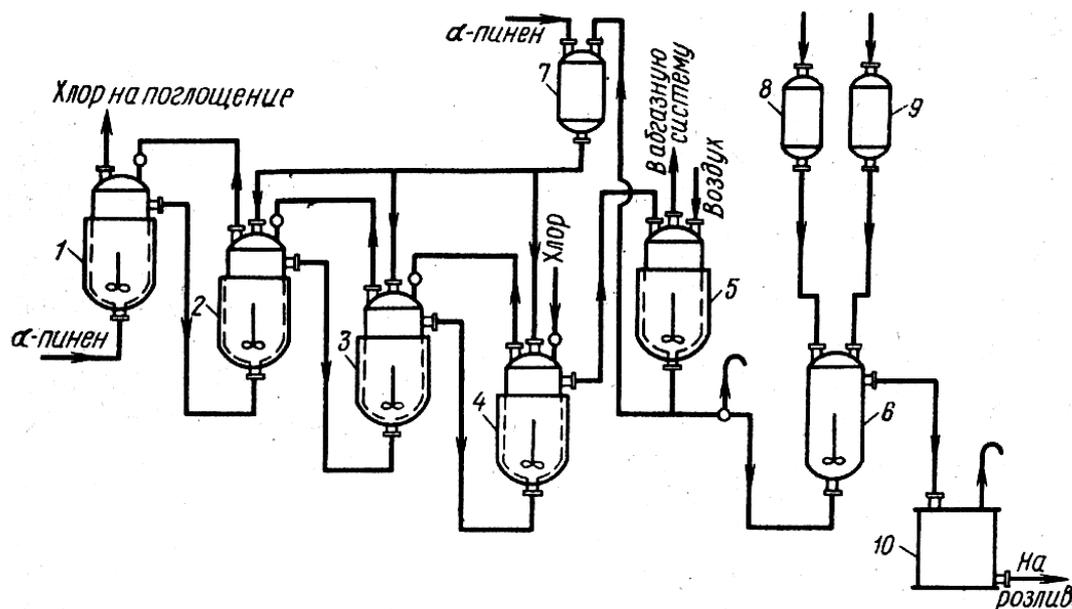


Рис. 28. Схема производства 65 %-ного концентрата полихлорпинена: 1 – гидрохлоратор; 2, 3, 4 – хлоратор; 5 – аппарат для инициатора; 6 – аппарат для отдувки; 7 – сборник веретенного масла; 8 – сборник эмульгатора; 9 – реактор приготовления полихлорпинена; 10 – сборник готового продукта

Процесс осуществляется в четырех каскадно расположенных реакторах. Хлор подают по принципу противотока. В первом реакторе гидрохлорируют альфа-пинен хлористым водородом, в трех последующих хлорируют борнилхлорид при непрерывной подаче инициатора, в качестве

которого используется азобисизобутиронитрил в виде 2%-ного раствора в полихлорпинене и пинене.

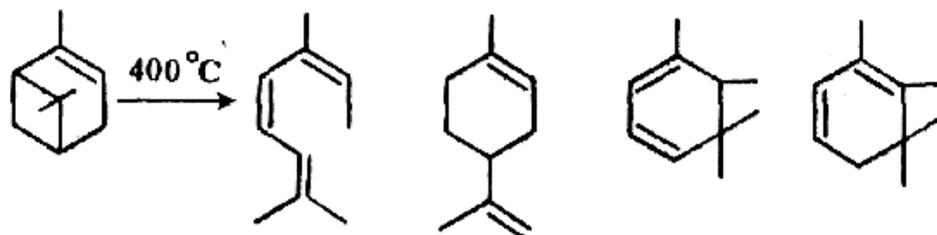
Гидрохлорирование и хлорирование производят барботированием газообразного хлороводорода, содержащего не менее 5 % свободного хлора. Во время реакции в первом реакторе поддерживают температуру 40...50 °С, во втором – 70...75, в последующих 90...95 °С за счет подачи в рубашки реакторов горячей воды.

Хлор и хлороводород, растворенные в полихлорпинене, удаляются продувкой воздухом, который подогревается до температуры 80...90 °С. В специальном аппарате 65%-ный концентрат полихлорпинена готовят путем смешивания его с минеральным маслом и эмульгатором при температуре 65...75 °С.

Производство полихлоркамфена в промышленности аналогично процессу получения полихлорпинена, однако в начальный период на стадии получения дихлорида хлорирование проводят при температуре 50...60 °С хлором, не содержащим хлористого водорода, так как при этом возможно образование борнилхлорида. Хлорпинен получают хлорированием альфа-пинена через стадию дихлорида по технологической схеме получения полихлоркамфена.

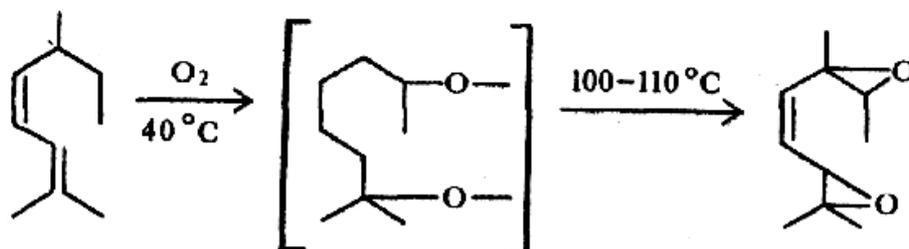
Инсектициды на основе терпеновых углеводородов имеют малую токсичность для насекомых-опылителей, пчел, ос, шмелей, поэтому инсектициды можно использовать в период цветения растений, когда наблюдается массовое появление этих насекомых.

**Душистые, лекарственные вещества и другие продукты.** Производство душистых веществ относится к промышленности тонкого органического синтеза. Сюда также относится производство лекарственных веществ, витаминов, органических реактивов, красителей и других продуктов. В настоящее время синтезирован ряд продуктов на основе альфа-пинена, дельта-3-карена, дипентена, камфена и других терпеновых углеводородов, успешно конкурирующих с продуктами из дорогостоящих цветочных эфирных масел.

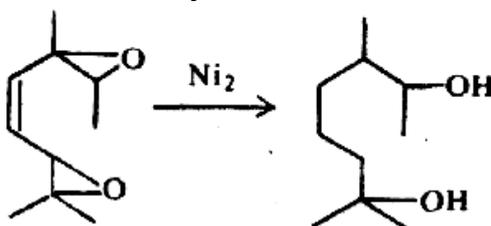


В промышленности широко распространена термическая изомеризация альфа-пинена при температуре 400 °С, в результате которой получают аллооцимен – дешевое сырье для производства спиртов и эфиров с характерным цветочным запахом.

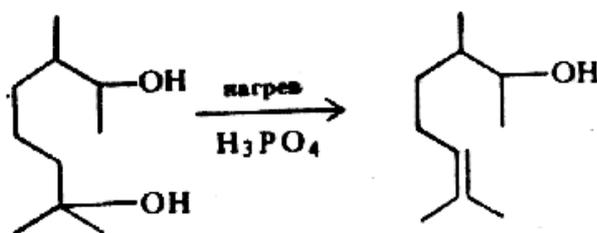
Аллооцимен из смеси выделяют ректификацией. В результате его окисления при температуре 40 °С получают полиперекись, которую при 100...110 °С легко преобразуют в диэпоксид аллооцимена.



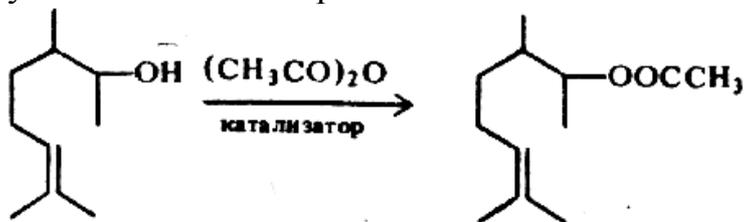
Диэпоксид аллооцимена гидрируют в спиртовом растворе в присутствии катализатора (никеля) и получают диметиллоктандиол:



При температуре 35...40 °С и давлении 4 МПа восстанавливаются эпоксигруппы, а при повышении температуры до 70...75 °С и давлении до 7 МПа – двойная связь. После очистки спирта от примесей отгонкой водяным паром диол при нагреве подвергают дегидратации с ортофосфорной кислотой.

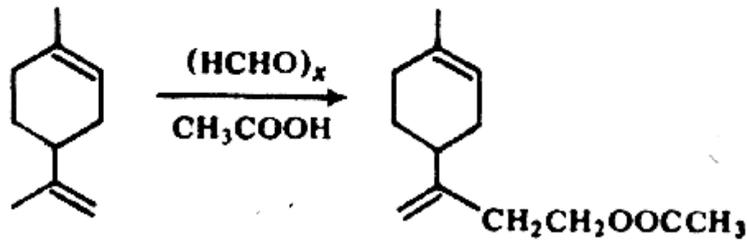


Полученный эленол отгоняется с водяным паром, затем его отделяют от воды и очищают перегонкой при пониженном давлении. Эленилацетат получают при воздействии на эленол уксусного ангидрида при температуре 30 °С в присутствии катализатора.

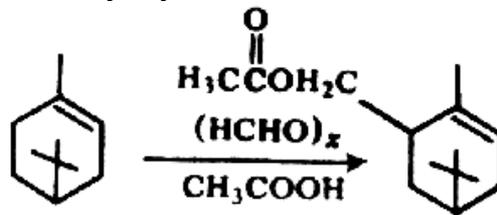


Перегонкой при пониженном давлении эленилацетат очищают. Эленилацетат и эленол используется для составления парфюмерных композиций и отдушки для мыла. Полученный в результате термической изомеризации альфа-пинена дипентен после ректификации применяется для производства душистых веществ.

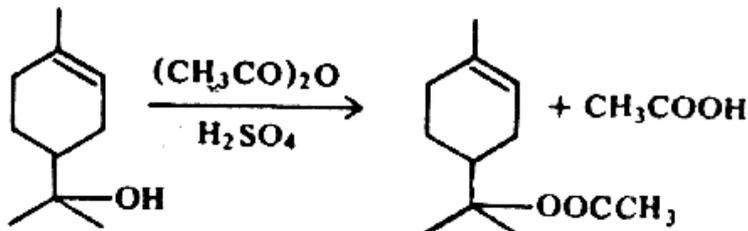
На основе дипентена конденсацией его с формальдегидом в присутствии уксусной кислоты в промышленных условиях получают бергамилат, имеющий приятный запах с лимонным оттенком.



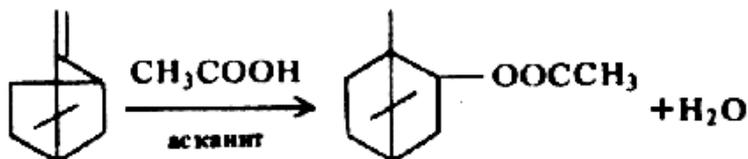
На основе карена получают вальтерилацетат, обладающий травянисто-древесным запахом. Получают его конденсацией карена с параформальдегидом в присутствии уксусной кислоты.



В парфюмерии широко используется терпинеол. На его основе получают терпинилацетат – вещество с запахом бергамота. Реакцию проводят путем взаимодействия терпинеола с уксусным ангидридом в присутствии катализатора (серной кислоты). Терпинилацетат в больших объемах используется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.



В парфюмерной промышленности также применяют пихтосин и изоборнилацетат – продукты, имеющие сильный хвойный запах, полученные при взаимодействии камфена с уксусной кислотой в присутствии катализатора (серной кислоты, асканита или катионообменных смол). Пихтосин и изоборнилацетат используется для приготовления мыльных отдушек.

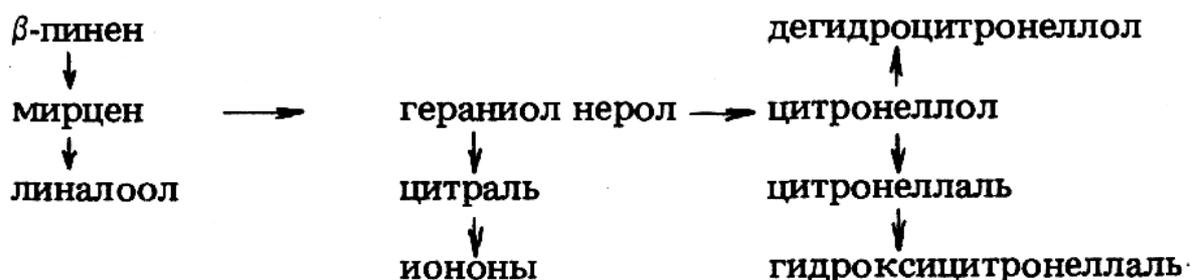


Некоторые соединения камфена с фенолами при последующем их гидрировании и окислении имеют запах сандалового дерева. Так, в качестве стабилизатора душистых веществ в парфюмерии применяют терпенофенолы.

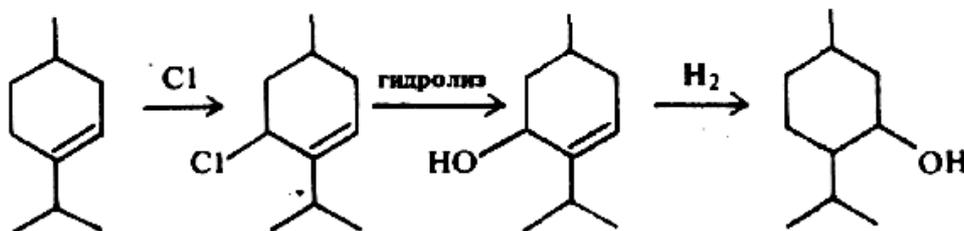
В парфюмерной промышленности наибольшее значение имеет бета-пинен. В основе синтеза душистых веществ из бета-пинена лежит (при его термическом воздействии) реакция изомеризации в мирцен, который в результате гидратации образует линалоол или смесь гераниола и нерола. Дегидрированием линалоола получают цитраль, гидрированием – цитронеллол, из которого легко получают цитронеллаль и гидроксицитронеллаль.

Нерол в чистом виде имеет нежный запах цитрусовых. Запах чистого цитронеллола и тетрагидрогераниола напоминает запах розы, а отдушки на основе цитронеллала – запах ландыша. Для эфиров цитронеллола и гераниола характерен полный, законченный аромат, присущий отдушкам на естественном розовом масле.

Возможность получения практически чистых, свободных друг от друга продуктов, образующихся при синтезе душистых веществ из бета-пинена, дает возможность комбинировать их в композициях отдушек со своеобразным, мягким и нежным запахом, хорошо сочетающимся с запахом других душистых веществ.



При воздействии на альфа-пинен различными кислотами образуется смесь ментадиенов (лимонены, терпинолен и т.д.). Подвергая эту смесь последовательно диспропорционированию и частичному гидрированию в присутствии формиата никеля, получают н-ментен-3. Из н-ментена-3 и н-ментана можно синтезировать ментол по схеме:



Ментол находит широкое применение в косметической, пищевой и фармацевтической отраслях промышленности. Из цитраля и иононов кроме веществ, используемых в парфюмерии, синтезируется многочисленная группа витаминных препаратов.

**Политерпены.** Политерпены – это нейтральные углеводородные соединения и являются продуктом полимеризации изомеризованного скипидара в присутствии катализатора. В качестве исходного сырья для их производства используется обеспиноленный или экстракционный скипидар.

Политерпены – это маслообразные жидкости светло-желтого цвета, плотностью при температуре 20 °С не менее 940 кг/м<sup>3</sup> и вязкостью не менее  $8 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с. Используется в качестве замасливателя стекловолокна и стеклоткани для приготовления твердых и жидких лыжных мазей, пластификатора, повышающего прочность, свето- и водостойкость пленкообразующих веществ, сиккатива, ускоряющего высыхание масляных лаков и красок, а также компонента в производстве иммерсионных масел.

Политерпены синтезируют в промышленности по технологии, включающей изомеризацию скипидара, полимеризацию мономеров и их отгонку от полимеризата. На первой стадии скипидар через подогреватель подают в контактный аппарат – изомеризатор, наполненный шариковым алюмосиликатным катализатором. Изомеризацию проводят при 90...140 °С. Пары воды и скипидара через сепаратор поступают в конденсатор-холодильник. Конденсат разделяется во флорентине, при этом скипидар может быть использован для повторной изомеризации, а вода сбрасывается в канализацию.

На второй стадии изомеризованный скипидар из нижней части контактного изомеризатора поступает в полимеризатор, также наполненный шариковым алюмосиликатным катализатором. Реакцию полимеризации ведут при температуре 130...160 °С между двумя молекулами мономера с образованием димера и небольшой примеси три- и тетрамерных молекул, являющихся следствием дальнейшей реакции димеров друг с другом или с мономерами. Паровоздушную смесь из полимеризатора направляют в обратный холодильник. Сконденсировавшийся продукт, разделяется во флорентине, мономеры возвращают в полимеризатор, а воду направляют в канализацию. Полученный в результате реакции полимеризат через холодильник отводят из полимеризатора в сборник.

На третьей стадии при температуре 130...160 °С и остаточном давлении 0,1...0,25 МПа от полимеризата в кубе-испарителе отгоняются непрореагировавшие мономеры. Через конденсатор-холодильник и вакуум-приемник мономеры направляются на повторную полимеризацию, а полученные в результате отгонки политерпены из куба-испарителя поступают в приемный сборник для розлива в качестве готового продукта.

**Терпеноформальдегидная смола.** Как и политерпеновые смолы, широкое распространение получили смолы на основе фенола и терпенов (терпенофенольные смолы), модифицированные различными реагентами. В промышленности терпенофенолформальдегидную смолу получают в две стадии.

На первой стадии получают фенолформальдегидную смолу (соотношение «фенол – формальдегид» составляет 1 : 0,75; катализатор – серная кислота, температура реакции 95...105 °С). В реактор с мешалкой и обогреваемой рубашкой загружают заданную массу фенола, добавляют катализатор и при температуре около 90 °С медленно дозируют формалин (водный

36...40%-ный раствор формальдегида), после чего реакционную массу перемешивают в течение 1 ч при температуре 100...105 °С.

На второй стадии реакции полученную фенолформальдегидную смолу алкилируют терпенами (скипидаром). Для этого к эмульсии фенолформальдегидной смолы в воде добавляют скипидар (из расчета на 1 моль фенола 1 моль скипидара) и при перемешивании постепенно поднимают температуру до 130...150 °С и выдерживают при этой температуре около 2 ч. Не вступившие в реакцию компоненты отгоняют от полученной смолы при температуре около 200 °С под вакуумом.

Образовавшуюся на стадии получения фенолформальдегидной смолы реакционную воду, а также воду, поступившую с формалином, выводят из системы в виде азеотропа с терпеновыми углеводородами, которые после отделения во флорентине возвращают в зону реакции.

Терпенофенолформальдегидная смола, полученная по этому способу, имеет температуру размягчения 60...95 °С, растворима в ароматических углеводородах, хорошо совместима с растительными маслами. Применяют ее в производстве олифы «Оксоль» в качестве частичного заменителя окисленного подсолнечного масла.

Флотационное масло по внешнему виду – это прозрачная, соломенного цвета жидкость с запахом скипидара. Плотность его при 20 °С 915...935 кг/м<sup>3</sup>, температура начала кипения 170 °С; до 222 °С отгоняется не менее 78 %, содержание растворимых в воде веществ до 4 %, кислотное число 1,5 мг КОН/г, содержание спиртов общей эмпирической формулы C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ОН 45...75 %. Масло применяют для обогащения руд цветных металлов и углей способом флотации.

## **2.4. ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ И КОРЫ**

### **2.4.1 Переработка древесной зелени**

Проблема рационального использования природных ресурсов в области химической переработки древесины не может быть решена без использования древесной зелени (ДЗ), являющейся одним из главных компонентов биомассы дерева. Это обусловлено высоким содержанием биологически активных веществ (БАВ) в живых клетках ДЗ.

**Заготовка ДЗ.** ДЗ в промышленном масштабе заготавливается непосредственно на лесосеке, при этом используется много ручного труда. Для эффективного отделения ДЗ в настоящее время имеется ряд устройств, например, передвижной отделитель древесной зелени ОЗП-1.0. Имеются также стационарные отделители ДЗ типа ОДЗ-12А, ОДЗ-3.0, ОНЗ-1.0, ОЗУ, ИПС-1.0.

ДЗ представляет собой хвою, листья, почки и неодревесневшие побеги. Она подразделяется на три сорта в зависимости от содержания компо-

нентов. ДЗ 1-го сорта должна содержать других растительных примесей не более 20 %.

Одним из существенных неудобств в технологии переработки ДЗ является ограниченный срок ее хранения, который для хвойных пород в летнее время не превышает сутки, а в зимнее время – пять суток. Более длительное хранение ведет к значительным потерям БАВ.

**Производство витаминной муки.** Технология основана на скоростной сушке ДЗ, для осуществления могут быть использованы различные сушилки, в которых можно обеспечить температуру до 350 °С. Необходимо строго контролировать температурный режим сушки, который зависит от породы древесины. В летних условиях начальная температура теплоносителя при сушке ДЗ хвойных пород (сосна, ель) должна составлять 340...360°С. В зимнее время ввиду содержания в ДЗ значительных количеств льда и снега необходимо повысить начальную температуру теплоносителя. При сушке ДЗ лиственных пород должна использоваться температура около 250 °С. Однако даже при строгом соблюдении температурного режима потеря части БАВ при сушке неизбежна.

Технологическая схема производства витаминной муки показана на рис. 29. В ней используется пневмобарабанный сушильный агрегат АВМ-0.65 стационарного типа.

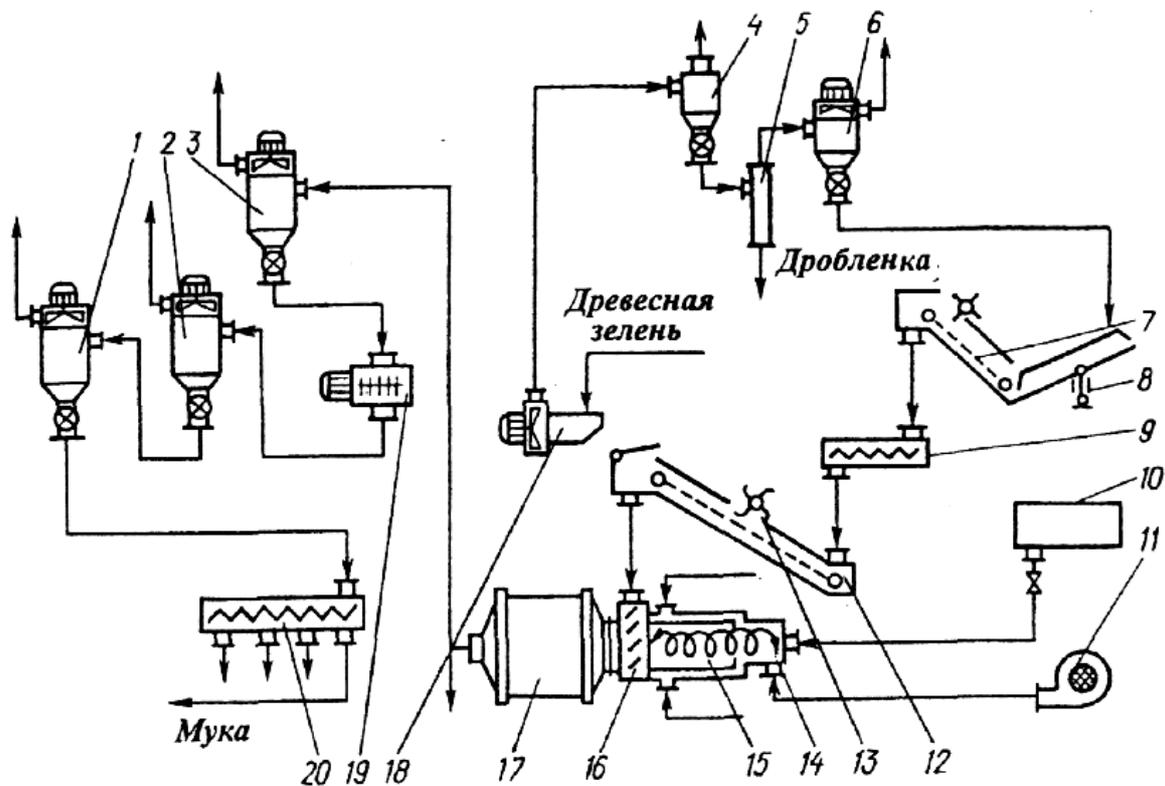


Рис. 29 Технологическая схема производства витаминной муки на агрегате АВМ-0.65

Ветки, вершины, тонкомерные деревья и другие лесосечные отходы разрезаются на дисковом измельчителе 18 на куски длиной не более 40...50 мм, которые поступают через циклон 4 на пневмосортировщик 5, где воздушным потоком разделяется на древесную зелень и дробленку. ДЗ через циклон 6 и разгрузочное устройство направляется на конвейер 7, а дробленка – на дальнейшую переработку. Конвейер с лотком обеспечивает необходимый технологический запас ДЗ, т.е. ее непрерывную подачу на транспортер 12, который загружает ее в трехходовой сушильный барабан 17 непрерывно равномерным слоем. Трехходовой барабан состоит из концентрических цилиндров – наружного, промежуточного и внутреннего. Внутри цилиндров имеются лопасти. ДЗ при вращении барабана подается вниз и уносится с теплоносителем. При этом более легкие частицы ДЗ уносятся легче и быстрее покидают барабан, чем тяжелые. Это обеспечивает равномерную сушку ДЗ.

Таблица 9.

## Качество витаминной муки

Наименование показателя	Высшая категория качества	Сорт		
		Высший	1-й	2-й
Каротин, мг, в 1 кг муки, не менее	105	90	75	60
Массовая доля сырой клетчатки, %, не более	20	20	22	22
Влажность, %: рассыпной муки гранул		8...12 10...14		
Массовая доля сырого протеина, %	Не нормируется			
Крупность размола: остаток на сите с отверстиями диаметром 2мм, %, не более остаток на сите с отверстиями 5 мм	5	5	5	8
Диаметр гранул, мм	Не допускается			
Длина гранул, мм	10...14			
Крошимость гранул, %, не более	15...25			
Крошимость гранул, %, не более	10	10	10	15
Проход гранулированной муки через сито с отверстиями диаметром 2 мм, %, не более	10			
Массовая доля металломагнитной примеси размером до 2 мм включительно, %, не более	0,0008	0,001		
Массовая доля песка, %, не более	0,7	1,0		
Токсичность	Не допускается			

ДЗ наибольшей влажности во внутреннем цилиндре на направляющем желобе 16 встречается с теплоносителем, имеющим высокую температуру. По мере высушивания ДЗ переходит из внутреннего в промежуточный цилиндр, а из него – в наружный. Высушенная ДЗ отделяется от теплоносителя в циклоне 3. Отработанный теплоноситель выбрасывается в

атмосферу с помощью вентилятора, установленного в верхней части циклона. Из циклона через шлюзовой затвор ДЗ поступает в молотковую мельницу 19, где размалывается в муку. При помощи вентиляторов, расположенных над циклонами 1, 2, в воздушном потоке мука удаляется из мельницы, охлаждается и от циклона (1) через шлюзовой затвор направляется в выгрузочный винт 20.

Широкое распространение получила передвижная барабанная сушилка барабанная сушилка СХБП-0.1, состоящая из дробильного агрегата ДКУ-М, барабанной сушилки СЗПБ-2,0, дробилки ДКУ-1.0 и весов. Мобильность этой установки обеспечивает легкий доступ к сырью.

Применение витаминной муки основано на содержании в ней БАВ (табл. 9). Она используется в качестве подкормки в птицеводстве и животноводстве, что повышает их эффективность.

**Производство пихтового эфирного масла.** Данное производство позволяет извлекать БАВ в неизменном виде, но при этом используется лишь 2...3 % массы сырья. Максимальный выход масла достигается при переработке пихты.

Производство пихтового масла основано на трех его основных свойствах: способности перегоняться с водяным паром; нерастворимости эфирных масел в воде, а воды в эфирных маслах; различии плотностей воды и эфирных масел, обеспечивающего их простое разделение.

На более ранних стадиях развития данной технологии процесс получения пихтового масла назывался пихтоварением и был основан на вываривании пихтовой лапки в воде. Загруженная в чан зелень пихты заливалась водой доверху.

Для выработки пихтового масла в настоящее время применяется несколько типов установок. В установках вятского типа пихтовая лапка загружается в специальный перегонный чан с ложным дном и съемной крышкой, который имеет коническую форму с расширением кверху. Узкой частью, где расположена решетка, чан вставляется в котел-парообразователь, под которым расположена топка. Установка обеспечивает хороший прогрев сырья, но малопроизводительна, неудобна в обслуживании (высокая), в ней происходит частичное термическое разложение древесины, продукты распада попадают в масло.

Работа западносибирской установки для отгонки пихтового масла основана на использовании небольшого котла-парообразователя, пар из которого по паропроводу подается в деревянный перегонный чан, в который предварительно загружается зелень. Из чана смесь паров воды и эфирных масел через патрубок направляется в конденсатор-холодильник. Подобные установки можно снабдить вторым чаном с целью повышения производительности. Недостатком является невозможность перевозки ее на другую площадку в случае исчерпания сырья..

Эти недостатки можно устранить использованием пихтоваренной передвижной установки (ППУ-1), которая смонтирована на тракторных санях и перевозится по лесовозным дорогам. На одном конце саней размещается паровой котел КВ-100, флорентина, маслосборник, конденсатор-холодильник. На противоположной стороне саней расположен перегонный чан вместимостью 7,5 м<sup>3</sup>.

Выход масла из ДЗ пихты сибирской в среднем равен 2,5 % в пересчете на абсолютно сухую ДЗ. Суммарное содержание борнилацетата и борнеола в масле составляет в среднем 40 %. Эти вещества могут быть использованы в производстве камфары.

**Производство хвойного натурального экстракта и хвойного сока.** Технологический процесс основан на водной экстракции ДЗ. Степень использования биомассы ДЗ составляет 20 %. Схема данного производства на примере Тихвинской установки приведена на рис. 30.

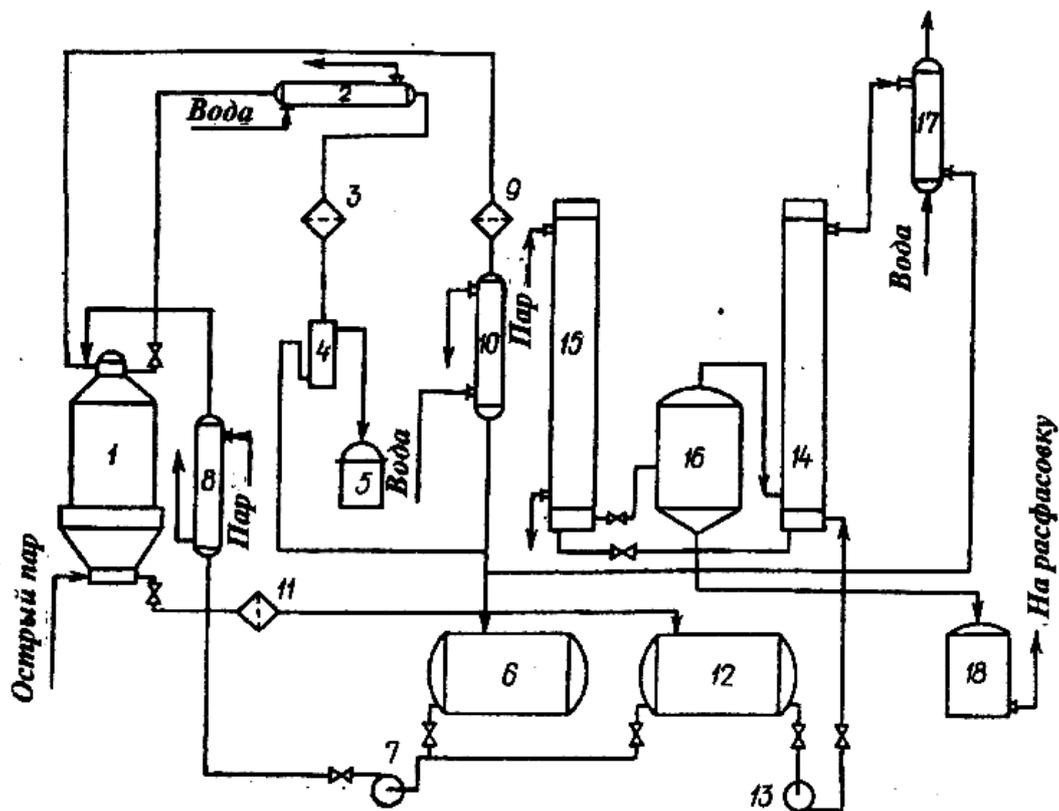


Рис. 30 Технологическая схема получения водного экстракта:

1 – экстрактор; 2, 10, 17 – конденсаторы-холодильники; 3, 9, 11 – фильтры; 4 – флорентина; 5 – сборник эфирного масла; 6 – сборник сокового конденсата; 7, 13 – насосы; 8 – подогреватель; 10 – конденсатор-холодильник; 12 – сборник мисцеллы; 14 – подогревательная колонна; 15 – испарительная колонна; 16 – сепаратор; 18 – сборник упаренного экстракта

ДЗ доставляется на сырьевую площадку завода, где измельчается на рубильной машине, а затем ленточным конвейером подается на скребковый транспортер и далее загружается в экстракторы. Отгонка эфирного

масла-сырца с помощью острого водяного пара и экстракция горячей водой производится в батарее из 6 экстракторов. Каждый экстрактор соединен с выносным подогревателем с площадью поверхности теплообмена 13 м<sup>2</sup> для подогрева слабой мисцеллы или свежей воды. В процессе отгонки эфирных масел острым паром их смесь поочередно из каждого экстрактора поступает в конденсатор-холодильник 2 с площадью поверхности теплообмена 6,5 м<sup>2</sup>. Конденсат эфирных масел и воды через фильтр 3 направляется во флорентину, где происходит отделение масла от воды. Вода поступает в сборник сокового конденсата, а масло собирается в приемнике

Последовательность технологического цикла следующая. В шестой экстрактор загружается измельченная ДЗ, его подключают к конденсатору-холодильнику для отгонки эфирных масел. После отгонки масла шестой экстрактор подключают к пятому, из которого к этому времени слита мисцелла первой экстракции. В хвостовой (второй) экстрактор из воздухоборника подается сжатый воздух с целью создания избыточного давления. Пережим мисцеллы в батарее производится последовательно: заполняются четвертый, пятый и шестой экстракторы для третьей, второй и первой экстракций. В освободившийся второй экстрактор насосом (7) через подогреватель закачивается вода из сборника конденсата, а мисцелла пережимается в третий экстрактор на четвертую экстракцию. Во время проведения экстракции в экстракторы через барботеры, расположенные в нижней части, подается острый пар. Образовавшиеся при испарении мисцеллы пары воды и эфирных масел поступают в конденсатор-холодильник, а конденсат из последнего – через фильтр 9 в сборник сокового конденсата. Мисцелла первой экстракции через фильтр 11 сливают в сборник мисцеллы.

Отработанная ДЗ влажностью 70 % из второго экстрактора выгружается и отвозится на сжигание в топках паровых котлов, но является малоэффективным топливом. Ее можно использовать также в качестве кормовой добавки для крупного рогатого скота.

Мисцеллу с целью дальнейшего концентрирования непрерывно закачивают в подогревательную колонну выпарного аппарата, а затем в испарительную колонну, из которой парожидкостная смесь направляется в сепаратор для разделения жидкой и паровой фаз. Оттуда вторичный пар поступает в межтрубное пространство подогревательной колонны и используется для нагрева мисцеллы. Пары вторичного пара из подогревательной колонны поступают в конденсатор 17, откуда конденсат вместе с конденсатом, выходящим из нижней части подогревательной колонны, направляется в сборник сокового конденсата. Жидкая фаза из сепаратора направляется в сборник экстракта, затем насосом перекачивается в емкость, в которой смешивается с дозированным количеством эфирного масла.

Полученный экстракт 50%-ной концентрации является товарным продуктом и расфасовывается в бутылки емкостью 0,5 л, упаковывается в

деревянные или картонные ящики, маркируется и отправляется на склад готовой продукции. Методом уваривания экстракта вырабатываются и хвойно-соляные брикеты.

По внешнему виду хвойный экстракт представляет собой темно-коричневую жидкость плотностью не менее 1,225 г/см с массовой долей сухих веществ не менее 50 %; содержание эфирного масла по объему не менее 0,5 %. Применяется в качестве лечебного средства для приготовления ванн.

Близким по составу к натуральному экстракту является натуральный, или клеточный, сок. Это чисто техническое название продукта, получаемого прессованием как лиственной, так и хвойной ДЗ. Выход клеточного сока из единицы сырья зависит от способа и глубины предварительной обработки ДЗ и составляет от 10 до 30 %. Для увеличения выхода сока ДЗ может быть подвергнута многократной пропарке или ферментации.

**Производство хлорофилло-каротиновой пасты, хвойного воска и эфирных масел.** Хлорофилло-каротиновая паста (ХКП) – это фитонцидный, поливитаминный галеновый препарат в высокой концентрации БАВ. В пасте содержатся производные хлорофилла, каротиноиды, неомыляемые вещества (углеводороды, альдегиды и кетоны, спирты), натриевые соли жирных и смоляных кислот, различные витамины, провитамин Д, стерины, минеральные вещества. Благодаря высокой биологической активности ХКП может применяться в лечебных целях в качестве наружного средства; способствует заживлению кожи при ранениях и ожогах, слизистой оболочки, излечение некоторых видов экземы и др.

Процесс получения ХКП и одновременно хвойного воска и эфирных масел из древесной зелени состоит из следующих стадий: заготовки сырья; его подготовки (сортировка, измельчение); экстракции бензином; очистки бензинового экстракта (фильтрование от механических примесей и отстаивание от восков); получения смолистых веществ; омыления кислотной составляющей органических веществ экстракта и гомогенизация. В процессе переработки бензинового экстракта также получают хвойный воск и эфирное масло-сырец.

Хвойный воск по внешнему виду – светло-зеленый порошок (темно-зеленый сплав) с характерным хвойным запахом. Он состоит из смеси эфиров жирных кислот  $C_{12}-C_{20}$  (70...80 %), свободных жирных и смоляных кислот (10...15 %), неомыляемых веществ (9...12 %), производных хлорофилла (до 3 %), содержит также желтые пигменты. Наряду с другими растительными восками используется как компонент косметических составов.

Жирорастворимые вещества (липидов) в промышленности экстрагируются обычно бензином марки БР-1, который имеет температуру кипения 75...80 °С и плотность 790 кг/м<sup>3</sup>. В отдельных случаях используют трихлорэтилен ( $CHCl=CCl_2$ ) – температура кипения 60 °С – для получения хвойной пасты по, ацетон – температура кипения 56 °С, изопропиловый спирт,

жидкую углекислоту и др. К растворителю предъявляются следующие основные требования: доступность, невысокая стоимость, химическая стойкость, нетоксичность, легкая регенерация, низкая огнеопасность и взрывоопасность, высокая извлекающая способность.

Схема промышленного получения хвойной ХКП, хвойного воска и эфирного масла изображена на рис. 31.

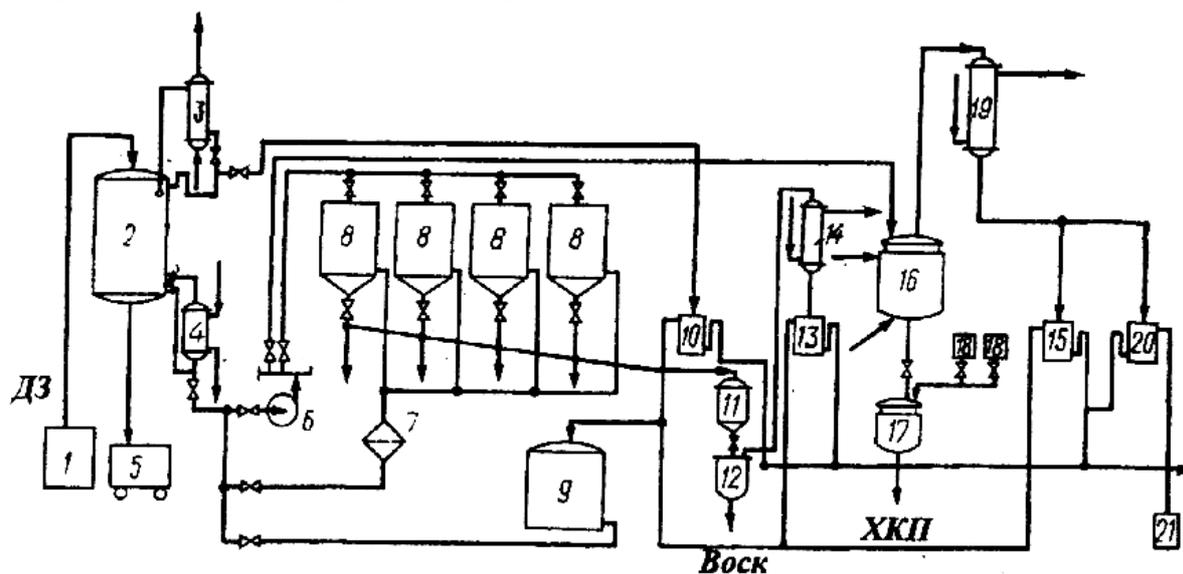


Рис. 31. Технологическая схема получения хлорофилло-каротиновой пасты:

1 - подъемник; 2 - экстрактор; 3, 14, 19 - конденсаторы-холодильники; 4 - подогреватель; 5 - ручная тележка; 6 - насос; 7 - фильтр; 8 - отстойник; 9 - сборник бензина; 10, 13, 15, 20 - флорентина; 11 - сборник воска; 12, 16 - перегонный куб; 17 - омылитель; 18 - мерник; 21 - сборник эфирных масел

Электрической талью зелень загружается в экстрактор (обычно их несколько), снабженный подогревателем бензина. В начальный период пары бензина конденсируются на холодной массе, конденсат стекает вниз. После прогрева содержимого и стенок аппарата пары бензина, поднимаясь вверх, увлекают выделившиеся из влажного сырья пары воды. Конденсат паров служит флегмой. Флегма, стекая вниз, смывает растворимые в бензине экстрактивные вещества с поверхности зелени. Время экстракции составляет 3...3,5 ч. По ее окончании и слива мисцеллы в экстрактор подается острый пар для отгонки растворителя. Смесь паров бензина и воды конденсируется и поступает во флорентину 10 для разделения. Бензин возвращается в производство, а вода через бензиоловушку направляется в канализацию.

В отстойник собирается экстракт для отделения воды, механических примесей и воскообразных продуктов. Отстойник снабжен охлаждающей рубашкой, в которую подают воду. Время отстаивания - до 24 ч. Очищенный бензиновый экстракт проходит фильтрацию и поступает в перегонный куб 16 для отгонки растворителя, которая ведется до соотношения 1 : 25 (бензин : вода), затем отбирается фракция эфирного масла-сырца. Обогрев

куба ведется сначала глухим паром, а затем глухим и острым. Смолистые вещества, оставшиеся в кубе, взвешиваются и разбавляются горячей водой, а затем омыляются 40%-ным раствором щелочи при перемешивании и нагревании в реакторе 17. Готовая паста фасуется в бидоны или банки.

В кубе с насадочной колонной, снабженной системой подачи острого пара, эфирное масло-сырец разгоняется на фракции. Конденсат паров после охлаждения расслаивается в мернике-делителе на масло и воду. Отбирают три фракции масла: легкую (0,830...0,845 г/см<sup>3</sup>), среднюю (0,850...0,870 г/см<sup>3</sup>) и тяжелую (0,880...0,920 г/см<sup>3</sup>), в остатке от разгонки остается хвойная дитерпеновая паста. Эфирные масла применяются в качестве отдушки в производстве товаров бытовой химии, в парфюмерно-косметической промышленности, для получения медицинских препаратов.

Воск-сырец, отобранный при отстаивании экстракта, сливается в перегонный куб 12 для отгонки воды и бензина. Готовый хвойный воск в горячем виде разливается в металлические формы. Он представляет собой светло-зеленый порошок или темно-зеленый сплав; температура каплепадения 70...76 °С; кислотное число 30...65 мг КОН/г.

Основным продуктом данного производства является паста хлорофилло-каротиновая. Паста высшего сорта содержит влаги не более 40 %, производных хлорофилла не менее 1000 мг %, каротина не менее 45 мг %. Выход пасты – 50...60 кг на 1 т зелени. Существует технология непрерывной экстракции в винтовых аппаратах с использованием трихлорэтилена в качестве растворителя. Выход пасты при этом увеличивается до 85...90 кг.

**Производство хлорофиллина натрия, бальзамической пасты и провитаминального концентрата.** Это производство (рис. 32) основано на глубоком разделении входящих в состав бензиновых экстрактов БАВ.

Хлорофиллин натрия выпускается пастообразный и порошкообразный. Влажность пасты – не более 60 %; порошка – не более 10 %; массовая доля водорастворимых производных хлорофилла соответственно не менее 25 и 15 %. Применяется в качестве биоактивной добавки в косметические изделия и в медицине как кроветворное, тонизирующее, заживляющее средство.

Концентрат провитаминовый хвойный по внешнему виду – густой маслянистый продукт ярко-оранжевого цвета, содержание каротиноидов не менее 300 (1-й сорт) и 200 (2-й сорт) мг % (в пересчете на сухое вещество). Используется в качестве биоактивной добавки и витаминной подкормки для животных и птиц.

Паста бальзамическая хвойная – однородная густая вязкая масса темно-зеленого или оливково-зеленого цвета. Содержание производных хлорофилла не менее 350 мг % (на сухой продукт), неомыляемых веществ – не более 7 %. Паста используется в парфюмерно-косметических изделиях в качестве биоактивного эмульгатора.

Технологическая схема получения хлорофиллина натрия приведена на рис. 33. Охлажденный экстракт фильтруется на нутч-филт্রে 2 под вакуумом и затем обрабатывается 30%-ным раствором щелочи.

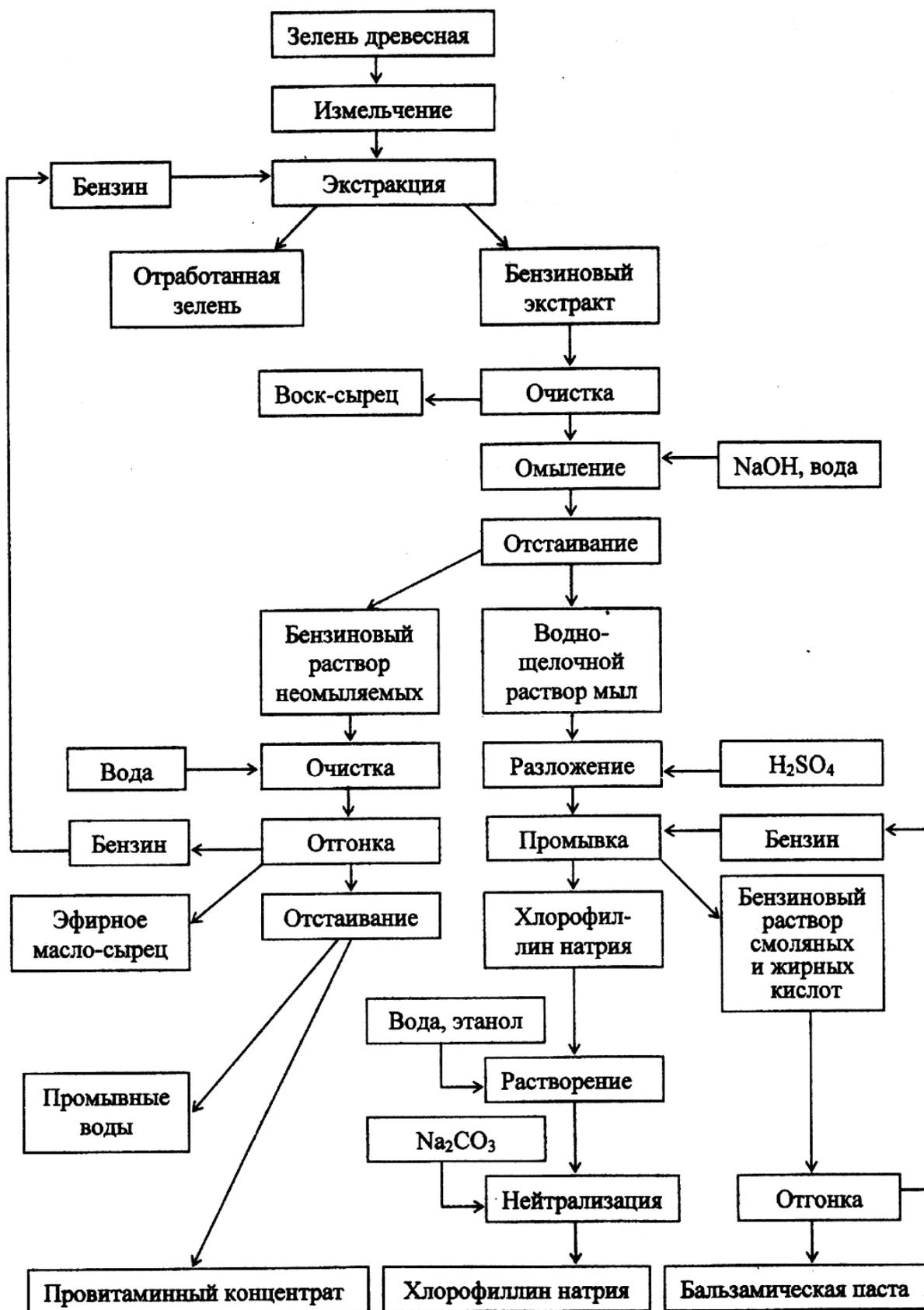


Рис. 32. Принципиальная схема производства хлорофиллина натрия, бальзамической пасты и провитаминового концентрата

Расход щелочи 16...17 % от массы смолистых веществ. После омыления приливается вода и проводится отстаивание. Отделяют бензиновый раствор неомыляемых веществ (оранжевый) и водно-щелочной раствор продуктов омыления (зеленый). Продукты омыления трижды промываются бензином от неомыляемых веществ и скапливаются в сборнике, откуда периодически направляются в реактор-подкислитель. Для подкисления используется 10...20%-ный водный раствор серной кислоты. При этом протекает реакция образования хлорофиллина-сырца:

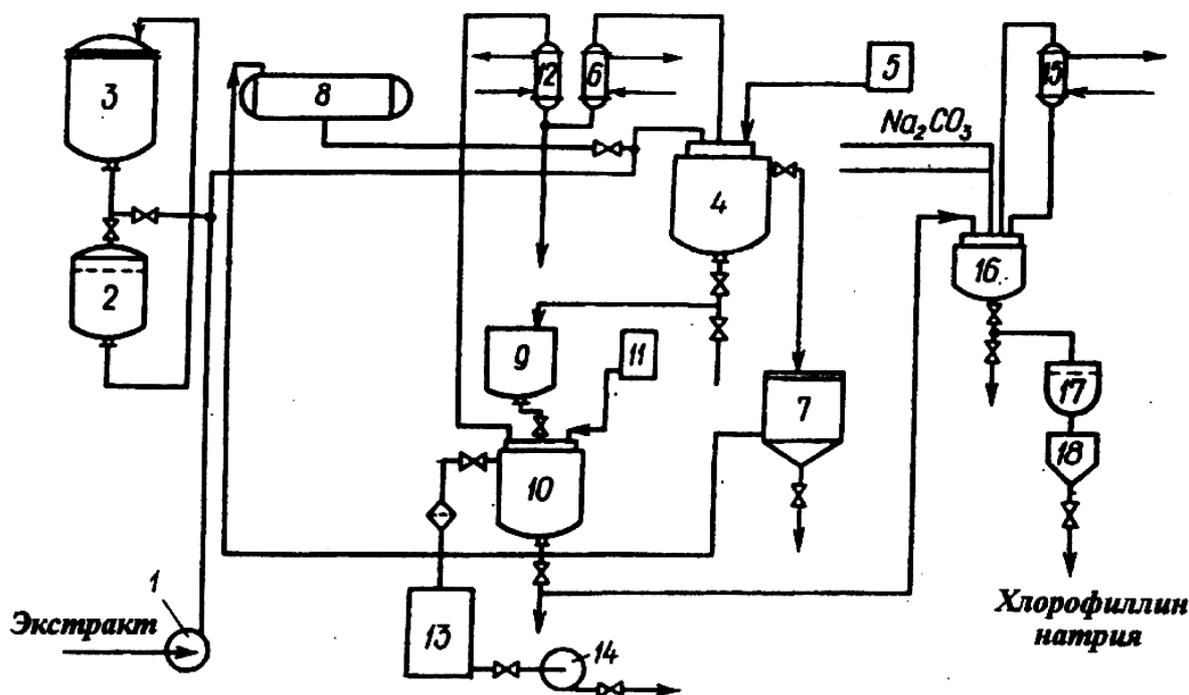
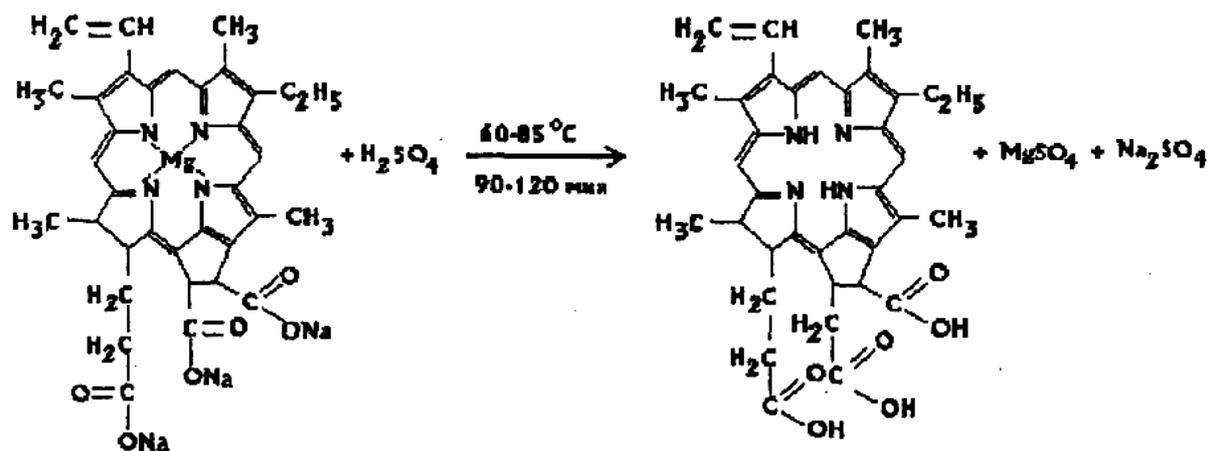
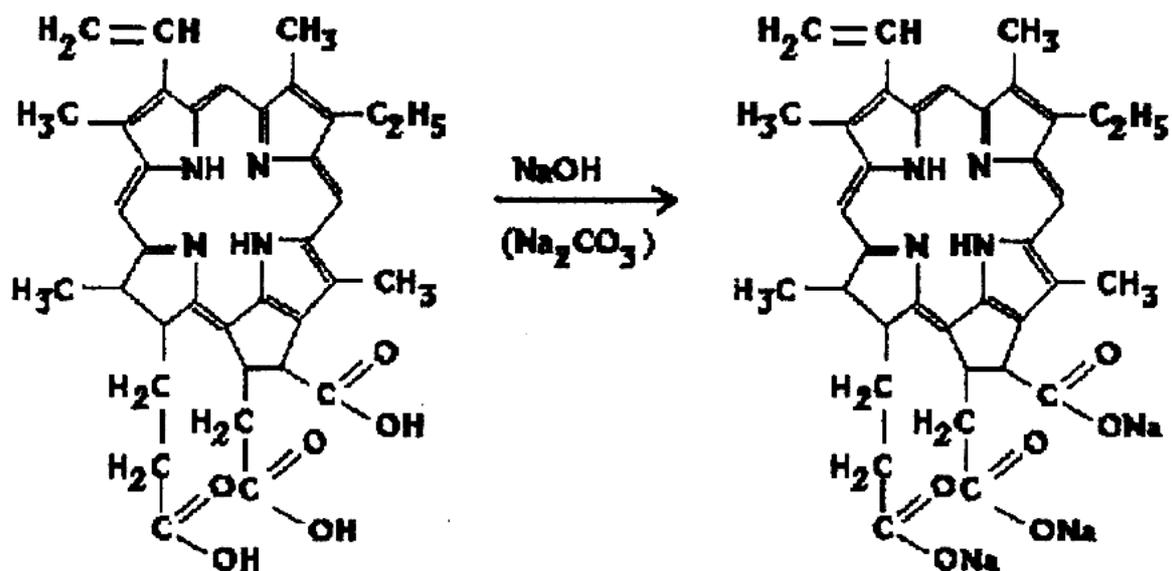


Рис. 33. Технологическая схема получения хлорофиллина натрия:

1, 14 – насосы; 2 – фильтр; 3 – сборник отфильтрованного экстракта; 4 – реактор; 5 – дозатор щелочи; 6, 12, 15 – конденсаторы-холодильники; 7 – сборник-промыватель; 8 – подогреватель; 9 – мерник; 10 – реактор-подкислитель; 11 – дозатор кислоты; 13 – сборник бензинового раствора кислот; 16 – нейтрализатор; 17 – фильтр; 18 – сборник

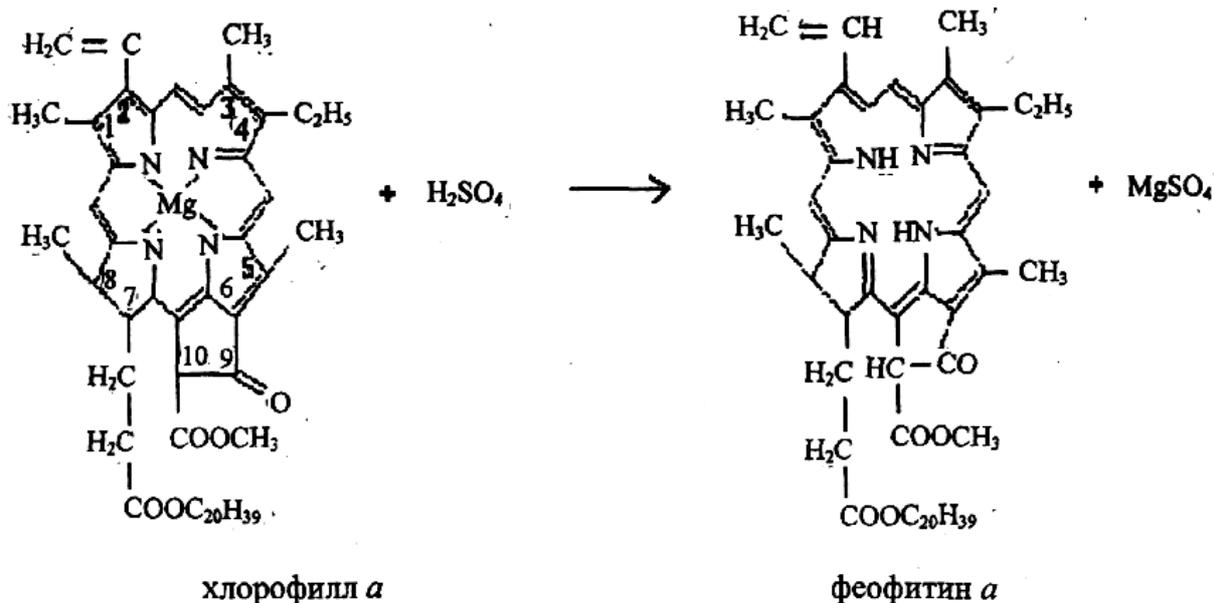
Затем происходит отстаивание в течение 10...12 ч. Кислая вода сливается, а кислые продукты (хлорофиллин-сырец) промываются бензином. Бензиновый раствор выделившихся смоляных и жирных кислот используется для получения бальзамической пасты. Хлорофиллин-сырец промывается водой и высушивается до влажности 5...7 %. Далее в виде водноспиртового раствора хлорофиллин-сырец подвергается нейтрализации содой, при этом протекает реакция образования хлорофиллина натрия:



Полученный продукт охлаждают, фильтруют на нутч-фильтре под вакуумом и расфасовывают в бутылки. Бензиновый раствор неомыляемых веществ трижды промывают водой от воска и подают в перегонный куб для отгонки бензина и эфирных масел, после чего проводят отстаивание, сливают конденсат и выгружают продукт – провитаминный концентрат.

В целях получения бальзамической пасты к бензиновому раствору смоляных и жирных кислот добавляется вода для промывки от воскообразных веществ. Отстоявшаяся кислая вода используется для получения хвойного воска. Промытый бензиновый раствор полагается в перегонный куб для отгонки растворителя, на завершающей стадии которой используется острый пар. Затем производится дополнительное отстаивание, после чего полученную пасту-сырец сливают. Этот полупродукт омыляют 40%-ным раствором NaOH до pH 7...9 с добавлением горячей воды при перемешивании. Паста фасуется в бидоны.

**Производство феофитина, пигментно-витаминного и белково-витаминного концентратов.** Феофитин – это производное хлорофилла, используемое как биологически активная добавка в косметической промышленности. Выпускается в виде пасты, содержит не менее 10 % пигмента. Феофитин образуется при действии на хлорофилл минеральных кислот по реакции:



Для экстракции применяется изопропиловый спирт концентратом 75...80 %. Данный процесс проводится методом настаивания при температуре 15...25 °С в течение 2 ч, а затем – повторная экстракция свежим растворителем в течение 0,5 ч. Для подкисления применяют 10%-ный раствор HCl. Осаждение феофитина производится при температуре 5 °С с использованием рассола в охлаждающей рубашке реактора. Для выделения товарного феофитина из феофитина-сырца применяется центрифугирование.

Во время регенерации растворителя и отстаивания кубового остатка происходит разделение на два слоя: водорастворимые и жирорастворимые вещества. Водорастворимые вещества используют для получения белково-витаминного концентрата – репеллента и консерванта. Жирорастворимые вещества по своему составу близки к составу хлорофилло-каротиновой пасты. Товарный продукт на их основе – это пигментно-витаминный концентрат, используемый для подкормки пушных зверей.

**Комплексная переработка древесной зелени.** Переработка ДЗ экстракцией органическими растворителями или водой не позволяет полностью извлечь содержащиеся в ней БАВ, часть их остается в отработанной биомассе и неизбежно теряется. Целесообразна комплексная переработка ДЗ, которая основывается на следующих методах:

- 1) последовательная экстракция бензином и водой с отдельной переработкой экстрактов по традиционным технологиям;
- 2) совмещенная водно-бензиновая экстракция, обеспечивающая сохранность выделяемых БАВ за счет снижения температуры кипения растворителя;
- 3) последовательная экстракция холодной водой, бензином и горячей водой с получением белково-витаминного концентрата, хлорофилло-каротиновой пасты, натурального лечебного экстракта, углеводного корма.

Одним из решений переработки биомассы отработанной зелени является производство кормовой муки по технологии, аналогичной получению витаминной муки. Кормовая мука по сравнению с витаминной имеет пониженное содержание каротина и других БАВ.

Из провитаминного концентрата методом перегонки можно получить амбреинолид, бета-ситостерин, наокозанол, концентраты изоабиенола и пренолов. Большинство перечисленных веществ можно выделить непосредственно из бензинового экстракта методом группового разделения с последующим фракционированием. Указанные вещества и концентраты имеют определенную биологическую активность и в основном могут быть выделены только из ДЗ.

Перспективными направлениями переработки отработанной ДЗ, развивающимися в последние годы, являются гидролиз ее углеводной части с последующим термолизом различными методами с образованием преимущественно жидких продуктов («биотоплива»).

#### 2.4.2. Переработка коры

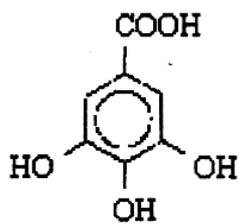
Кора составляет 10...15 % объема древесного ствола. Она является ценным ресурсом, из которого могут быть получены целевые продукты. Однако ее использование на российских предприятиях в настоящее время недостаточное. Часто кора вообще не находит применения и отвозится на свалки или сжигается.

**Состав коры.** Кора состоит из наружного – коркового, переходного – камбия и внутреннего – лубяного слоев. Их соотношение зависит от породы дерева, возраста, расположения по высоте ствола; физические свойства и состав слоев резко различаются. Состав коры (см. табл. 6) отличается от состава древесины, в ней больше золы и экстрактивных веществ, растворимых в горячей воде. В лубе больше экстрактивных веществ, урсоловых кислот и пентозанов, но меньше лигнина.

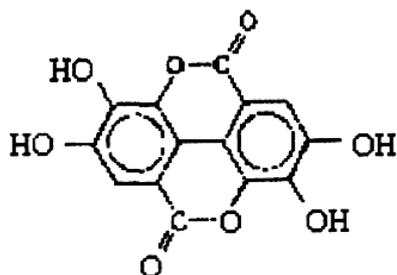
Одним из важнейших компонентов экстрактивных веществ коры являются таниды (дубильные вещества) – группа водорастворимых веществ ароматического характера. Основное их применение – получение дубильных экстрактов (например, для дубления кож). Применяются также в пищевой и химической промышленности, в медицине.

Экстракция танидов является главным направлением химической переработки коры. Сырьем служит кора ели, ивы, лиственницы, древесина дуба, каштана и др.

Таниды принято разделять на гидролизуемые и конденсированные. Гидролизуемые таниды – это сложные эфиры сахаров и фенолкарбоновых кислот. Они подразделяются на галлотаниды, которые при гидролизе дают галловую кислоту (*a*), и эллаготаниды, дающие при гидролизе, кроме галловой, эллаговую кислоту (*b*):

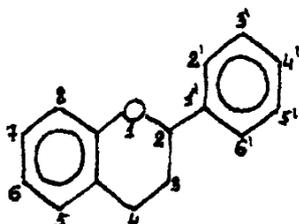


a

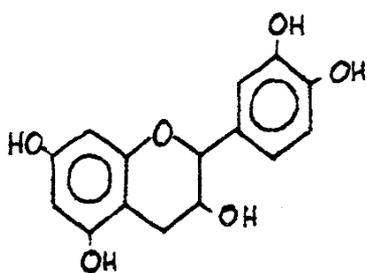


б

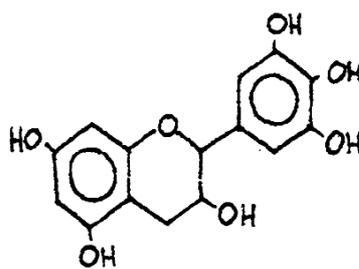
Структурные единицы конденсированных танидов являются производными флавана: (1 – флаван; 2 – катехин; 3 – галактокатехин; 4 – лейкофизетинидин; 5 – лейкоробинетинидин; 6 – цианидин; 7 – дельфинидин):



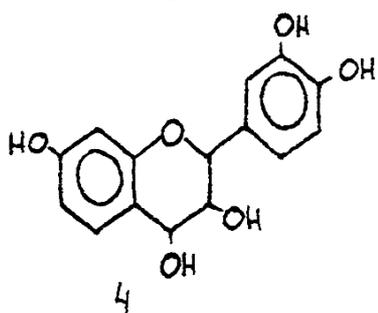
1



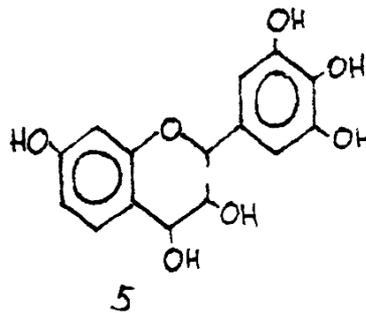
2



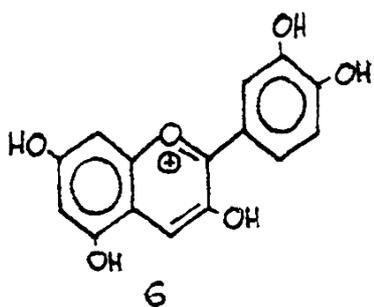
3



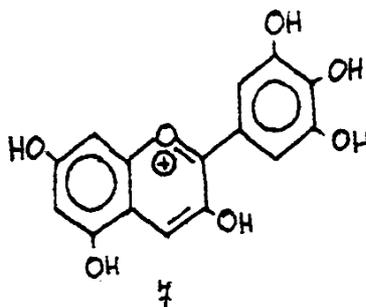
4



5



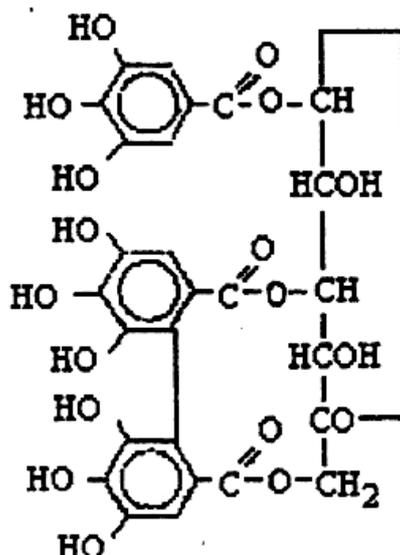
6



7

Конденсированные таниды (процианиды и флобафены) не способны к гидролизу. При кислотной обработке они склонны к сшиванию.

Эллаготанниды, часто встречающиеся в растениях, отличаются разнообразием, среди них – корилагин, югланкин, хебулаговая, неохебулаговая, хебулиновая, неохебулиновая кислоты. Структурная формула одного из простейших эллаготаннидов – корилагин – следующая:



Галло- и эллаготанниды часто встречаются вместе, и не исключена возможность, что в растениях эллаготанниды образуются из галлотаннидов путем окисления галлоидных групп.

К сопутствующим танидам водорастворимым веществам (нетаннидам) относятся сахара, фенолы, органические кислоты, минеральные соли, крахмал, белки, красящие вещества. Частично нетанниды участвуют в процессе дубления, однако качество экстрактов определяют таниды. На этом основании вычисляется показатель доброкачественности водных экстрактов коры:

$$Д = \frac{T}{T + НТ} 100,$$

где Т – содержание танидов, %; НТ – содержание нетаннидов, %.

**Производство дубильных экстрактов.** Технологический процесс получения дубильных экстрактов включает стадии подготовки сырья, экстрагирования, выпаривания экстракта и уваривания, при получении крошки – дополнительного дробления.

*Измельчение.* Кору измельчают в две стадии: сначала на рубильных машинах, затем на дробильных. Рубильные машины, работающие по принципу резания, бывают барабанные и дисковые. Дубовая и каштановая древесина чаще подвергается измельчению на барабанных рубильных машинах с наклонным желобом марки ДРС-1 производительностью 6...9 пл.

м<sup>3</sup>/ч. Для измельчения отходов лесопиления применяются рубильные машины с принудительной подачей материала к режущим ножам: ДУ-2АМ, МРБ-4-30. Для вторичного измельчения полученной на барабанных или дисковых рубильных машинах щепы применяют ударно-центробежные дробилки-дезинтеграторы, например МИД-1.

Основной фракцией щепы после первичного измельчения является фракция, прошедшая через сито с диаметром отверстий 15 мм (32 %), а после вторичного – 10 мм (58 %). Длина щепы соответственно уменьшается с 9...12 до 4...5 мм.

Для достижения большей равномерности размеров щепы перед вторичным измельчением целесообразно провести сортирование, отсеять пыль и мелкую фракцию. Для этой цели применяются сортировочные машины двух типов: барабанные и плоские. На заводах дубильных экстрактов применяют сортировки СШ-120.

Машины, применяемые для измельчения древесины, непригодны для измельчения коры из-за различия физико-химических свойств этих материалов.

Кора лиственных пород характеризуется небольшой прочностью и измельчается сразу на дробилках, но получаемая при этом стружка неравномерна по размерам. При использовании корьезок на малых скоростях (0,3...1 м/с) происходит не резание, а отламывание кусочков нужной фракции, получается более однородная щепа.

*Экстрагирование.* При извлечении таннидов из дубильных материалов, как и при экстракции смолистых веществ из осмола, не происходит химических реакций. Процесс включает ряд диффузионных стадий: 1) движение воды внутрь клеток и межклеточных ходов растительных тканей (капиллярное смачивание); 2) растворение таннидов и нетаннидов в воде с образованием капиллярного сока; 3) движение растворенной в воде массы внутри частиц к границе раздела жидкой и твердой фаз (внутренняя диффузия); 4) перенос массы через пограничный слой; 5) переход извлеченных веществ от пограничного слоя в диффузионный сок (внешняя диффузия).

На экстракционных заводах применяется противоточный метод экстрагирования в батарее последовательно соединенных диффузоров. Крепкий экстракт называют диффузионным соком. Диффузор, в котором подают чистую воду, называют хвостовым, а из которого сливают сок – головным. Из хвостового аппарата сливают слабый сок – промой, который пережимают сжатым воздухом в предхвостовой диффузор. После слива промоя выгружается одубина, загружается свежее сырье и подается сок с бывшего головного диффузора. Таким образом, предхвостовой диффузор становится хвостовым, а головной – предголовным. Каждый диффузор в процессе работы последовательно проходит все стадии. Обычно в батарею объединяют 6 или 7 аппаратов при использовании корьевого сырья и 8-10 - древесного.

Ряд факторов влияет на эффективность процесса экстрагирования: вид сырья, степень и характера его измельчения, температура, продолжительность экстракции, соотношение количества сока и массы сырья, число аппаратов в батарее, качество воды. Эти факторы действуют не обособленно один от другого, а в совокупности. В частности, при использовании частиц сырья крупного размера необходима более высокая температура экстрагирования, чем при использовании мелких частиц.

Одним из важнейших факторов является температура экстрагирования. Чем она выше, тем выше скорость диффузии и тем больше извлекается таннидов из сырья, но и тем больше их разлагается (при 180...200 °С разложение таннидов почти полное). Водные дисперсии таннидов представляют собой сложные коллоидные системы с различно гидратированными частицами разной степени дисперсности. В раствор сначала переходят высокодисперсные танниды, наиболее чувствительные к нагреванию. Пониженная температура в этот момент, не снижая заметно скорости диффузии, позволяет предохранить танниды от разложения. На более поздних стадиях экстракции температуру желательно повысить, чтобы оставшиеся в сырье труднорастворимые танниды перешли в раствор. Как видно из табл. 10, повышение температуры может отрицательно повлиять на доброкачественность сока.

Таблица 10.

**Влияние температурного режима экстрагирования на выход таннидов и качество сока**

Температура, °С	Выход, %		Массовая доля нерастворимых, %	Доброкачественность, %
	таннидов	нетаннидов		
	<b>Древесина дуба</b>			
70...90	62,1	69,5	0,8	65,4
83...94	72,6	81,5	0,6	62,5
85...110	77,1	89,5	0,7	64,5
85...120	83,0	99,5	1,0	63,8
	<b>Кора ели</b>			
50...90	24,1	32,6	2,6	43,5
90...95	37,5	38,7	3,9	42,8
90...120	48,8	39,5	6,8	52,0

Как правило, в середине слива температура в хвостовых диффузорах регламентирована на уровне 110...115 °С на еловом корье и 105...110 °С – на ивовом.

Продолжительность экстрагирования зависит от природы сырья и других условий. Для древесины дуба повышение продолжительности с 3 до 6 ч обеспечивает увеличение выхода таннидов с 71,5 до 81,2 % без изменения доброкачественности. Но при слишком большой продолжительности танниды интенсивнее разлагаются. Высокая температура в течение

короткого периода имеет меньше отрицательных последствий, чем относительно низкая температура за длительное время. Обычно продолжительность экстрагирования коры ели и ивы – не менее 10 ч, древесины дуба – не менее 7 ч.

Большое значение имеет качество воды, которое характеризуется наличием взвешенных веществ, жесткостью, кислотностью. Взвешенные вещества осаждаются на поверхности материала, закупоривают капилляры, задерживают диффузию таннидов. Соли Са, Mg и других 2- и 3-валентных металлов вступают в реакцию с таннидами, соли 1-валентных металлов, будучи электролитами, высаливают танниды из раствора. Высокая жесткость воды ведет к получению темного сока, снижается его доброкачественность.

Уровень рН также влияет на технологический процесс. При рН 6...10 происходит интенсивное окисление таннидов. Наилучшие условия экстрагирования создаются при рН 5, поэтому воду подкисляют, добавляя конденсаты вторичного пара от упаривания экстракта, при этом концентрация органических кислот в питательной воде составляет 0,1...0,2 г/дм<sup>3</sup>. Стабилизаторами таннидов являются уксусная кислота и ее гомологи.

Для повышения выхода таннидов и качества экстракта в воду целесообразно вводить добавки – сульфит и гидросульфит натрия, гидросульфит аммония, поверхностно-активные вещества. Количество реагентов составляет 0,2...0,3 % (на SO<sub>2</sub>) от массы дубовой древесины и 0,4...0,5 % от массы коры. Реагенты вводят в середину диффузионной батареи. Одной из причин увеличения выхода таннидов при сульфитировании является образование лигносульфоновых кислот, обладающих дубящими свойствами. Недостатком метода сульфитирования является увеличение коррозии..

В состав технологической схемы экстрагирования входят диффузоры, теплообменники, насосы, компрессоры, мерники, бассейны диффузионных соков, промоиной и питательной воды, средства автоматизации процесса, внутрицеховой транспорт. Схема представлена на рис. 34.

Диффузоры периодического действия – это герметически закрывающиеся вертикальные цилиндрические сосуды вместимостью 15 и 18 м<sup>3</sup>, изготовленные из нержавеющей стали. Диффузионные батареи бывают трех видов – с верхним, нижним и смешанным управлением. Соки в диффузорах обычно движутся сверху вниз, но периодически, при возрастании сопротивления, материал разрыхляют обратным движением сока.

В отличие от аппаратов периодического действия, непрерывнодействующие диффузоры полностью механизированы и автоматизированы, обеспечивают максимальную концентрацию сока, постоянство параметров процесса. Следовательно, их использование более перспективно. Испытаны горизонтальный лопастной, вертикальные винтовые и карусельный диффузоры, лучшим признан карусельный (рис. 35).

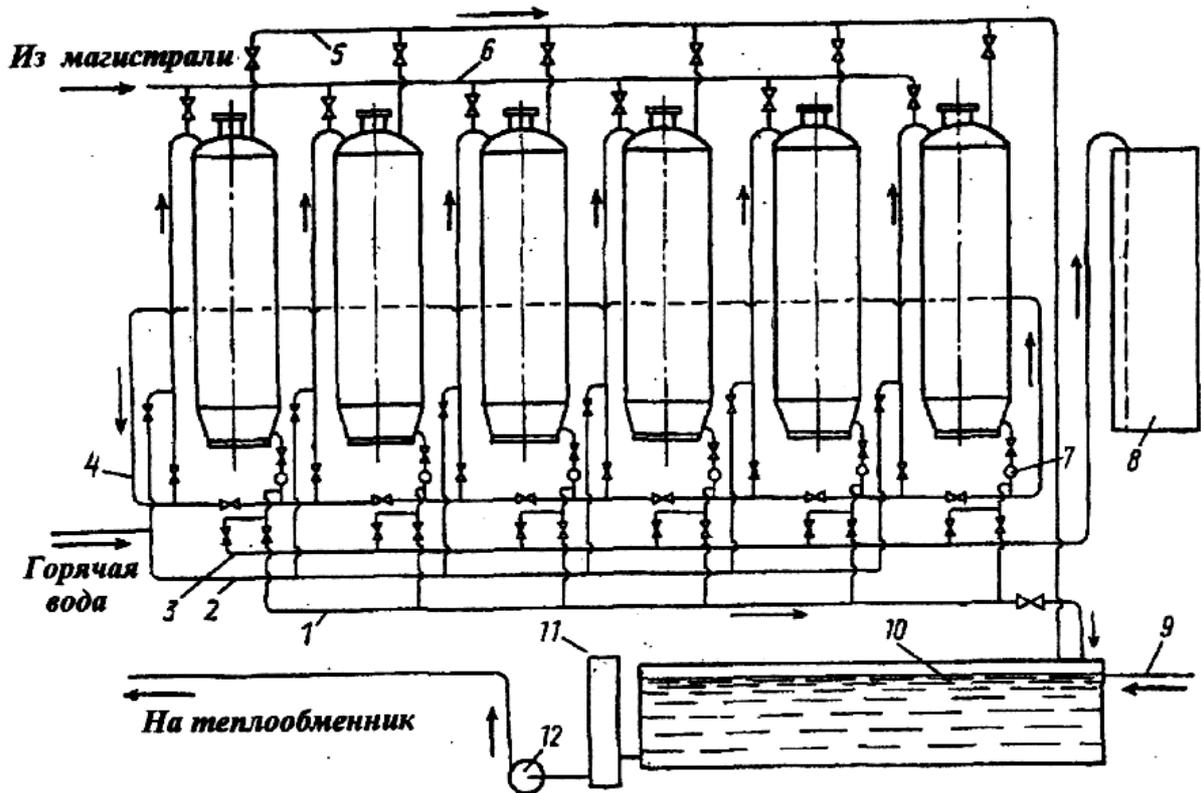
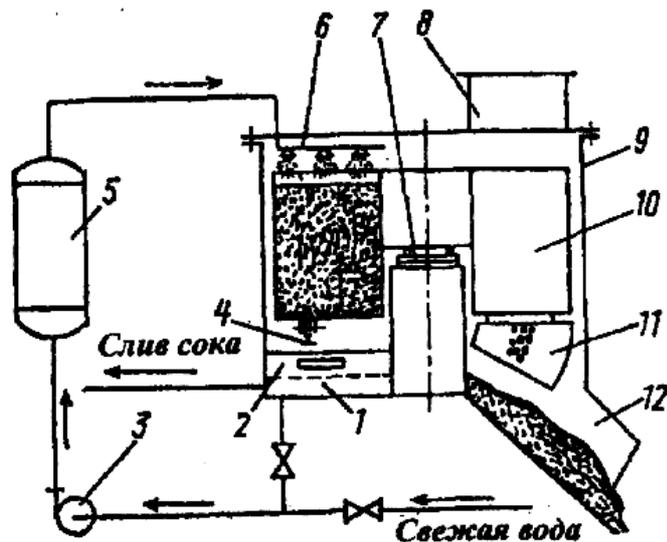


Рис. 34. Схема коммуникаций батареи диффузоров:

1 – линия промоя; 2 – питательная линия; 3 – линия раствора; 4 – линия перекачки; 5 – линия для спуска пара и воздуха; 6 – воздушная линия; 7 – фонарь; 8 – мерник раствора; 9 – добавка барометрической воды; 10 – бассейн промоя; 11 – ловушка; 12 – насос

Рис. 35. Схема карусельного диффузора:

1 – поддон; 2 – секция отстойника; 3 – насос; 4 – направляющая днища; 5 – теплообменник; 6 – ороситель; 7 – опорная планшайба; 8 – бункер загрузки; 9 – корпус; 10 – секция; 11 – откидное днище; 12 – бункер выгрузки



*Выпаривание и уваривание.* Концентрация сухих веществ в соке после экстракции не превышает 3...5%. Упариванием проводят сгущение сока до концентрации 20...25% на многокорпусных выпарных установках, в основном в аппаратах с выносными сепараторами с принудительной цир-

куляцией. Последующее уваривание экстракта ранее проводили в промежуточных пленочных аппаратах Кестнера, реконструированных на ряде заводов с целью увеличения производительности и снижения влажности продукта. В настоящее время для получения твердого экстракта чаще всего используются аппараты АТЭ (рис. 36). Экстракт в них упаривается до концентрации 84...86 %. Он обладает повышенной липкостью, что создает неудобства при его эксплуатации и хранении. Поэтому такой экстракт часто подвергают дополнительной сушке в распылительных сушилках при температуре 140...160 °С. Потери танинов при такой сушке минимальны. Полученный порошкообразный экстракт имеет влажность 5 %.

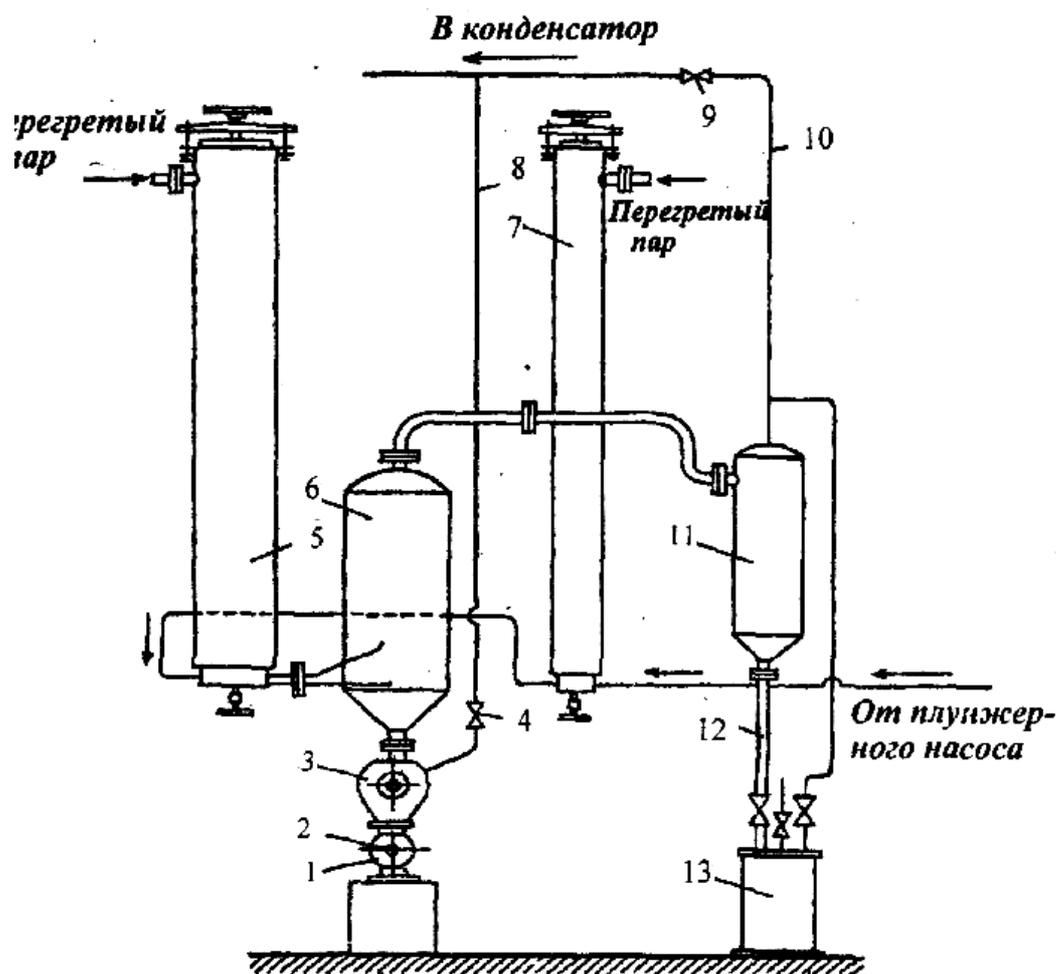


Рис. 36 . Схема аппарата АТЭ, работающего под разрежением:

1 - бункер; 2 - задвижки; 3 - вакуум-камера; 4, 9 - вентили; 5 - испаритель; 6 - сепаратор; 7 - подогреватель; 8, 10 - вакуумные линии; 11 - ловушка; 12 - труба; 13 - конденсатосборник

**Другие направления использования коры.** Согласно проведенным исследованиям, кора может быть использована в качестве:

– компонентов в композиции древесноволокнистых плит и формовочных составов;

- пластификаторов и наполнителей клеев, пластмасс, резины;
- фильтрующих материалов;
- добавок к буровым растворам;
- подслоного материала для уплотнения грунтов в дорожном строительстве, изоляционного материала от промерзания грунтов;
- мульчи для садовых почв, приготовления компостов, подстилки на фермах с последующим использованием в качестве гумуса;
- компонентов в производстве строительных материалов – королита, арболита;
- топлива.

То или иное направление использование коры зависит от экономического профиля района потребления, объема производства и качества самой коры. Из перечисленных методов использования наибольшее распространение получило сжигание, которое проводят в обычных рядовых топках шахтного типа или на цепных решетках вместе с основным топливом или с подсветкой мазутом после предварительного обезвоживания и отжима коры. Короотжимные прессы различной конструкции – валковые, винтовые, цепные, поршневые – обеспечивают влажность не ниже 55...60 %. Такое топливо малоэффективно. Для получения высококалорийного топлива или сырья для получения ряда продуктов из коры проводят ее измельчение и высушивание до влажности 15...25 %. Эффективна сушка в барабанных пневмосушилках. Также имеется технология производства из коры топливных гранул и брикетов, такое производство высокорентабельно.

Дробление коры производится на корорубках КР-6, КРН-1/25, дробилках ДМ-1, -2, ДКУ-1, -2 и др. Рабочим органом дробилок являются била, шарнирно закрепленные на дисках, насаженных на вал. Волокнистые влажные материалы измельчаются хуже. Эти дробилки часто называют молотковыми мельницами. Под молотками размещаются сита.

Также широко используются корорубки роторного типа. Измельчение коры происходит в процессе продвижения ее между неподвижно закрепленными в корпус и установленными на вращающихся дисках ножами. На выходе корорубки установлены специальные сита для просеивания измельченной коры.

После измельчения кору подвергают прессованию под давлением до 70 МПа, что позволяет получать прочные брикеты. Прочность на статический изгиб составляет  $15 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ , выносливость при вращении в барабане не менее 90 %. По теплотворной способности брикеты из коры занимают промежуточное положение между торфяными и угольными. Теплота сгорания рабочей массы составляет 3500...4500 ккал/кг.

С целью определения низшей теплоты сгорания, кДж/кг, влажной коры рекомендованы следующие упрощенные формулы:

- для коры осины, тополя, ели:

$$Q_n^p = 4,19 \cdot (4505 - 51,7 \cdot W);$$

– для коры сосны и лиственницы:

$$Q_n^p = 4,19 \cdot (5000 - 59,0 \cdot W);$$

– для коры березы:

$$Q_n^p = 4,19 \cdot (5135 - 58,8 \cdot W).$$

При  $W = 50 \%$  теплота сгорания коры ели равна 8, сосны – 8,9, березы – 9,2 кДж/кг. При влажности коры 65...68 % пламя в топке гаснет.

Из коры могут быть получены компосты, являющиеся естественными органическими удобрениями. Кора содержит много фенольных соединений и имеет большой гумусовый потенциал. Лубяная и прикамбиальная части коры богаты питательными элементами, необходимыми для развития микроорганизмов. Микрофлора коры срубленного дерева активна. Компосты из коры разлагаются в почве медленно, обеспечивая эффект в течение 5...7 лет. Они обладают большой способностью удерживать влагу и питательные вещества, способствуют аэрации почвы, стимулируют деятельность почвенных бактерий. Компост содержит органически связанный азот, который постепенно становится доступным для питания растений.

Из коры возможно извлечение различных фенольных соединений, например, флаваноидов, а также органических кислот и других ценных веществ, однако в промышленности это направление не реализовано.

Другим перспективным направлением переработки березовой коры является выделение бетулина – ценного биологически активного вещества, представляющего собой тритерпеновый пентациклический двухатомный спирт ряда лупана. Бетулин обуславливает белый цвет коры березы, содержание его в наружном слое от 10 до 30 %.

Из коры березы бетулин можно выделить сублимацией или экстракцией органическими растворителями (этанол, бензол, диэтиловый эфир, дихлорметан, ацетон). Упаренный экстракт подвергается щелочному гидролизу, из гидролизата спирты экстрагируются гексаном, затем их упаривают, растворяют в ацетоне, затем проводят кристаллизацию при температуре  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Направления использования бетулина следующие: антисептик для стерилизации перевязочных материалов; как инсектицид и средство против чесотки; компонент шампуней и других косметических средств. Бетулин благоприятно влияет на рост волос. Предложено использовать бетулин в медицине для предупреждения новообразований. Различные модификации бетулина используют для получения водостойких защитных покрытий, пластификаторов, эмульгаторов.

Одним из перспективных источников получения бетулина является неомыляемая фракция сырого таллового масла при сульфатной варке цел-

люлозы из древесины сосны и березы. На одном из заводов Финляндии таким способом получают до 55 тонн бетулина в год.

Согласно прогнозам, со временем сжигание коры будет вытесняться более квалифицированным ее применением.

### 3. ГИДРОЛИЗНЫЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

#### 3.1. ГИДРОЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Как известно, полисахариды, составляющие около 70 % массы растений на суше, способны подвергаться гидролитическому расщеплению до моносахаридов. Катализаторами этого процесса обычно служат сильные минеральные кислоты. На этих реакциях и основано гидролизное производство. Растительное сырье состоит из двух типов полисахаридов – пентозных и гексозных, что определило организацию в гидролизной промышленности предприятий следующих профилей:

- *дрожжевого*, основанного на переработке всех сахаров в кормовые дрожжи;
- *спиртодрожжевого*, в котором из гексозных сахаров вырабатывается этанол, а из пентозных – дрожжи;
- *фурфурольно-дрожжевого*, в котором вначале сырье обрабатывают с целью получения фурфурола из гемицеллюлозной части, сохраняя целлюлозную для последующего гидролиза и получения дрожжей;
- *ксилозно-дрожжевого*, где вначале гидролизуют главным образом пентозаны для получения ксилозы, а затем гексозаны для производства дрожжей.

##### 3.1.1. Продукты гидролизного производства

Главным продуктом гидролизных производств всегда являлся этанол, хотя выпуск того или иного продукта всегда определялся профилем каждого конкретного предприятия. Продуктами гидролизного производства также являются кормовые белковые дрожжи, фурфурол, диоксид углерода (техническое название – углекислота), ксилит.

Товарные дрожжи содержат следующие основные компоненты, %: сырой протеин (общий белок) 56...43, углеводы 23...20, жиры 2...7, зола 8...11, влага 8...10. Дрожжи следует рассматривать как высококонцентрированный витаминизированный белковый корм, содержащий более 15 видов аминокислот. Наличие витаминов группы В (от В<sub>1</sub> до В<sub>9</sub>), витаминов Н<sub>1</sub> (парааминобензойная кислота) и D<sub>2</sub> (эргостерин), а также микроэлементов (медь, железо, кобальт, цинк, марганец, натрий, кремний и др., до 0,1 % каждый) повышает питательную ценность содержащегося в дрожжах

белка. Благодаря такому составу дрожжей введение их в кормовой рацион животных и птиц существенно повышает эффективность животноводства и птицеводства.

*Фурфурол* – это непредельный гетероциклический альдегид фуранового ряда состава  $C_5H_4O_2$ . Он представляет собой прозрачную бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. Обладая большой реакционной способностью, фурфурол легко образует различные производные, получившие широкое распространение как сырье для многочисленных синтезов органических соединений – фуриловых, фурфуролкарбамидных, фурфуролацетатных, полиэфирных и полиамидных полимерных материалов; используется также как растворитель смазочных масел, канифоли и других веществ. Исходным сырьем для получения фурфурола являются богатые пентозанами кукурузная кочерыжка, овсяная шелуха, хлопковая шелуха, подсолнечная лузга.

*Углекислота* – неверное, но укоренившееся в технике название диоксида углерода  $CO_2$ . При нормальных условиях это бесцветный газ с плотностью по воздуху 1,524. Жидкая углекислота бесцветна и подвижна, масса  $1\text{ м}^3$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  равна 947 кг, при  $15\text{ }^\circ\text{C}$  – 813 кг.

Жидкую углекислоту применяют при электросварке металлов, в литейном производстве, в пожарной технике, в пищевой промышленности для газирования воды, напитков. Твердую углекислоту, или сухой лед, используют как консервант для охлаждения пищевых продуктов, в медицине и т.д.

*Ксилит* представляет собой пятиатомный спирт, получаемый восстановлением D-ксилозы. Химическая формула  $C_5H_7(OH)_5$ . Твердый кристаллический ксилит – кристаллы белого цвета. По сладости он равен сахарозе. Широко применяется для производства различных кондитерских и пищевых продуктов, предназначенных для больных диабетом, а также как сырье в химической промышленности, где используется в производстве эфиров канифоли, ксифталевых смол, заменителей глицерина и др.

### 3.1.2. Сырье для гидролиза

Сырьем для гидролиза чаще всего служат различные виды отходов лесопиления и деревообработки, дрова, отходы переработки сельскохозяйственных культур и некоторые дикорастущие растения.

Количество лесосечных отходов при заготовке древесины может достигать 25 % в виде веток, вершин, пней, коры и т. п. Около 10...12 % мягких отходов (опилки) и 20 % твердых отходов (горбыль, гика, обрезки) образуется при разделке древесины на пиломатериалы, что составляет на крупных лесопромышленных комплексах 400...500 тыс. пл.  $\text{м}^3$  в год. Значительные запасы сырья (10...30 тыс. т щепы в год) образуются на лесохимических заводах, вырабатывающих дубильный экстракт (одубина) и экс-

тракционную канифоль (осмольная щепа после экстракции). Дрова лиственных и хвойных пород, в избытке заготавливаемые в некоторых районах лесоразработок, также являются достаточно важным источником гидролизного сырья.

Гидролизное сырье должно иметь определенный гранулометрический состав (например, размер щепы по длине волокна 5...35 мм, а по толщине 5 мм), содержать коры не более 12 %, гнили не более 6 %, минеральных примесей не более 1 %. Опилки, стружка, одубина, щепа после экстракции пригодны для гидролиза без дополнительной обработки.

Хлопковая шелуха – это твердая оболочка семян хлопчатника. Основная масса шелухи (от 3 до 80 тыс. т в год) скапливается на маслоэкстракционных заводах, выход ее составляет 40...45 % массы семян. Реже используются стебли хлопчатника (гуза-пая), выход которых составляет 0,8 т на 1 т хлопка.

Кукурузная кочерыжка является отходом предприятий, отделяющих кукурузные зерна от початков. Выход кочерыжки 25...35 % массы початков, длина в среднем 10...15 см, диаметр 15...20 см. Запасы только на одном крахмально-паточном заводе составляют 30...40 тыс. т в год.

Подсолнечная лузга – это отход производства подсолнечного масла из семян подсолнечника. Выход ее составляет около 50 % массы перерабатываемых семян. На отдельных заводах запасы ее составляют от 5 до 30 тыс. т в год.

Рисовая и просяная лузга с выходом от 16 до 25 % от массы зерна также может применяться как гидролизное сырье. На крупных предприятиях ее получают от 6 до 12 тыс. т в год.

Важным сырьевым источником также может быть солома хлебных злаков и дикорастущих растений.

Определяющими критериями использования тех или иных отходов является их стоимость, концентрация в районе расположения гидролизного завода и технологические свойства.

Используемое на гидролизных заводах растительное сырье должно содержать в необходимых количествах определенные полисахариды. Химический состав наиболее распространенных видов гидролизного сырья представлен в табл. 11.

Растительные ткани являются единственным источником промышленного получения моносахаридов, являющихся мономерами, из которых образованы полимерные цепи различных полисахаридов – гексозанов и пентозанов. Наиболее ценным растительным сырьем, состоящим примерно на 70...75 % из полисахаридов, является древесина.

Технологический процесс гидролиза полисахаридов до моносахаридов протекает ступенчато через образование промежуточных продуктов с постепенным уменьшением степени полимеризации. Условно механизм

гидролиза целлюлозы в присутствии разбавленной минеральной кислоты представляется следующей схемой:

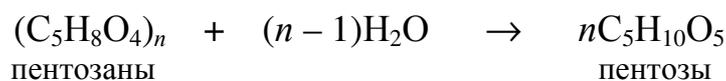
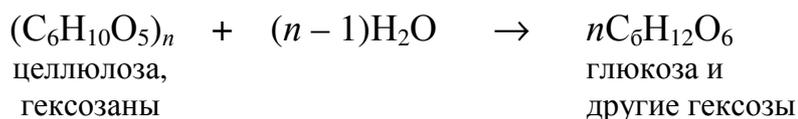
Целлюлоза	→	реакция протекает быстро	} Нерастворимые в воде продукты
Гидроцеллюлоза	→	реакция протекает медленно	
Целлодекстрины	→	(СП 60-10)	} Растворимые в воде продукты
Олигосахариды - формы	→	(СП 10-3)	
Целлобиозы	→	(СП 2-дисахариды $C_{12}H_{22}O_{11}$ )	
D-Глюкоза	→	(моносахариды $C_6H_{12}O_6$ )	

Таблица 11.

Химический состав гидролизного сырья, % массы а.с.в.

Компонент	Ель	Осина	Куку- рузная коче- рыжка	Под- солнеч- ная лузга	Шелуха	
					хлопко- вая	рисовая
Полисахариды:						
легкогидролизуемые	17,3	20,3	37,9	21,9	24,9	18,1
трудногидролизуемые	48,0	44,0	33,4	28,7	34,3	29,0
<i>Всего</i>	65,3	64,3	71,3	50,6	59,2	47,1
Пентозаны+уроновые кислоты	9,2	24,3	40,2	28,6	42,1	36,4
Гексозаны	58,7	45,4	36,7	28,0	34,4	32,0
Целлюлоза	46,1	41,8	-	-	-	-
Лигнин	28,1	21,8	15,2	28,2	30,6	19,0
Зола	0,3	0,3	1,1	2,2	2,5	18,0
Смолы (экстрагируе- мые эфиром)	0,9	2,8	0,3	2,0	0,6	2,1

Реакции полного гидролиза полисахаридов древесины можно выразить уравнениями:



Нежелательной побочной реакцией, протекающей одновременно с гидролизом полисахаридов, является деструкция моносахаридов с образованием различных продуктов их распада: оксиметилфурфуrolа, фурфуро-

ла, муравьиной кислоты и др. Ее катализатором служит та же минеральная кислота. Как с повышением температуры процесса, так и с увеличением концентрации кислоты скорость гидролиза повышается. Скорость распада моносахаридов определяется теми же факторами, что и скорость их образования из полисахаридов. Режим гидролиза следует подбирать так, чтобы деструкцию моносахаридов свести к минимуму.

### 3.1.3. Технология гидролиза

Наибольшее распространение получил метод перколяционного гидролиза, предложенный Шоллером в 1926–1928 гг. и впервые осуществленный в промышленном масштабе в СССР. Гидролиз проводится в присутствии разбавленной серной кислоты концентрацией 0,2...1 % при температуре 180...190 °С и давлении 1...1,5 МПа. Регенерация кислоты отсутствует. Особенности метода являются периодичность загрузки сырья и непрерывность перколяции кислоты, заключающейся в том, что разбавленная свежая кислота концентрацией 0,5 % при температуре 180...190 °С непрерывно фильтруется через слои измельченного растительного сырья и образовавшиеся в результате гидролиза сахара и другие продукты переходят в раствор и вместе с ним непрерывно удаляются из реакционного пространства. Содержащий сахара и другие продукты распада растительного сырья удаляемый раствор кислоты называют гидролизатом. Упрощенная технологическая схема получения гидролизата представлена на рис. 37.

Процесс гидролиза растительного сырья ведется в стационарных гидролизаторах, работающих под давлением. В промышленности применяют гидролизаторы вместимостью от 18 до 160 м<sup>3</sup>, изготавливаемые из кислотоупорной стали. Гидролизатор (рис. 38) представляет собой вертикальный цилиндрический стальной сосуд сварной конструкции со сферической верхней и конической нижней частями. Сферическая часть заканчивается загрузочной горловиной, закрываемой крышкой. Нижний конус оснащен выхлопным устройством для удаления лигнина после окончания процесса гидролиза сырья. В верхней части аппарата имеются штуцера для подачи варочной кислоты, сдувки паров воздуха и газов и для присоединения контрольно-измерительных приборов.

Для отделения гидролизата от лигнина в нижнем конусе гидролизатора установлены фильтрующие устройства. Они состоят из кислотоупорных труб, на поверхности которых выполнены отверстия диаметром 4 мм. На рис. 38 показано расположение фильтрующих устройств с вертикальной перколяцией кислоты. Примерно в середине цилиндрической части имеются две опорные лапы. Одну лапу устанавливают на две шарнирные опоры, опирающиеся на датчик манометрического весомера, а вторую закрепляют на шарнирной опоре. Процесс гидролиза состоит из операций загрузки в аппарат измельченного сырья, закачки кислоты, подогрева со-

держимого аппарата, собственно перколяции, промывки лигнина водой, отжима остатка гидролизата и удаления лигнина из гидролизатора.

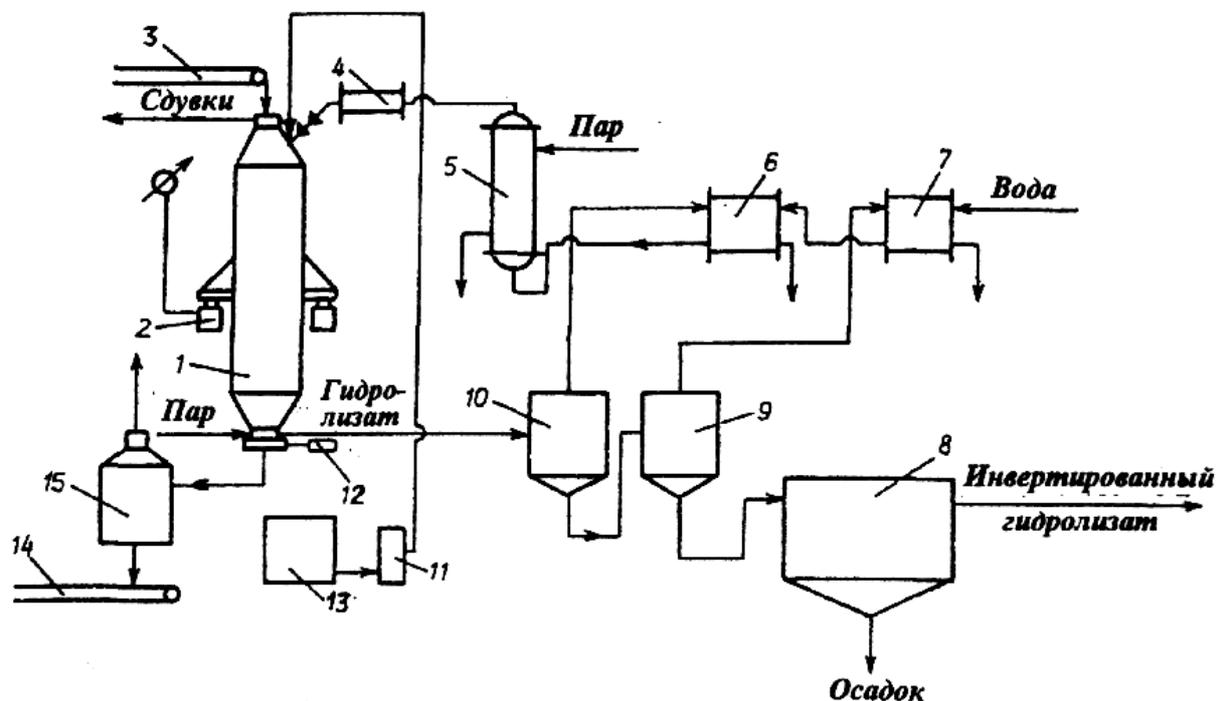


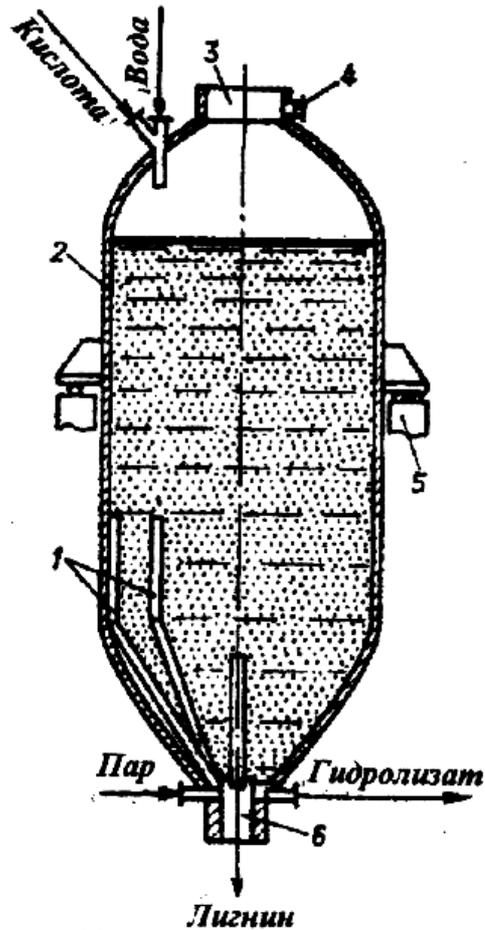
Рис. 37. Технологическая схема получения гидролизата по методу непрерывной перколяции:

1 – гидролизатор; 2 – весомер; 3 – транспортер сырья; 4 – струйный подогреватель; 5 – подогреватель; 6, 7 – решоферы; 8 – инвертор; 9, 10 – испарители; 11 – мерник кислоты; 12 – быстродействующий клапан; 13 – бак кислоты; 14 – транспортер лигнина; 15 – циклон

С помощью специального транспортера измельченное сырье загружается в гидролизатор. Масса загружаемого сырья, зависящая от его происхождения, вида, гранулометрического состава, влажности и других факторов, существенно влияет на производительность гидролизатора. Плотность загрузки повышается при совместной загрузке щепы с опилками, а также при смачивании сырья.

Подачей острого пара через нижний штуцер осуществляют нагрев содержимого гидролизатора и подъем давления до заданного значения. В процессе нагрева и подъема давления производят 2–3 сдувки парогазовой смеси для удаления воздуха и летучих продуктов. Содержимое аппарата нагревается до 140...160 °С в течение 30...60 мин в зависимости от принятого режима. Значительная часть гемицеллюлоз успевает перейти в раствор уже в начале процесса гидролиза.

Процесс перколяции начинается после достижения заданных значений температуры и давления. Данная операция включает подачу горячей воды и серной кислоты через смеситель и одновременный отбор гидролизата из нижней части гидролизатора. В течение периода перколяции со-



38.

Рис.4.2. Гидролизатор:

1 – фильтрующие устройства; 2 – корпус; 3 – загрузочная горловина; 4 – сдувной штуцер; 5 – весомер; 6 – выхлопная горловина

действующий клапан нижней горловины гидролизатора, и лигнин устремляется по выдувной трубе в циклон. Выгрузка, или «выстрел», продолжается несколько десятков секунд. В циклоне погашается живая сила массы и лигнин отделяется от паров самоиспарения, которые отводятся через центральную выхлопную трубу в атмосферу. Лигнин сосредотачивается на днище циклона, из которого он удаляется вращающимся выгребным механизмом через разгрузочные отверстия в днище. Лигнин грузят на транспортные средства и вывозят по назначению. Подача серной кислоты в смеситель производится насосом через мерник, который питается от расходного бака по самотечному кислотопроводу.

Отбираемый в процессе перколяции и отжима из нижней части каждого гидролизатора гидролизат подается через индивидуальный трубопровод к коллектору и далее поступает на испарительное охлаждение, которое производится ступенчато в двух или трех последовательно соединенных испарителях. Давление в них снижается от одной ступени к другой

гласно принятому режиму изменяется расход серной кислоты, воды, температура и скорость отбора гидролизата. Это связано с тем, что по мере гидролиза снижается содержание сахаров в сырье и происходит его усадка. Количество отбираемого гидролизата за варку характеризуется гидромодулем выдачи гидролизата, под которым понимают отношение объема отобранного гидролизата к массе загруженного абсолютно сухого сырья ( $\text{м}^3/\text{т}$ ). Отбор гидролизата осуществляют до достижения определенной массы в гидролизаторе, которая определяется весомером.

Подачу кислоты прекращают перед завершением гидролиза и осуществляют промывку лигнина горячей водой. Затем отключают подачу воды и остатки ее отжимают. Эту операцию называют сушкой.

Удаление лигнина из гидролизатора производят следующим способом. Сначала снижают давление до 0,6...0,7 МПа сдувкой пара. Затем открывают быстро-

так, что из последнего испарителя гидролизат стекает с температурой около 100 °С и при атмосферном давлении. Пары самоиспарения гидролизата направляют в решоферы для конденсации и нагрева идущей на перколяцию воды. При правильном ведении режима с использованием регенерированного тепла путем теплообмена можно нагреть воду до 145 °С. До температуры 180...190 °С вода последовательно нагревается сначала в подогревателе, а затем в струйном водоподогревателе.

Известно несколько промышленных режимов гидролиза, которые зависят от профиля завода и требований к биологической доброкачественности гидролизатов.

На заводах для переработке сырья, содержащего большое количество легкогидролизуемых пентозанов (кукурузной кочерыжки, хлопковой, овсяной и рисовой шелухи, подсолнечной лузги и древесины лиственных пород), широко применяется ступенчатый гидролиз. Это делается с целью отдельного получения пентозных и гексозных гидролизатов. Пентозные гидролизаты сохраняются при такой технологии в большей степени, из них получают ксилит, а из гексозных – дрожжи или этиловый спирт.

При получении ксилита необходимая доброкачественность гидролизатов достигается проведением гидролиза в две ступени. Первая ступень (облагораживание) проводится с перколяционной промывкой растительного сырья горячей водой (100 °С) с целью удаления дубильных веществ, пектинов, жиров, смол, растворимого лигнина и других веществ. На этой ступени растворяется около 10 % исходного сырья. После облагораживания сырье освобождается от избытка воды, и начинается пентозный гидролиз с помощью 3%-ной серной кислоты при 110...130 °С в течение 3 ч. Концентрация пентозных сахаров в гидролизате достигает 6 %, его доброкачественность 65...68 %. Для достижения доброкачественности 98...99 %, гидролизат подвергается очистке. Гидрированием пентозных гидролизатов получают ксилит. Каталитическое гидрирование протекает при температуре 120 °С в реакторах, через которые пропускается гидролизат с водородом. Выход товарного ксилита составляет около 75 % от сухих веществ гидрированного гидролизата.

Для производстве фурфурола используется то же растительное сырье, что и при производстве ксилита. Технология основана на отгонке образующегося фурфурола с водяным паром при проведении гидролиза по специальному режиму. Перед гидролизом сырье смешивается с серной кислотой концентрацией 10...15 % в смесителе при гидромодуле 0,2...0,3 и поступает в гидролизаппарат. Содержимое гидролизаппарата подогревается до температуры 160...170 °С подачей острого пара и затем выдерживается при этой температуре 2...3 ч. В этих условиях содержащиеся в растительном сырье пентозаны гидролизуются до пентоз и уроновых кислот, которые превращаются в фурфурол. Образовавшийся фурфурол смешивается с водяным паром и уносится из гидролизаппарата в конденсационную сис-

тому. После конденсации паров образующийся фурфурольный конденсат с содержанием 3...4 % фурфуrolа очищается от примесей и превращается в товарный продукт. После отгонки фурфуrolа остаток растительного сырья состоит главным образом из целлюлозы и лигнина и подвергается обычному перколяционному гидролизу при температуре 180...190 °С с разбавленной серной кислотой концентрацией 0,7...1 %. Полученный при этом гексозный гидролизат после очистки и нейтрализации используется в дрожжевом производстве.

### 3.1.4. Характеристика гидролизатов и их очистка

Получаемые при перколяционном гидролизе растительных тканей гидролизаты представляют собой разбавленные растворы смеси моносахаридов и содержат ряд примесей различного происхождения:

- продукты неполного гидролиза углеводов (целлодекстрины, ксилондекстрины, олигосахариды, целлобиозы);
- продукты распада сахаров (фурфуrol, оксиметилфурфуrol, муравьиная кислота);
- неуглеводные компоненты растительной ткани (уксусная кислота, метиловый спирт, скипидар, формальдегид, низкомолекулярные фракции лигнина, гуминовые вещества);
- катализатор (серная кислота и продукты ее взаимодействия с зольными элементами сырья).

Содержание в гидролизатах редуцирующих веществ (РВ) является их основной характеристикой. РВ – это вся сумма органических соединений, обладающих восстанавливающей способностью: моносахариды и некоторые примеси, фурфуrol, оксиметилфурфуrol, формальдегид и лигно-гуминовые вещества. Содержание РВ примерно соответствует содержанию моносахаридов в гидролизатах, поэтому оно является основным показателем химико-технологического контроля производственной деятельности гидролизного завода. Концентрация РВ в гидролизатах зависит от вида сырья и режима его гидролиза и обычно находится в пределах 2,5...3,5 %.

Состав смеси моносахаридов гидролизатов зависит от вида растительного сырья и обусловлен составом полисахаридов, входящих в состав растительных тканей.

К сбраживаемым сахарам относятся глюкоза, галактоза и манноза, из них при спиртовом брожении продуцируется этиловый спирт. В гидролизатах хвойных пород древесины содержится 75...90 % сбраживаемых сахаров, а в гидролизатах сырья, богатого пентозанами, – 45...60 %.

Наличие примесей в гидролизатах отрицательно сказывается на жизнедеятельности дрожжей при выращивании их на этих средах. Поэтому перед биохимической переработкой гидролизаты подвергают очистке. Определяющей характеристикой является показатель биологической добро-

качественности гидролизатов, под которым понимают отношение содержания в гидролизате основного продукта к общему содержанию сухих веществ. Следовательно, снижение содержания примесей в гидролизатах повышает их биологическую доброкачественность.

Уменьшение содержания декстринов (целло- и ксилодекстринов, олигосахаридов и целлобиоз) в гидролизате достигается в процессе инверсии после выдачи из гидролизаппарата. Декстрины из примесей превращаются в моносахариды, поэтому проведение этого процесса целесообразно. Одновременно снижается также содержание оксиметилфурфурола, лигногуминовых веществ и других примесей.

Процесс инверсии осуществляется выдержкой гидролизата в специальных непрерывнодействующих аппаратах (инверторах) при 100 °С в течение 8 ч. Инверторы – это стальные резервуары, состоящие из центральной и цилиндрической частей, нижнего конуса и верхней конусной крышки. Вместимость инверторов колеблется от 500 до 1000 м<sup>3</sup>.

Необходимо, чтобы для последующей биохимической переработки гидролизаты были нейтрализованы до рН 4,0...5,6, очищены от взвешенных частиц, обогащены растворимыми солями, содержащими фосфор и азот, необходимые для минерального питания дрожжей, и охлаждены до температуры 33...37 °С. Приготовленный таким образом гидролизат называется суслом.

Содержащий кислоту гидролизат нейтрализуется в зависимости от характера нейтрализуемого агента до рН 3,2...5,4. Необходимо нейтрализовать всю свободную серную и муравьиную кислоты. Этому соответствует рН 3,0...3,2. Наиболее часто свободную серную и муравьиную кислоты в гидролизате нейтрализуют известью, а часть остальных органических кислот – аммиаком. то есть на гидролизных заводах нейтрализация осуществляется в две ступени. Известь применяется в виде известкового молока, представляющего собой суспензию гидроксида кальция в воде, содержащую около 150 г оксида кальция в 1 л.

Нейтрализация гидролизата производится непрерывным способом в вертикальных цилиндрических нейтрализаторах вместимостью от 34...100 м<sup>3</sup>. После инверсии горячий кислый гидролизат центробежным насосом подается в нейтрализатор первой ступени, где он смешивается в необходимой пропорции с известковым молоком и раствором питательных солей. Частично нейтрализованный гидролизат из нейтрализатора поступает в нейтрализатор второй ступени, где он смешивается с аммиачной водой и где уровень рН доводится до заданного значения. Нейтрализованный и обогащенный питательными солями гидролизат центробежным насосом подается в отстойник, где он освобождается от взвешенных частиц, а затем по сливной трубе поступает в сборник гидролизата. Далее горячий гидролизат транспортируется в непрерывнодействующую вакуум-охладительную установку, где охлаждается с 85...95 до 30...35 °С, после

чего поступает в аэратор. Там он обрабатывается распыленным воздухом, при этом часть примесей коагулирует и образует хлопья. Из аэратора аэрированное сусло перекачивается в отстойник, там оно освобождается от образовавшихся взвешенных частиц и собирается в накопительном сборнике, откуда по мере необходимости поступает в следующий цех для биологической переработки.

### **3.2. ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ И ГИДРОЛИЗАТОВ БИОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Гемицеллюлозы и лигнин древесины в процессе сульфитной варки целлюлозы переходят в сульфитный щелок в виде продуктов, пригодных для дальнейшей переработки. В результате гидролиза гемицеллюлоз и частично целлюлозы образуются пригодные для биохимической утилизации моносахариды и органические кислоты, а сульфонированный лигнин щелока (лигносульфонаты) представляет собой высокомолекулярное поверхностно-активное вещество. Таким образом, органические вещества сульфитного щелока могут быть комплексно переработаны с получением ценных продуктов: белковых кормовых дрожжей, этилового спирта, жидкой и твердой углекислоты, растворителей и органических кислот, ванилина и сиреневого альдегида, дубителей и т. д.

В результате проведения сульфитной варки целлюлозы нормального выхода из древесины ели в щелоке присутствуют пять моносахаридов в следующем примерном соотношении, %: гексозы – манноза 50, галактоза 15, глюкоза 5; пентозы – ксилоза 25, арабиноза 5. Концентрация РВ в сульфитном щелоке от варки еловой древесины составляет 2,5...3,0 %, концентрация уксусной кислоты – 0,3...0,4 %.

Полное превращение сахаров в моносахариды – питательные продукты для микроорганизмов – и создание среды, обеспечивающей возможность их активной жизнедеятельности – это главная задача подготовки сульфитных щелоков к биохимической переработке, также как и подготовки гидролизата. Сюда входят операции по удалению избытка диоксида серы из щелока, его нейтрализации и обогащению питательными солями.

Щелок подготавливается следующим образом. Он поступает с целлюлозного завода и собирается в сборнике сырого щелока. Подогретый в теплообменнике до 95...97 °С, он подается в специальную колонку, где продувается паром. Обработкой щелока паром осуществляется извлечение SO<sub>2</sub> (до 50 % общего содержания SO<sub>2</sub> в щелоке) и одновременное его облагораживание за счет удаления летучих компонентов (фурфурола и др.). Расход пара составляет 40...50 кг/м<sup>3</sup> щелока. Для удаления избытка сульфата в щелоках на растворимых основаниях после обработки паром щелок окисляют кислородом воздуха, продуваемым через него в окислительном баке. После этого щелок поступает в нейтрализатор, где нейтрализуется

известковым молоком вначале до  $\text{pH} = 3,5$ . В емкостях-выдерживателях завершается процесс нейтрализации и происходит укрупнение частиц  $\text{CaCO}_3$  (шлама), которые затем легче осаждаются и удаляются при осветлении щелоков в отстойниках. Необходимые для жизнедеятельности дрожжей минеральные питательные вещества – раствор хлористого калия и вытяжку суперфосфата – добавляют в выдерживатель. Осветленный щелок до температуры  $35...37\text{ }^\circ\text{C}$  охлаждается в теплообменниках, нейтрализуется 25%-ным раствором аммиака до  $\text{pH} = 4,0...5,5$ , одновременно обогащаясь азотным питанием, и поступает в сборник щелока. Таким образом получают щелок, имеющий указанные параметры и обогащенный питательными солями, то есть готовый к биохимической переработке. Подобно гидролизату, в гидролизном производстве его называют суслом или субстратом.

Переработка гидролизата и сульфитных щелоков биохимическими методами проводится одинаково и заключается в использовании микроорганизмов для получения кормовых белковых дрожжей, этилового спирта и углекислоты, средой жизнедеятельности которым служит сусло.

### 3.2.1. Технология производства дрожжей

**Технологическая схема дрожжевого производства.** Технология получения товарных дрожжей состоит из трех основных стадий: выращивание, выделение дрожжей из бражки и их обезвоживание.

В дрожжерастильных чанах (инокуляторах) осуществляется выращивание биомассы и делится на два процесса: получение засевных дрожжей в отделении чистой культуры и выращивание товарных дрожжей. Выделение дрожжей делится на две ступени: извлечение из бражки флотацией; сгущение на сепараторах. Обезвоживание также состоит из нескольких операций: сначала дрожжи плазмолизуются, затем упариваются на выпарной установке и после этого окончательно высушиваются на распылительной сушилке.

Схема дрожжевого производства представлена на рис. 39.

Выращенная в лаборатории чистая культура дрожжей, засеивается в малую дрожжанку 1, где ведется выращивание периодическим способом. Затем дрожжи из малой дрожжанки подаются в большую 2, а из большой – в малый инокулятор (засевной чан) 3. В нем выращивание дрожжей ведется непрерывным способом. Засевные дрожжи, выращенные в отделении чистой культуры, непрерывно подаются из малого инокулятора в производственный инокулятор 4. Сюда же поступают из сборника 19 сусло, воздух при помощи воздуходувки, питательные соли 6, аммиачная вода 5; пар отводится из конденсатора 18. Дрожжи, выросшие в инокуляторе, непрерывно отбираются в виде дрожжевой пены и самотеком поступают во флотатор 17. В нем происходит расслоение пены на бражку без дрожжей и пе-

ну, обогащенную дрожжами по сравнению с той, что поступила из инокулятора. Во внутреннем стакане флотатора пена гасится.

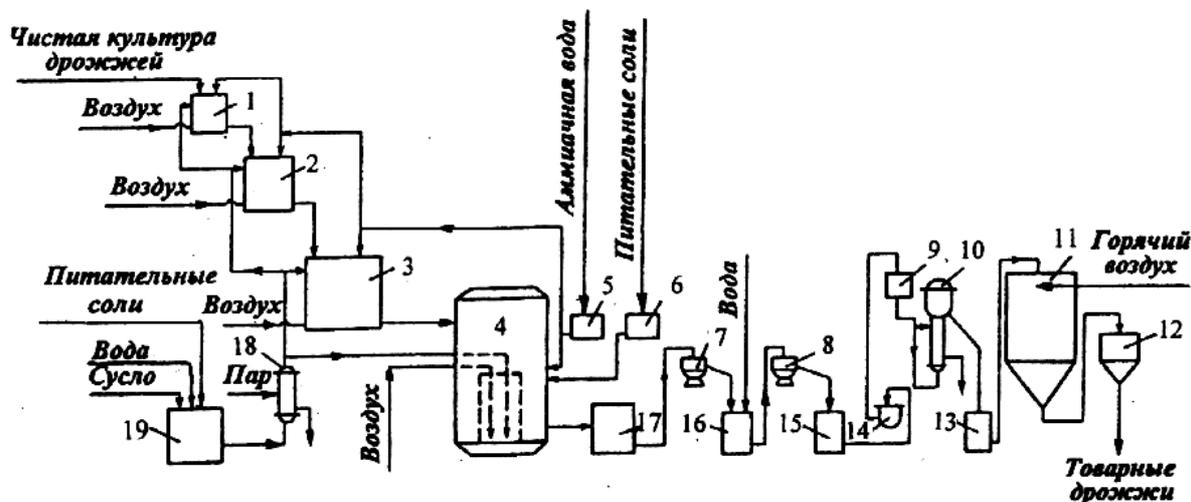


Рис 39. Схема дрожжевого производства

Полученная суспензия с концентрацией дрожжей 60...80 г/л отбирается из него насосом и подается для сгущения на первую ступень сепарации 7, где отделяется еще часть бражки. После первой ступени сепарации (150...250 г/л) суспензия поступает в промывной чан 16, куда для промывки дрожжей подается вода. Суспензия после разбавления водой подается насосом на вторую ступень сепарации 8, где происходит сгущение дрожжей до 500...600 г/л. Готовая дрожжевая суспензия промывается и насосом 15 подается в плазмолизатор 14. Сюда же подается пар. Здесь происходит подогрев суспензии до 80 °С, при этом дрожжевые оболочки разрушаются, содержимое клеток вытекает, и суспензия становится более текучей. Из сборника 9 плазмолизат поступает на вакуум-выпарную установку 10 для упаривания до концентрации 12,5 % сухих веществ. Упаренный плазмолизат подается в емкость 13, а затем на распылительную сушилку 11, где высушивается в токе горячего воздуха до содержания влаги 8...10 %. Готовые сухие дрожжи из сушилки поступают на упаковку 12 и расфасовываются в бумажные мешки по 20...25 кг.

**Факторы технологического режима.** Эти факторы имеют перво-степенное влияние на жизнедеятельность дрожжей и их выход.

**Состав среды.** В промышленности в качестве питательных составов применяются три вида гидролизных сред: гидролизат, сульфитный щелок, сульфитно-спиртовая барда. Они служат источником набора дрожжами биомассы. Дрожжи в процессе жизнедеятельности усваивают такие входящие в состав гидролизных сред соединения, как сахара и органические кислоты (главным образом уксусная). Основное различие между этими средами заключается в количестве содержащихся в них питательных веществ и в соотношении сахара (РВ) и органических кислот. Так, в гидроли-

зате содержится 3...3,5 % РВ и только 0,3...0,45 % органических кислот. В барде содержится РВ 0,6...0,7, органических кислот около 0,2 %. Состав сахаров сульфитных щелоков, барды и гидролизата также различается. В барде содержатся только пентозные сахара, в гидролизате и щелоке около 20 % сахаров составляют пентозы, около 80 % – гексозы.

Чтобы развитие дрожжей на какой-либо питательной среде протекало нормально, необходимо, чтобы эта среда содержала источники всех элементов, которые входят в состав дрожжевой клетки. Поэтому все питательные среды обогащаются такими элементами питания, как азот, фосфор, калий, магний и т.д. Все элементы вводятся в виде солей в определенном количестве. Для обеспечения 50%-ного выхода дрожжей от РВ следует задать не менее 4 % азота и 2 %  $P_2O_5$  от РВ или с учетом необходимого избытка -5 % азота и 2,5 %  $P_2O_5$  от РВ сусла. Соли дозируются в сборник сусла или инокуляторы в виде водного раствора, в котором отдельные элементы находятся в необходимом для дрожжей соотношении.

На гидролизных заводах используются следующие реагенты – источники питательных солей: аммиачная вода (с содержанием азота 16...20 %); сульфат аммония (с содержанием азота 20 %); диаммонийфосфат (с содержанием 50 % усвояемого  $P_2O_5$  и 13,5 % азота); суперфосфат (19...20 %  $P_2O_5$ ); хлорид калия (61 % калия в пересчете на  $K_2O$ ).

*Кислотность среды.* Оптимальное значение рН принимается 3,8...4,6. Дрожжи при этом быстро развиваются и дают высокий выход биомассы.

*Температура.* Оптимальная температура выращивания дрожжей зависит от их расы. Для принятых в промышленности культур она находится в пределах, °С: *Candida scottii* 37...38; *Candida tropicalis* 34...36; *Candida utilis* 30...32.

*Время роста.* Выход дрожжей от РВ и производительность инокулятора определяются временем роста дрожжевой клетки. При соблюдении оптимального режима для удвоения биомассы дрожжей достаточно 2 ч. На практике время роста дрожжей гидролизных средах находится в пределах 3,5...5 ч, меньшее значение для выращивания на средах с содержанием РВ < 1 % и большее при выращивании на средах с РВ 2...3 %.

*Расход воздуха и производительность инокулятора.* Воздух является источником кислорода, необходимого для жизнедеятельности дрожжей, и одновременно служит для перемешивания содержимого инокулятора. В промышленности расход воздуха принят около 25 м<sup>3</sup> на 1 т товарных дрожжей. На практике эта цифра колеблется от 17 до 40 м<sup>3</sup>/т.

Инокуляторы с аэрлифтной системой распределения воздуха обеспечивают высокую производительность. В промышленности достигнута выработка товарных дрожжей на инокуляторах вместимостью 320 м<sup>3</sup> 5 т в сутки, а на инокуляторах вместимостью 600 м<sup>3</sup> 9...10 т в сутки.

### 3.2.2. Технология производства этанола и углекислоты

Переработкой гидролизатов и сульфитных щелоков от варок древесины хвойных пород, содержащих гексозные (сбраживаемые) моносахариды, получают этанол (этиловый спирт). Спиртовое брожение осуществляется с помощью фермента зимазы (спиртообразующих дрожжей), расщепляющего гексозные сахара до этилового спирта и углекислого газа:



Реакция брожения не полностью изучена. Из суммарной реакции следует, что из 110 кг гексоз может быть получено 51,14 кг этилового спирта или при плотности спирта 0,792 г/см<sup>3</sup> и температуре 15 °С – 69,34 л. Реальный же выход вследствие побочных реакций не превышает 61 л (по бражке). При этом в бражке наряду с этиловым содержится от 4 до 7 % метилового спирта. Брожение ведется непрерывным методом при температуре 32...35 °С в бродильной батарее, состоящей из двух параллельно работающих головных чанов и одного дображивающего (хвостового) чана. Вместимость каждого чана в среднем равна 300 м<sup>3</sup>. Для улавливания образующегося углекислого газа головные чаны закрываются.

В процессе брожения сусло непрерывно подается сверху в головные чаны и смешивается в них с непрерывно поступающей дрожжевой суспензией. Концентрация дрожжей в этих чанах 15...20 г/л (в пересчете на пресованные). Из головных чанов бродящую жидкость непрерывно подают в дображивающий чан, в котором завершается процесс брожения, и далее на сепараторах отделяют дрожжи от сульфитно-спиртовой бражки, содержащей спирт в концентрации 1...1.3 %. Дрожжевую суспензию, отделенную на сепараторах, возвращают в головные чаны, сульфитно-спиртовую бражку направляют в брагоректификационное отделение. Продолжительность брожения составляет 6...8 ч.

Процесс отгонки и очистки спирта осуществляются в брагоректификационном отделении на перегонных и ректификационных колоннах. В общем случае процесс представляется отгонкой спиртовой фракции (этиловый и метиловый спирт) паром в бражной колонне. Обесспиртованное сусло (спиртовая барда) поступает в дрожжевой цех, а спиртовой конденсат направляют в специальную колонну (эпюрационную) для удаления из него эфиров и альдегидов, после чего направляют в спирторектификационные колонны. В этих колоннах этиловый и метиловый спирты разделяют, концентрируют, очищают и получают на выходе товарные продукты.

В процессе спиртового брожения в количестве 96 % массы спирта образуется углекислый газ, являющийся побочным продуктом. Его улавливают и после очистки превращают в жидкую или твердую углекислоту.

Выход продукта составляет 50...60 % теоретического. Производство углекислоты высокорентабельно.

Газ, выходящий из бродильных чанов собирают, в газгольдере. Технология получения жидкой углекислоты включает операции чистки, компримирования и конденсации газа. Для очистки газ последовательно пропускают через ряд колонок, в которых содержащиеся в углекислоте летучие органические вещества окисляются разбавленным раствором  $\text{KMnO}_4$ . Затем газ промывают газ водой, обезвоживают его в слое древесного угля и освобождают от пахнущих примесей, сорбирующихся на активном угле. Очищенный газ сжимают в компрессоре в три ступени, последовательно увеличивая давление до 490, 1770 и 7000 кПа, охлаждают в холодильнике и дополнительно очищают его после каждой ступени сжатия. Сухой углекислый газ, сжатый до 7000 кПа, охлаждают водой и при критической температуре 31,1 °С конденсируют в жидкость, заполняют ей баллоны и отправляют их на склад готовой продукции.

## Вопросы для самостоятельной работы

1. Понятие «комплексная химическая переработка древесины».
2. Сырьевая база для комплексной химической переработки древесины.
3. Основные направления комплексной химической переработки древесины.
4. Основные направления лесохимических производств.
5. Основные продукты лесохимических производств.
6. Основные продукты пиролиза древесины.
7. Основные технологические операции пиролиза древесины.
8. Температурный режим пиролиза древесины.
9. Стадии пиролиза древесины.
10. Продукты пиролиза древесины: неконденсируемые газы.
11. Жидкие продукты пиролиза древесины.
12. Основные характеристики древесного угля.
13. Общая технологическая схема пиролиза древесины.
14. Подготовка древесного сырья к пиролизу.
15. Реакторы пиролиза древесины.
16. Реакторы пиролиза древесины периодического действия.
17. Реакторы пиролиза древесины непрерывного действия.
18. Древесный уголь как товарный продукт пиролиза.
19. Основные направления переработки и использования древесного угля.
20. Получение активных углей.
21. Получение древесноугольных брикетов.
22. Получение древесноугольного карбюратора.
23. Роль отдельных компонентов древесины в образовании жидких продуктов пиролиза.
24. Влияние условий пиролиза на образование жидких продуктов.
25. Выделение из парогазов, состав и использование жидких продуктов пиролиза древесины.
26. Смолы пиролиза древесины и их переработка.
27. Основные направления канифольно-скипидарного производства.
28. Технология канифольно-терпентинного производства.
29. Технология канифольно-экстракционного производства.
30. Основные побочные продукты производства целлюлозы, их значение и направления использования.
31. Виды талловых продуктов и направления их использования.
32. Получение таллового масла.
33. Переработка таллового масла.
34. Основные направления переработки канифоли и скипидара.
35. Виды канифоли и направления их использования.
36. Вторичные продукты на основе канифоли.

37. Основные направления переработки и использования канифоли.
38. Основные направления переработки и использования скипидара.
39. Полимеризованная, диспропорционированная и гидрированная канифоль.
40. Получение и применение аддуктов канифоли.
41. Сложные эфиры на основе канифоли.
42. Отдельные представители терпенов и направления их использования.
43. Производные терпенов и направления их использования.
44. Основные направления переработки древесной зелени.
45. Основные направления переработки коры.
46. Состав древесной зелени.
47. Производство витаминной муки из древесной зелени.
48. Производство эфирного масла из древесной зелени.
49. Производство хлорофиллокаротиновой пасты.
50. Цели и задачи гидролизных и микробиологических производств.
51. Характеристика продукции гидролизного производства.
52. Технологический режим гидролиза растительного сырья.
53. Состав гидролизатов и их очистка от примесей.
54. Сахара как основные компоненты гидролизатов.
55. Факторы технологического режима гидролиза.
56. Основные способы гидролиза растительного сырья.
57. Основное оборудование гидролиза растительного сырья.
58. Производство углекислоты.
59. Технология производства белковых кормовых дрожжей.
60. Основные факторы дрожжевого производства.

## Заключение

Материал, представленный в учебно-методическом пособии и предназначенный для изучения студентами специальности «Технология химической переработки древесины», охватывает практически все основные направления лесохимических и гидролизных производств. Рассматриваемые вопросы являются актуальными в современной теории и технологии комплексной химической переработке древесины, а указанные ее направления – достаточно перспективными. Это особенно очевидно в связи с современной экономической ситуацией в России, когда многие технологии переработки древесной биомассы, не будучи и в СССР достаточно развитыми с технологической точки зрения, а находившиеся скорее в стадии освоения, в 1990-х гг. оказались либо сведенными к предельному минимуму, либо вовсе утраченными. В частности, значительный ущерб потерпели гидролизное и экстракционное производство, переработка древесной зелени и коры. И всё это – при широчайшей доступности сырья, возможности получения множества высокоценных продуктов, высокой рентабельности производств при условии их правильной организации. В будущем необходимо новое освоение этих производств, совершенствование их технологий на основе теоретических разработок, создание современных технологических линий с высокой степенью автоматизации. Эти задачи предстоит решать инженерам-технологам специальности «Технология химической переработки древесины», поэтому они должны иметь максимально полное представление о них. Для наиболее полного ознакомления с современной теорией и технологией лесохимических и гидролизных производств студентам в процессе проработки лекций и работы с учебным пособием рекомендуется обращаться и к специализированным отраслевым изданиям, научным статьям, электронным источникам.

*Библиографический список*

1. Комплексная химическая переработка древесины. Учебник для вузов / Под ред. И. Н. Ковернинского. – Архангельск: АГТУ, 2002. – 347 с.
2. Кононов, Г. Н. Химия древесины и её основных компонентов. 2-е изд., испр. и доп. – М.: МГУЛ, 2002. – 259 с.
3. Выродов, В. А., Кислицын, А. Н., Глухарева, М. И. и др. Технология лесохимических производств. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.
4. Гордон, Л. В., Скворцов, С. О., Лисов, В. И. Технология и оборудование лесохимических производств. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 360 с.
5. Журавлев, П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 72 с.
6. Левин, Э. Д., Репях, С. М. Переработка древесной зелени. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 120 с.
7. Ягодин, В. И., Выродов, В. А. Технология древесной зелени. – СПб.: ЛТА, 1994. – 92 с.
8. Ягодин, В. И., Выродов, В. А. Технология биологически активных веществ из древесной зелени. – СПб.: ЛТА, 1999. – 80 с.
9. Вахрушев, В. И. Производство дубильных экстрактов. – М: Легпромбытиздат, 1990. – 320 с.
10. Богомолов, Б. Д., Сапотницкий, С. А., Соколов, О. М. и др. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 360 с.
11. Холькин, Ю. И. Технология гидролизных производств. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 496 с.

## Оглавление

Предисловие.....	3
Введение.....	4
<b>1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНЫХ ТКАНЕЙ.....</b>	<b>4</b>
1.1. Элементный состав древесных тканей.....	6
1.2. Компонентный состав древесины.....	7
1.3. Различие в компонентном составе древесины по видовому признаку.....	11
1.4. Различия в компонентном составе древесины в пределах одной породы.....	15
1.5. Компонентный состав коры.....	16
1.6. Компонентный состав древесной зелени.....	18
1.7. Химические свойства древесины.....	19
<b>2. ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА.....</b>	<b>24</b>
2.1. Технология пиролиза древесины.....	25
2.1.1. Технологическая схема пиролиза древесины.....	25
2.1.2. Сырье для пиролиза древесины.....	27
2.1.3. Реакторы пиролиза.....	29
2.1.4. Направления переработки древесного угля.....	37
2.1.5. Жидкие и газообразные продукты пиролиза.....	42
2.2. Канифольно-скипидарное производство.....	46
2.2.1. Канифольно-терпентинное производство.....	47
2.2.2. Канифольно-экстракционное производство.....	49
2.2.3. Производство талловой канифоли.....	51
2.2.4. Производство таллового скипидара.....	54

2.3. Переработка канифоли и скипидара.....	56
2.3.1. Характеристика смоляных кислот.....	56
2.3.2. Характеристика терпенов.....	58
2.3.3. Переработка канифоли.....	62
2.3.4. Переработка терпенов.....	77
2.4. Переработка древесной зелени и коры.....	93
2.4.1 Переработка древесной зелени.....	93
2.4.2. Переработка коры.....	106
<b>3. ГИДРОЛИЗНЫЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА.....</b>	<b>116</b>
3.1. Гидролиз растительной биомассы.....	116
3.1.1. Продукты гидролизного производства.....	116
3.1.2. Сырье для гидролиза.....	117
3.1.3. Технология гидролиза.....	120
3.1.4. Характеристика гидролизатов и их очистка.....	124
3.2. Переработка сульфитных щелоков и гидролизатов биохимическими методами.....	126
3.2.1. Технология производства дрожжей.....	127
3.2.2. Технология производства этанола и углекислоты.....	130
Вопросы для самостоятельной работы.....	132
Заключение.....	134
Библиографический список.....	135
Оглавление.....	136

*Учебное издание*

**Тарасов** Сергей Михайлович  
**Кононов** Георгий Николаевич

**КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

**Технология лесохимических и гидролизных производств**

*В авторской редакции*  
*Оригинал-макет подготовил С. М. Тарасов*

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 г, доп.

Подписано в печать 05.2016. Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м<sup>2</sup>  
Гарнитура «Таймс». Ризография. Усл. печ. л. 8,75.  
Тираж 100 экз. Заказ №

Издательство Московского государственного университета леса. 141005,  
Мытищи –5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.  
E-mail: izdat@mgul. ac. ru