

05  
5098

# ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ЛЕСНОЕ  
ТЕХНИЧЕСКОЕ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

1936

4

# СОДЕРЖАНИЕ

|  | Стр |
|--|-----|
| Подсочки 1936 г. проведены по-стахановски . . . . .  | 1   |
| С. Л. Людмирский, Д. А. Газычев, С. М. Неймарк—За вами<br>одно слово, стахановцы! . . . . .                              | 3   |
| К пятилетию работы Института пластических масс . . . . .   | 4   |
| Десятилетие кафедры химии древесины и целлюлозы Ленинградской лесотехнической академии . . . . .                         | 4   |
| <b>НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ</b>  |     |
| С. С. Волкский—К вопросу об очистке лиственничной камеди . . . . .   | 5   |
| С. И. Судавовский и Е. В. Ротинская—О составе порошка Ижевского тимзвода . . . . .                                       | 7   |
| И. В. Воронин—Венецианский терпентин из сибирской лиственницы . . . . .  | 10  |
| В. М. Мунтай—К организации производства абсолютного (безводного) спирта из сульфитных щелоков . . . . .                  | 14  |
| А. В. Карапаев—Технология производства латеного экстракта из сульфитцеллюлозного щелока . . . . .                        | 15  |
| <b>ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ</b>   |     |
| В. П. Сумароков и В. Д. Утюмов—Проблема промышленного получения из древесных смесей пирокатехина и пирогаллола . . . . . | 20  |
| <b>ПЕРВОДЫ, РЕФЕРАТЫ И ИНОСТРАННЫЕ ПАТЕНТЫ</b>   |     |
| А. П.—Новые методы подсочки сосны . . . . .  | 26  |
| И. В.—О некоторых малоизвестных химических способах использования древесины . . . . .                                    | 29  |
| С. З.—Роль целлюлозы и лignina при переходе минерального азота в почве и в компосте в органический азот . . . . .        | 30  |
| Л. Г.—Гидролиз овсяной шелухи соляной кислотой . . . . .   | 30  |
| С. З.—О балансе веществ, дыхания и газообмене дрожжевой клетки при воздушно-деливном способе получения дрожжей . . . . . | 30  |
| Иностранная патентная литература (окончание) . . . . .   | 31  |
| <b>ХРОНИКА</b> . . . . .   | 32  |

# ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
ОРГАН ГЛАВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

год издания V

И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТОВ  
РЕДАКЦИЯ: МОСКВА, Рыбный, 3, тел. 1-28-41

год издания V

№ 4 (40)

АПРЕЛЬ

1936

## Подсочку 1936 г. проведем по-стахановски

Истекший 1935 г. был годом крупной победы на фронте подсочки. Это — первый год перевыполнения плана по сбору живицы, первый год перевыполнения своих обязательств подсочными трестами и канифольно-терпентинной промышленностью.

Десять лет назад, в 1926 г., после разрозненных опытов различных организаций впервые в плановом порядке было заподсочено 4 898 га, давших 413 т живицы. В следующем 1927 г. подсоченная государственными предприятиями площадь составляла уже 12 510 га, а вместе с включившейся в этот же году в подсочку кооперацией 13 110 га. Живицы было собрано 1 728 т, из которых 1 640 т добыто госпромышленностью и 80 т — кооперацией.

За этими первыми шагами последовал дальнейший из года в год рост сбора живицы, общее количество которой, добывая в нашем Союзе, составляло в 1928 г. 8 310 т, в 1930 г. уже 32 838 т; 1932 г. дал 56 653 т, в 1934 г. добыча составила 67 701 т, а в 1935 г. — 81 647 т.

До 1932 г. росту добычи сопутствовал и рост заподсоченной площади, и количество продукции возрастало в основном не за счет улучшения техники промыслов, а в результате роста площади подсочки, достигшей к 1932 г. 830 700 га.

Что касается выходов живицы на карру, то следует отметить, что слабая организованность промыслов и малочисленность технических кадров, текучесть рабочего состава и недостаточное освоение им техники подсочки и сбора живицы имели последствием сильные колебания выходов. Колебания эти наблюдались не только по районам, но и по годам, что легко усмотреть например из следующих цифр выходов на промыслах

Центрохимлеса (в среднем): 1926 г. — 129,3 г; 1927 г. — 268,1 г; 1928 г. — 288,4 г; 1929 г. — 253,4 г; 1930 г. — 127 г; 1931 г. — 120 г; 1932 г. — 256,5 г; 1933 г. — 277,7 г; 1934 г. — 381,2 г; 1935 г. — 416,5 г.

Как видно из этих цифр, первые три года развития подсочки сопровождались общим ростом выхода живицы с карры. За последующие же три года выход сильно падал.

1933 г. явился первым годом сдвигов в отношении улучшения техники и интенсификации подсочки, а с 1934 г. начался существенный рост производительности с карры, представление о котором по промыслам Центрохимлеса дают приведенные выше цифры, а по промыслам Белхимлеса следующие средние выхода живицы за сезон на карру: в 1931 г. — 268,3 г, в 1932 г. — 285,2 г, в 1933 г. — 396,6 г, в 1934 г. — 537,2 г, в 1935 г. — 615,5 г.

Этот рост явился результатом приобретения организационного опыта, лучшего освоения техники и общего упорядочения промыслов.

Полученные в 1935 г. цифры не являются еще предельными. С развитием стахановского движения, с дальнейшим овладением техникой подсочки и с дальнейшей рационализацией сбора живицы выхода эти в 1936 г. должны быть превзойдены и оставлены далеко позади.

1935 г. — не только год перевыполнения плана, не только год более высоких средних выходов живицы с карры, но и год качественного улучшения живицы.

Так, если по средним данным анализов, проведенных лабораториями Канифольно-скипидарного треста, в 1934 г. содержание терпентинного масла в живице было 16%, то в 1935 г. оно со-

ставляло 17,44%; если в 1934 г. сорность живицы была 1,9%, то в 1935 г. эта цифра упала до 0,98%; если влажность живицы была в 1934 г. 16,08%, то для живицы 1935 г. она снизилась до 5,42%.

Сдвиг этот явился следствием принятых Главлесхимом поощрительных мер, стимулировавших улучшение качества живицы, а также введения трестами премирования за качество; он явился результатом изжития обезлички и развития на промыслах стахановского движения.

1936 г. должен стать на промыслах годом мощного развития стахановского движения, годом дальнейшего увеличения выходов живицы с карьеры, годом дальнейшего улучшения качества живицы, годом закрепления достигнутых результатов по добыче, сбору и качеству, годом дальнейших побед, годом установления новых рекордов подсочки.

Наступающий подсочный сезон 1936 г. должен быть встречен промыслами во всеоружии.

Остающиеся до начала сезона дни должны быть использованы на окончательное укомплексование кадров, на упорядочение вопросов заработной платы с окончательной ликвидацией старых отживших форм оплаты и переходом к прогрессивно-сдельной оплате труда, на приведение в

образцовое состояние жилищ, на принятие дополнительных мер по обеспечению наилучшего обслуживания рабочих на промыслах в культурно-бытовом и санитарно-гигиеническом отношении, на завершение обеспечения промыслов приемниками, инструментом и всем необходимым инвентарем.

За эти дни каждым трестом, каждым леспромхозом должна быть проведена тщательная проверка своей подготовленности к своевременной встрече сезона и приняты меры к немедленной ликвидации замеченных недочетов.

В предстоящем сезоне не должно быть ни одного дня опоздания с началом работ. Работа на промыслах должна отличаться возможно лучшим освоением техники, возможно лучшей организацией каждого промысла в целом и труда каждого подсочника-стахановца.

1936 г. должен стать годом возможного полного использования резервов подсочных промыслов как в направлении увеличения сбора живицы, улучшения ее качества, так и общего удешевления продукции.

Наш лозунг — максимальное улучшение техники подсочки, борьба за полноту сбора живицы, за доброкачественную тару, за дальнейшее улучшение качества живицы.

**„К великому пролетарскому празднику 1 Мая подъемем стахановское движение на такую ступень, которая обеспечит нам перевыполнение плана и позволит вывести лесную промышленность в ряды передовых отраслей народного хозяйства.“**

*Из обращения народного комиссара лесной промышленности СССР тов. Лобова, газ. „Лесная промышленность“, 1 апреля 1936 г.*

## За вами слово, стахановцы подсочки!

С. Л. Людмирский, Д. А. Главычев, С. М. Неймарк

Президиум НИТО КСТ

За время первой и второй пятилетки в нашем Союзе создана мощная канифольно-терпентинная промышленность. Путь ее технического развития от полукустарных огневых заводов до крупных индустриального типа предприятий, способных перерабатывать по 12 тыс. т живицы за сезон.

Но, несмотря на эти достижения, потребность нашего народного хозяйства в канифоли продолжает обгонять рост канифольно-терпентинной промышленности, невзирая на всю его интенсивность. И это совершенно понятно, так как рост потребления канифоли, расходуемой на изготовление мыла, бумаги, лаков, красок и т. д., является отражением непрерывного интенсивного роста общего культурного уровня нашей страны.

Стахановское движение, начавшееся на предприятиях канифольно-терпентинной промышленности в сентябре прошлого года, вскрыло значительные резервы, имеющиеся у канифольных заводов, и показало возможность переработки на заводах КСТ не менее 75—80 тыс. т живицы за сезон в шесть месяцев. Эта новая мощность в 75—80 тыс. т, вскрытая работой стахановцев за октябрь и ноябрь<sup>1</sup>, не является еще пределом.

Дальнейшая работа стахановскими методами вскроет безусловно еще большие резервы.

Исходя из этого, рабочие канифольно-терпентинных заводов и инженерно-техническая общественность канифольно-скипицарной промышленности предъявили работникам подсочных промыслов требование добычи в 1936 г. не менее 80 тыс. тонн живицы, указывая вместе с этим на внедрение стахановских методов работы как на путь победной борьбы, путь ломки отсталых норм и традиций в производстве, путь пересмотра техники подсочки и надлежащей ее организации вообще.

Стахановский метод работы, являющийся на данном этапе передовым социалистическим методом,двигающим вперед все отрасли народного хозяйства, уже при начале его применения в подсочном промысле показал, какие громадные резервы таит в себе подсочка.

Калининский показательный химлеспромхоз (директор т. Лазаревич), откликнувшись на призыв рабочих, ИТР и общественности канифольно-терпентинных заводов<sup>2</sup>, намечая стахановские методы работы в подсочном сезоне 1936 г., принял на себя обязательство повысить выхода живицы с карры на 80% против фактических выходов 1935 года.

Обсуждение предложений тов. Лазаревича в НИТО Канифольно-скипицарного треста с привлечением специалистов МНИЛХ показало бесспорную ценность, жизненность и реальность основную

ных методов, намечаемых Калининским леспромхозом, и возможность их применения в производстве, начиная с сезона 1936 г.<sup>1</sup>

Химсектор Белорусского НИИЛХ под председательством академика Шкателова также признал предложения эти цennыми для внедрения их в производство.

Обязательства Калининского химлеспромхоза сводятся к следующему:

1) дать в сезон 1936 г. выхода на карру на 80% выше фактического выхода живицы в 1935 году,

2) улучшить качество: сорность не должна превышать 0,2%, влажность не должна превышать 3%,

3) содержание скипидара в живице — не менее 24—27%.

В этом обязательстве работники химлеспромхоза одновременно с борьбой за количество со всей решительностью выдвинули вопросы качества, учитывая, что каждый лишний процент сора или воды в живице соответствует 800 т, или 50 вагонам, и составляет для народного хозяйства 1 млн. руб. убытка.

Конкретные методы, которыми Калининский леспромхоз полагает увеличить производительность карры на 80%, в основном следующие:

1) решительное внедрение во все звенья работы стахановских методов труда и соцсоревнования между отдельными рабочими, мастерами, химлеспромхозами, трестами и т. д.;

2) своевременное начало вздымок — с первых дней вегетационного периода — и доведение общего количества вздымок за сезон до 52—56;

3) уширение карры и изменение режима подновок;

4) сокращение длины пути протекания живицы от среза до приемника проведением продольного желобка длиной 10 см, с последующим удлинением его в течение сезона, каждый раз с переноской воронки;

5) установка «зонтов» над каррами и применение плотных покрышек на шарнирах из шпагата;

6) проведение борьбы со всеми видами потерь живицы и своевременный сбор ее из приемников и т. п.

Все эти простейшие мероприятия, ломающие организационные и технические традиции, вскрывают уже очевидные резервы по выходам с карры. Четкое проведение этих мероприятий должно уже само по себе обеспечить прирост выхода живицы с карры не менее как на 50—60%; в сочетании же со стахановскими методами работы оно должно привести к получению 80% живицы дополнительно к основной ее добыче.

Эти мероприятия доступны без значительных дополнительных капиталовложений абсолютно

<sup>1</sup> Канифольно-терпентинные заводы закончили свой годовой план и переработали запасы живицы к 1 декабря.

<sup>2</sup> «Лесная промышленность» от 9/1 1936 г.

1 При сроке эксплуатации лесосеки 3—4 года.

БЕЛАРУСКІ  
ДАСОСЕКІ  
ТЭХНАЛАГЧЫ ІНСТИТУТ  
імя С. М. КІРАВА

ВІДЕЛІЯ ТЭКА

всем подсочным промыслам. Необходимо лишь решительное внедрение их в производство уже в 1936 г., что даст стране без увеличения площади подсочки и без умножения количества подсачиваемых деревьев дополнительные 30—35 тыс. т живицы.

Поэтому НИТО Канифольно-скипидарного треста считает необходимым обратить внимание как широкой общественности работников подсочных промыслов, так и в частности ИТР на чрезвы-

чайно ценную инициативу, проявленную Калининским леспромхозом, и призвать другие леспромхозы последовать его примеру.

Товарищи стахановцы подсочки, слово за вами!

**ОТ РЕДАКЦИИ.** Приветствуя инициативу Калининского леспромхоза и НИТО Канифольно-скипидарного треста, Редакция ждет на нее откликов широкой рабочей и инженерно-технической общественности, а также руководства трестов и промыслов.

## К пятилетию работы Института пластических масс

11 февраля исполнилось 5 лет существования Государственного научно-исследовательского института пластических масс, искусственных смол и синтетического органического сырья.

За этот сравнительно небольшой промежуток времени институт, начав свою работу в условиях



Проф. С. Н. Ушаков  
Директор института, его организатор и  
бессменный научный руководитель.

почти полного отсутствия в Союзе промышленности пластмасс и опыта в этом деле, в резуль-

тате ряда интенсивных исследований разработал технологические процессы производства разнообразных пластмасс и пластификаторов, как например новых фенолальдегидных смол, идитола (искусственного шеллака), бензилцеллюлозы и других простых эфиров целлюлозы, этролов на нитро- и ацетилцеллюлозной основе, текстолитовых изделий, камфоры из пихтового масла, фталатов и других пластификаторов и т. д. Работы института, из которых многие внедрены в промышленности, имеют большое народнохозяйственное значение.

Эти успехи были достигнуты энергичной работой всего коллектива сотрудников института. В особенности следует отметить организаторскую и руководящую роль директора и научного руководителя института проф. С. Н. Ушакова.

Редакция журнала «Лесохимическая промышленность», приветствуя коллектив института и его руководителя проф. С. Н. Ушакова, отмечает, что большой опыт, накопленный Институтом пластмасс, должен быть использован лесохимической промышленностью в работе по древесно-пластическим массам, что является сейчас одной из важнейших проблем химической переработки древесины.

Редакция

## Десятилетие кафедры химии древесины и целлюлозы Ленинградской лесотехнической академии им. С. М. Кирова

Десять лет назад при Ленинградском лесном институте (нынешней Лесотехнической академии им. С. М. Кирова) была организована кафедра химии древесины и целлюлозы.

За истекшие годы более 600 студентов прошло курс обучения при кафедре, получив навыки к научной работе. Многие бывшие питомцы ее самостоятельно ведут курсы во втузах, руководят кафедрами и промышленными предприятиями.

Кафедра завоевала себе авторитет и популярность не только своей учебно-педагогической работой, но и своими научными трудами по изучению свойств древесины, целлюлозы, эфиров клетчатки, лигнина, искусственного волокна и др.

Организатором и бессменным руководителем кафедры является проф. Николай Игнатьевич Никитин. Юбилей кафедры совпадает с личным юбилеем проф. Никитина: выходом в

свет его пятидесятиго труда — книги «Химия древесины».

Основными трудами проф. Никитина являются «Химическая переработка древесины» (1924 г.), «Очерки по химии древесины» (1926 г.), «Коллоидные растворы и эфиры целлюлозы» (2 издания, 1929 и 1933 гг.) и «Химическая технология дерева» (1931 г., совместно с Н. Я. Солечником и Ф. П. Комаровым).

Редакция журнала «Лесохимическая промышленность» приветствует коллектив работников кафедры во главе с проф. Никитиным и надеется, что дальнейшая тесная связь педагогической и научной работы ее с промышленностью позволит кафедре твердо закрепить свое ведущее положение в деле теоретической подготовки высококвалифицированных кадров для советской лесохимии и еще выше поднимет ее научный авторитет.

Редакция

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛк вопросу об очистке лиственной камедиC. C. Волоцкий

Текстильная промышленность Союза при печатании тканей применяет значительные количества импортной сенегальской камеди и является главным ее потребителем. Между тем в этой отрасли промышленности дорогая импортная камедь может быть заменена нашей отечественной камедью, получающейся из лиственницы; свойства камеди этого дерева очень сходны со свойствами настоящей сенегальской камеди.

Огромные массивы лиственничных насаждений представляют собою широкую базу лиственничной камеди, обеспечивая не только полное насыщение внутренней потребности страны, но и возможность экспорта камеди. Заготовка лиственничной камеди чрезвычайно проста; основным препятствием, мешавшим применению отечественного продукта до последнего времени, являлось отсутствие способа его очистки и отбелки. Попытки отбелки камеди хлором, гидросульфитом и сернистым газом не дали положительных результатов, так как отбеленный продукт, содержащий значительные количества отбеливающего реагента, обладал рядом отрицательных свойств: повышенной кислотностью, неприятным запахом, способностью обесцвечивать красители и т. д.

Нами были разработаны два метода очистки камеди, лишенные этих недостатков и дающие продукт, вполне пригодный для самых ответственных операций крашения.

Способ, основанный на осветлении растворов лиственничной камеди обработкой сернистым газом с последующим полным удалением избытка  $\text{SO}_2$ . В основу этого метода нами был положен взятый Пиччиотто<sup>1</sup> в 1848 г. патент на очистку аравийской камеди (состав аравийской и лиственничной камеди довольно близок), состоящий в следующем.

Камедь (гумми) растворяется (при возможно более полном отсутствии воздуха) в 6—12 частях насыщенного водного раствора сернистого газа, причем уже в непродолжительном времени раствор обесцвечивается. Далее раствор подвергают нагреванию; большая часть газа при этом выделяется и может поглощаться водой при прохождении через специальные поглотительные сосуды. Эта вода может быть использована для очистки новых порций камеди. Раствору камеди еще в горячем состоянии дают вытекать небольшими порциями в открытый сосуд и смешивают там с основанием, которое дает нерастворимую соль с последними следами сернистой кислоты. Лучше всего применять углекислый барий, так как он дает нерастворимые соединения как с сернистой, так и с серной кислотой (серная кислота получается при обработке раствора сернистым газом в результате окисления последнего).

При наступлении нейтральной реакции раствор камеди следует подогреть, чтобы выделилась вся освободившаяся углекислота. После того как раствор камеди, освобожденный от сернистой кислоты, осветлился при стоянии в закрытых сосудах, он согласно указаниям Пиччиотто фильтруется через влажную  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , помещенную между двумя слоями полотна. При этом отфильтровываются сернистокислый барий, кусочки древесины, земля и т. д., и получается весьма слабо окрашенная жидкость.

Для проверки применимости этого способа для очистки лиственничной камеди была взята камедь, полученная от Союзивхлопкотехснаба. По техническим причинам растворение камеди производилось не в водном растворе сернистой кислоты, а путем разварки ее с трехкратным количеством воды. Полученный раствор насыщался сернистым газом отдельно. Разварка камеди происходила в течение 4—6 час. при температуре 50—70° Ц. Перед разваркой камедь разбивалась на куски размером не больше грецкого ореха. Необходимо отметить, что раствор камеди получился очень грязный, засоренный кусочками коры, землей, веточками и хвоей. Для освобождения от этих нежелательных примесей раствор камеди, предварительно разведенный до 10—12° Вé, процеживался через медное сито с отверстиями, имеющими в поперечнике около 1 мм (растворы большей плотности процеживались чрезвычайно медленно). Процеженный раствор камеди, имевший темнобурый цвет, еще горячим (70° Ц) насыщался сернистым газом. Сатuration велась при постоянном перемешивании в высоком сосуде в течение 30 мин., причем трубка, подающая сернистый газ (со скоростью 1 пузырек в секунду), опускалась до самого дна. Цвет раствора за это время от темнобурого изменился до желто-бурого, и жидкость получила резкий запах сернистого газа. Как показали дополнительные опыты, сaturaція в течение большего срока не приводила к лучшим результатам. Точно так же не дали лучших результатов контрольные опыты разварки и сатuration, поставленные согласно Пиччиотто без доступа воздуха.

Полученная жидкость оставлялась на несколько часов и затем нагревалась до кипения; вначале можно было по запаху констатировать сильное выделение сернистого газа, а затем выделение несколько ослабевало. Улавливание выделяющегося  $\text{SO}_2$  нами не производилось. После пятнадцатиминутного кипения в жидкость для связывания оставшегося в растворе сернистого газа добавлялся небольшими порциями углекислый барий. При добавлении каждой новой порции происходило сильное вспенивание жидкости (следствие освобождения углекислоты). Углекислый барий подавался в небольшом избытке против количества, потребного для полной нейтрализации

<sup>1</sup> Thomann u. Kerl, Encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie, т. 3, стр. 1917.

жидкости (полное исчезновение запаха сернистого газа); на 1 л камеди плотностью 10—12° Вé расходовалось примерно 10—15 г углекислого бария.

После нейтрализации жидкость фильтровалась на нуче. Полученный опалесцирующий раствор красновато-желтого цвета выпаривался в вакуум-аппарате до 30° Вé и высушивался досуха. Камедь анализировалась в Ивановском научно-исследовательском институте хлопчатобумажной промышленности в виде раствора 30° Вé. При этом были получены следующие результаты: сухой остаток — 51,7%, вязкость — 1,62, зольность — 0,57%, кислотность — 10,77 см<sup>3</sup> N NaOH на 100 г камеди.

В золе качественной реакцией установлено присутствие следов железа, что очевидно объясняется тем, что разварка камеди велась в железном сосуде.

Рассматривая пробы, напечатанные одной очищенной по этому способу камедью (без красителя) по белому товару после запаривания и смычки, можно было видеть, что на ткани фиксируется слабая грязновато-желтоватая окраска, дающая при печатании с метиленовой голубой слегка зеленоватый оттенок. Несмотря на это, Ивановский институт на основании лабораторных проб печати с метиленовой голубой делает вывод, что очищенная вышеупомянутым способом камедь может быть использована с хромовыми и протравными красителями, а также и в бельевых вытравках.

Еще лучшие результаты дала камедь, очищенная нами по второму способу.

Способ, основанный на осветлении растворов лиственничной камеди нерастворимыми веществами, способными адсорбировать загрязняющие примеси. В этом случае сернистую кислоту мы не применяли вовсе, а обрабатывали раствор камеди влажной, свежеприготовленной и промытой гидроокисью алюминия, которая адсорбировала все загрязняющие примеси.

При проверке этого способа в крупнолабораторном масштабе мы также исходили из проце-ченного через медную сетку раствора плотностью 10—12° Вé. Для приготовления гидрата окиси алюминия брались алюминиевые квасцы, растворенные при нагревании в небольшом количестве воды. В раствор квасцов при кипении добавлялся технический углекислый натрий до слабощелочной реакции на лакмус. Выпадавший объемистый осадок несколько раз промывался водой и отжимался на холстине. Далее к свежеприготовленной гидроокиси алюминия добавлялся при тщательном перемешивании раствор камеди, жидкость нагревалась до 80—90° Ц и оставлялась на несколько часов для охлаждения. После этого раствор отфильтровывался на нуче. Отфильтрованный, совершенно прозрачный раствор соломенно-желтого цвета выпаривался в вакуум-аппарате и высушивался досуха. Получившаяся камедь имела вид прозрачных, похожих на янтарь кусочков и весьма походила на настоящую аравийскую камедь.

Раствор камеди (плотностью 30° Вé) анализировался в Ивановском институте, причем были получены такие результаты: сухой остаток — 50,8%, вязкость — 1,54%, зольность — 1,75%,

кислотность — 6,1 см<sup>3</sup> N NaOH на 100 г камеди.

По заключению того же института очищенная таким образом камедь может найти полное применение в печати белоземельных и вытравных сортов, заменяя ходовую (сенегальскую) камедь. Пробы, напечатанные одной камедью по белому товару, после запаривания и смычки показали, что в очищенной таким образом камеди нет никаких следов загрязнения<sup>1</sup>.

Следует заметить, что контрольными опытами была установлена возможность получения продуктов самой различной окраски (начиная от почти бесцветной и кончая красно-коричневой) в зависимости от количества взятой гидроокиси алюминия; потери камеди при этом способе очистки не превышают 6—8%. Далее некоторые данные показывают, что примененный для очистки гидрат окиси алюминия может быть снова использован, если его промыть хлорной водой или чистым раствором хлорной извести. Таким образом в последнем методе очистки мы имеем вполне реальный и недорогой способ, дающий продукт, могущий заменить сенегальскую камедь в самых ответственных операциях. Действительно, поскольку очистка в этом случае производится исключительно путем адсорбции загрязнений нерастворимым гидратом окиси алюминия, воздействие на камедь каких-нибудь химических агентов, изменяющих ее природные свойства, полностью исключено.

В настоящее время вышеописанные методы очистки камеди, разработанные и проверенные нами в крупнолабораторном масштабе, приняты для заводской проверки и внедрения трестом Союзхлопкотехснаб.

Однако значение очищенной камеди далеко не ограничивается использованием ее для печатания бумажных тканей. Очищенная камедь может найти применение в шерстяной и шелковой промышленности, в производстве канцелярских принадлежностей, в пищевой промышленности и других отраслях. Далее следует иметь в виду возможность экспорта лиственничной камеди.

### Заключение

Лиственничная камедь, которая может быть заготовлена в Советском союзе в больших количествах, не применялась текстильной промышленностью, так как не был известен способ очистки камеди.

Нами разработаны легко осуществимые и недорогие способы очистки лиственничной камеди, которые должны быть внедрены в производство и дать очищенный продукт, пригодный для текстильной промышленности при печатании и отделке тканей. Одновременно к вопросу получения и использования очищенной камеди следует привлечь внимание всех производств, нуждающихся в этом ценном продукте. Особо должен быть поставлен вопрос об экспорте очищенной камеди.

<sup>1</sup> Необходимо отметить, что расход лиственничной камеди вследствие ее меньшей вязкости повышен против импортных сортов. Ред.

# О составе порошка Ижевского химзавода\*

С. И. Сухановский,  
Е. В. Рогинская

Все порошки независимо от способа их получения не представляют собой чистую уксусно-кальциевую соль, а состоят из кальциевых солей жирных кислот и примесей органического и неорганического характера. Соотношение между собой кислот в порошке, а также количество примесей зависят главным образом от технологического процесса получения и от породы древесины. Поскольку во всех порошках преимущественно содержится ацетат кальция, небезынтересно остановиться на его свойствах.

По данным Любавина (1880 г.), чистый уксусно-кальциевый кальций кристаллизуется с одной частицей воды; он получен им в виде белых бородавок с шелковистым блеском, состоящих из тонких игл.

Люмден<sup>1</sup> считает, что существует также двуводная соль  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , которая при  $84^\circ$  переходит в одноводную. Ульман<sup>2</sup>, приводя данные о свойствах порошка, указывает, что образование ацетона при сухой перегонке происходит еще до того, как удаляется вся кристаллизационная вода. Таким образом надо полагать, что в древесных порошках помимо гигроскопической содержится кристаллизационная вода, которая при температурах сушки не удаляется полностью.

Кроме того известна кислая уксусно-кальциевая соль  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; она выделяется в блестящих кристаллах при стоянии смеси равных объемов безводной уксусной кислоты и насыщенного раствора уксусно-кальциевой соли. На воздухе эти кристаллы быстро выветриваются (Вилье, 1877 г.).

Что касается состава древесных порошков, то Пантелеев<sup>3</sup> дает следующие цифры: 80—82% уксусно-кальциевой соли, 10,0% воды, 8—10% посторонних примесей. В Технической Энциклопедии<sup>4</sup> для подобного же порошка приведены такие данные: 80—82% уксусно-кальциевого кальция, 4,0% влаги, 4,0% кристаллизационной воды, 4,0% неорганических и органических примесей. Черный порошок по Арнольду<sup>5</sup> содержит 50—60% ацетата кальция, что соответствует 38—45,5% уксусной кислоты.

Вот сведения общего характера о составе порошков.

Об ижевском порошке в литературе упоминается И. Ф. Чистовым, С. Н. Вшивцевым и М. М. Вшивцевой<sup>6</sup>. По их данным порошок имеет следующий состав (в %):

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 48,17 |
| Воды                                 | 21,73 |
| Содержание экстр. смол               | 4,04  |
| Всего                                | 73,94 |

Относительно остальных 26% авторы предполагают, что это известняк и ее соединения со смолистыми продуктами.

Несколько позднее А. А. Деревягин<sup>7</sup> приводит такие результаты для ижевского порошка, приготовленного им из отфильтрованного раствора ацетата кальция (в %):

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| Уксусно-кальциевой соли | 58,92 |
| Кристаллизационной воды | 6,72  |
| Гигроскопической воды   | 7,82  |
| Смолистых веществ       | 18,30 |
| Нерастворимых и потерь  | 8,24  |
| Всего                   | 100,0 |

Иными словами, содержание солей кальция в пересчете на уксусно-кальциевый кальций в первом случае будет примерно

\* Настоящая работа, выполненная авторами — сотрудниками ЛенНИЛХИ — по заданию Ленинградского облНИТО лесной и лесохимической промышленности, является частью проводимой ЛенНИЛХИ работы по получению и переработке ижевского порошка.

<sup>1</sup> Lumdsen, „Ch. Zbl.“ 1902 г., т. I, стр. 981.

<sup>2</sup> Ullmann, „Enc. d. techn. Ch.“, т. 4, изд. 1929 г., стр. 673.

<sup>3</sup> В. Б. Пантелеев, Сухая перегонка дерева, изд. 1920 г., стр. 120.

<sup>4</sup> Техническая энциклопедия, т. 24, стр. 503.

<sup>5</sup> И. Любавин, Техническая химия, т. VI, стр. 487.

<sup>6</sup> „Лесохимическая промышленность“, № 8, стр. 18, 1935 г.

<sup>7</sup> „Лесохимическая промышленность“, № 12, стр. 20, 1935 г.

но 62%, а во втором 64%, считая на порошок, высушенный до постоянного веса.

В обоих случаях данные приведены для порошков нехарактерных, полученных в период освоения производства. Приводимые ниже данные характеризуют порошки, выработанные Ижевским хим заводом при установленном режиме.

## 1. Содержание смол

Количество смол в порошке определяли по методу Земляницина<sup>1</sup>, основанному на следующем принципе, 5 г порошка растворяли в 50 мл воды, добавляли 50 мл концентрированной HCl, 5 г сухого активированного угля, и смесь доводили до кипения. После этого отфильтровывали смолу с углем через взвешенный сухой фильтр, промывали и сушили до постоянного веса. Затем фильтр с осадком и активированным углем сжигали.

Содержание смолистых веществ устанавливалось по разности вычитанием из общего веса суммарного веса фильтра, золы и прибавленного активированного угля. Зольность вычислялась также по разности вычитанием из общего веса после сжигания фильтра с осадком и углем, веса золы фильтра и угля. Чтобы знать общий вес угля с фильтром и их зольность, предварительно ставилась холостая проба. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1\*

| Происхождение порошка                                      | № об-<br>разца | Содержание<br>(считая на су-<br>хой порошок)<br>в % |        | Всего |
|--|----------------|---|--------|-------|
|  |                | смол  | золы   |       |
| Ижевский поступления в сен-<br>тябре и октябре 1935 г. . . | 1              | 17,89   | 0,73   | 18,52 |
| То же . . . . .  | 2              | 18,42   | 0,58   | 19,00 |
|  | 3              | 19,70   | 2,40*  | 22,40 |
| Ижевский поступления в ию-<br>не и июле 1935 г. . . . .    | 1              | 16,76   | 0,58   | 17,34 |
| То же . . . . .  | 2              | 17,57   | 0,60   | 18,17 |
| " . . . . .  | 3              | 17,37   | 0,76   | 18,13 |
| Кустарные ст. Борисово . . .                               | 1              | 16,76   | 0,58   | 17,34 |
| ст. Черномогин. . . . .                                    | 2              | 19,13   | 0,67   | 19,80 |
| " . . . . .  | 3              | 18,18   | 1,92** | 20,10 |

\* Во всех случаях для каждого образца результаты приводятся средние из 2—3 анализов. То же самое будет и для последующих таблиц.

\*\* По растворению золы обнаружен песок.

Из этой таблицы видно, что при очистке газа с помощью электрофильтров часть смолы проходит и поглощается циркулирующим раствором в солевых скрубберах. Установлено, что при повышенной температуре поглощения количество смол в порошке после выпаривания поглотителя остается значительно меньше, чем в порошке, полученному из низкотемпературного поглотителя. Для порошков, полученных с июня по октябрь, суммарное количество смолами определено от 16,7 до 19,7%, т. е. такое же, как и в кустарных порошках.

Что касается химического состава, то очень возможно, что смола в ижевском порошке, определенная по выше-приведенному методу, отличается от смолы, содержащейся в кустарных порошках. Взять хотя бы то, что ижевский порошок имеет приятный специфический запах, несколько напоминающий не сильный запах хорошего дегтя. По этому запаху ижевский порошок можно вполне различить среди других порошков сухоперегонного происхождения.

Земляницин, „Заводская лаборатория“, № 8, 1935 г.

При экстракции сухого порошка различными растворителями нам удавалось извлекать не больше 2,5%. Это давало нам повод предполагать, что смолы фенольного характера связаны с кальцием. Однако дальнейшие анализы показали, что кальция, не связанного с кислотами, совершенно незначительное количество, что свидетельствует о том, что смолы преимущественно находятся в свободном виде и малорастворимы в обычных растворителях (ацетон, эфир и др.).

## 2. Содержание кислот в порошке

Содержание кислот в порошке обычно дается в пересчете на уксусную кислоту или на ацетат кальция. Относительные содержания других гомологов в литературе имеются следующие указания. Проф. К. И. Ногина<sup>1</sup> считает, что муравьиная кислота находится в древесном уксусе в количестве 1%, что составляет примерно 12,5% от суммы кислот.

В. Н. Козлов и В. С. Васечкин<sup>2</sup> в жижке из березовых дров нашли (от суммы кислот) муравьиной кислоты 8,10%, уксусной кислоты 87,30% и пропионовой кислоты 4,60%. В жижке из еловых дров эти авторы определили (от суммы кислот): муравьиной кислоты 13,60%, уксусной кислоты 82,20% и пропионовой кислоты 4,20%. Отсюда количество всех гомологов составляет от суммы кислот 12,7% для лиственных пород и 17,8% для хвойных.

При исследовании порошков на кислоты мы пользовались следующей методикой.

Примерно 2 г измельченного порошка разлагали фосфорной кислотой по Гладингу и органические кислоты отгоняли до нейтральной реакции. Полученный дистиллат нейтрализовали нормальной щелочью; в зависимости от количества раствора переливался в мерную колбу на 500 или 1000 мл и объем доводился до метки дистиллированной водой.

### Определение муравьиной кислоты<sup>3</sup>

При разведении до 500 мл брали 100—200 мл раствора в стакан емкостью на 500 мл, прибавляли 2,5—3,0 г супермела, стакан накрывали часовым стеклом и ставили на водянную баню. Как только супермела растворялась, прибавляли 1 мл 2%-ного раствора солянокислого гидроксиамина, и стакан оставляли на водянной бане в течение двух часов.

Осадок нерастворимой каломели отфильтровывался через сухой взвешенный фильтр, промывался дистиллированной водой и сушился до постоянного веса. По весу каломели находили процентное содержание муравьиной кислоты.

### Определение пропионовой кислоты

Для определения пропионовой кислоты мы избрали метод Макнера<sup>4</sup> как наиболее простой, основанный на получении в определенных условиях щавелевой кислоты из пропионовой.

Техника определения в нашей модификации такова: в стакан на 300—500 мл помещали 100 мл дистиллата, 3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 5 г  $\text{KMnO}_4$ . Стакан накрывали часовым стеклом и ставили на 4—5 час. на кипящую водянную баню. Параллельно с этим ставили холостую пробу с дистиллированной водой точно в таких же условиях.

После указанного времени нагревания избыток взятого перманганата удаляли этиловым спиртом. Осадок  $\text{MnO}_2$  отфильтровывали через обыкновенный фильтр и промывали дистиллированной водой. К фильтрату прибавляли 10 мл чистой уксусной кислоты, 20 мл чистого раствора  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (20 г ацетата кальция в 500 мл чистой уксусной кислоты), и смесь оставлялась на ночь.

Выпавший осадок оксалата кальция отфильтровывали через бумажный фильтр, промывали водой, осадок вместе с фильтром переносили в эрленмейеровскую колбу, прибавляли примерно 90—100 мл воды, 10 мл крепкой серной кислоты, смесь нагревали до 90° и титровали 0,05 N  $\text{KMnO}_4$  до исчезающего окрашивания.

<sup>1</sup> Сухая перегонка дерева, изд. 1931 г., стр. 73.

<sup>2</sup> Исследование процесса обугливания древесины различной влажности, изд. 1933 г., стр. 14.

<sup>3</sup> С. И. Сухановский и Е. В. Рогинская, "Лесохимическая промышленность", № 12, 1935 г.

<sup>4</sup> Mc Nair, "Journ. of Am. Ch. Soc.", t. 51, стр. 3249, 1932 г., Bull. d. Soc. Ch. d. Fr., апрель 1933, стр. 488.

Содержание пропионовой кислоты определяли по формуле:

$$A = \frac{(a_1 - a) \cdot 0,0037 \cdot N \cdot 100}{n \cdot b},$$

где  $A$ —процентное содержание пропионовой кислоты,  $a_1$ —количество 0,1 N раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшего на титрование пробы, в миллилитрах,

$a$ —то же на титрование холостой пробы,

$N$ —общий объем раствора в миллилитрах,

$n$ —количество раствора, взятого для анализа, в милли-

литрах.

$b$ —взвеска порошка в граммах.

Уксусная кислота определялась по разности.

Полные анализы проведены для трех образцов ижевского порошка, поступившего в сентябре и октябре 1935 г., а также для трех образцов кустарных порошков.

Считая на порошок, высущенный до постоянного веса, содержание всех кислот в пересчете на уксусную кислоту в кустарном порошке несколько выше, чем в ижевском порошке (табл. 2).

Таблица 2

| Происхождение порошка                        | № об-разца | Содержание (считая на сухой порошок) в % |                          |                | $\text{CH}_3\text{COOH}$ в % | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ в % |
|--|------------|--|--------------------------|----------------|------------------------------|---|
|  |            | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$     | $\text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{HCOOH}$ |                              |   |
| Ижевский сентябрьского и октября поступления | 1          | 70,50                                    | 53,56                    | 12,80          | 34,44                        | 3,07                                    |
|  | 2          | 70,65                                    | 53,67                    | 11,04          | 34,91                        | 5,49                                    |
|  | 3          | 67,70                                    | 51,38                    | 13,46          | 30,63                        | 3,86                                    |
| Кустарный ст. Борисово . . . . .             | 1          | 72,90                                    | 55,36                    | 11,00          | 43,75                        | 4,89                                    |
| Кустарный ст. Черномоши. . . . .             | 2          | 71,29                                    | 54,12                    | 9,90           | 33,30                        | 3,70                                    |
| Кустарный ст. Желват . . . . .               | 3          | 70,88                                    | 53,83                    | 9,67           | 39,42                        | 2,46                                    |

Муравьиной кислоты в ижевском порошке значительно больше, чем в кустарном, содержание же пропионовой кислоты в том и другом порошках почти одинаково. Это более наглядно можно видеть в табл. 3, где приведены данные, характеризующие содержание отдельных кислот для тех же порошков в процентах от суммы всех кислот. В среднем муравьиной кислоты в ижевском порошке в полтора раза больше, и содержание ее равно 25%, тогда как уксусной кислоты на 10% меньше, чем в кустарном порошке.

Таблица 3

| Происхождение порошка                              | № об-разца | В % от суммы кислот |                          |                                     |
|--|------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------------|
|  |            | $\text{HCOOH}$      | $\text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| Ижевский сентябрьского и октября поступления . . . | 1          | 25,41               | 68,39                    | 6,10                                |
|  | 2          | 21,50               | 67,77                    | 10,73                               |
|  | 3          | 28,07               | 63,88                    | 8,05                                |
| Среднее . . . . .                                  | —          | 25,00               | 66,68                    | 8,32                                |
| Кустарный ст. Борисово . . . . .                   | 1          | 11,14               | 79,93                    | 8,93                                |
| " ст. Черномоши. . . . .                           | 2          | 19,10               | 73,77                    | 7,13                                |
| " ст. Желват . . . . .                             | 3          | 18,76               | 76,47                    | 4,77                                |
| Среднее . . . . .                                  | —          | 16,33               | 76,72                    | 6,95                                |

Для сравнения мы подвергли анализу на муравьиную кислоту еще несколько образцов порошков, имевшихся в нашем распоряжении, в частности ижевские порошки более ранней выработки, а также порошки сухоперегонного происхождения (табл. 4).

Таблица 4

| Происхождение порошка                                  | Содержание (считая на сухой порошок) в % |   | HCOOH<br>в % | CH <sub>3</sub> COOH<br>в % |            |                 |
|--|--|---|--------------|-----------------------------|------------|-----------------|
|  | Ca (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>    | Кислота в расчете на CH <sub>3</sub> COOH |              |                             | на порошок | от суммы кислот |
| Ижевский, I-я партия .                                 | 61,61                                    | 46,79                                     | 9,89         | 21,14                       | 36,90      | 78,86           |
| Ижевский, полученный в июне и июле 1935 г.             | 68,38                                    | 51,93                                     | 6,12         | 11,79                       | 45,81      | 88,21           |
| Ижевский со склада . .                                 | 68,41                                    | 51,98                                     | 12,46        | 24,00                       | 39,52      | 76,00           |
| Дмитриевского завода .                                 | 71,61                                    | 54,38                                     | 11,88        | 20,41                       | 42,50      | 79,59           |
| Июньского и июльского поступления . . . .              | 68,96                                    | 52,37                                     | 11,43        | 21,83                       | 40,94      | 78,17           |
| Черный порошок из подсольной воды ст. Вырица . . . . . | 46,48                                    | 35,30                                     | 7,74         | 21,9                        | 27,56      | 78,10           |
| Ривицкий серый порошок                                 | 86,57                                    | 65,75                                     | 9,72         | 14,78                       | 56,03      | 85,22           |
| Архангельский серый порошок . . . . .                  | 84,28                                    | 64,00                                     | 5,03         | 7,86                        | 58,97      | 92,12           |

Из табл. 4 видно, что содержание муравьиной кислоты в ижевских порошках во всех случаях не было ниже 20%, за исключением порошка, полученного из Ижевска в июне—июле 1935 г., в котором содержание муравьиной кислоты составляет 11,79%.

Такой же порошок нам пришлось встретить и на Дмитриевском заводе (одна партия), где муравьиной кислоты содержалось около 10% от суммы кислот. Надо полагать, что этот порошок принадлежал к одной и той же партии, выпущенной в период, когда газовая станция работала исключительно на березовой древесине.

Что касается сухоперегонных порошков, то в первую очередь обращает на себя внимание черный порошок, полученный из подсольной воды (при переработке пневматического осмола), своим низким качеством и большим содержанием муравьиной кислоты. Этот порошок содержит муравьиной кислоты 22% от суммы кислот, т. е. такое же примерно количество, что и ижевский порошок. Это обстоятельство говорит о том, что хвойные породы, как это и предполагалось ранее, муравьиной кислоты дают больше, чем лиственные. В серых порошках содержание муравьиной кислоты значительно ниже, чем в ижевском или особенно в архангельском порошке. Наши результаты несколько не сходятся с данными Козлова и Васечкина; вероятнее всего, что здесь имели место неодинаковые режимные условия переуглероживания, а также различная методика определения муравьиной кислоты.

С целью выявления влияния электрического поля высокого напряжения (коронирующий разряд) на изменение состава кислот в условиях газовой станции были проведены засосы парогазовой смеси до и после электрофильтров. До электрофильтров было пропущено газа при температуре 76—78° 45 м<sup>3</sup> и после электрофильтров примерно при той же температуре — 65 м<sup>3</sup>. Засосы проводились одновременно со скоростью 6 л/мин. Напряжение на электрофильтрах изменялось от 54 400 до 64 600 вольт.

В приготовленных ацетатах кальция были определены кислоты. Оказалось, что соотношение их и до электрофильтров и после совершенно одинаково.

### 3. Состав минеральной части

При исследовании состава минеральной части мы имели в виду главным образом определить общее содержание в порошке кальция, связанного с кислотами. Вопрос исследования минеральной части ижевского порошка вытекал из того, что в литературе уже появились сведения о том, что ижевский порошок содержит значительное количество кальция, не связанного с уксусной кислотой и ее гомологами.

Так например И. Ф. Чистов, С. Н. Вшивцев и М. М. Вшивцева<sup>1</sup> при характеристике ижевского порошка пишут: «Природа остальных 22% примесей не изучена. Однако некоторые косвенные соображения заставляют предполагать наличие в них извести и ее соединений со смолистыми продуктами». И далее: «Наличие в порошке других известковых соединений кроме уксуснокальциевой соли, также реагирующих с серной кислотой, повидимому, настолько велико, что при расчете необходимого количества серной кислоты для разложения порошка все побочные реакции следует также учитывать».

Поскольку И. Ф. Чистов, С. Н. Вшивцев и М. М. Вшивцева количественного определения свободного и связанного кальция не производили, а высказывались на основании «косвенных соображений», мы по возможности старались провести более точно количественное определение кальция, чтобы установить действительное содержание его в порошке. Нами была применена следующая методика.

### Подготовка пробы

Навеску воздушно-сухого порошка около 2,5 г помещали в маленькую фарфоровую чашку. Слегка смачивали 2N раствором C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> и помещали в холодный муфель, постепенно поднимая температуру. Прокаливание продолжали до тех пор, пока не выгорит вся смола и остаток в чашечке не будет совершенно белый. По охлаждении и взвешивании разность взвешиваний дает потерю или остаток после прокаливания.

Остаток в чашечке увлажняли водой и растворяли в 2N HCl, переносили раствор в мерную колбу на 250 мл, и объем доводили до метки.

### Определение железа

50 мл раствора окисляли HNO<sub>3</sub> (для перевода Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>) прибавляли 2 N раствора NH<sub>4</sub>Cl, нагревали до кипения и в присутствии одной капли метилрот осаждали железо в виде Fe(OH)<sub>3</sub> 10%-ным раствором аммиака, снова нагревали и фильтровали. Осадок промывали декантацией, затем на фильтре горячей водой и окончательно горячими 20%-ным раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с несколькими каплями NH<sub>4</sub>OH до тех пор, пока промывные воды, подкисленные HNO<sub>3</sub>, не перестали давать муть с каплей 0,1 N раствора AgNO<sub>3</sub>.

Осадок с фильтром сушили, а затем прокаливали во взвешенном тигле до тех пор, пока не сгорит фильтр. Когда фильтр совсем сгорал, тигль охлаждали, смачивали 2—3 каплями крепкой HNO<sub>3</sub>, осторожно высушивали и затем сильно прокаливали до постоянного веса. По весу Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и находили железо.

### Определение кальция

Полученный фильтрат после охлаждения железа выпаривали до небольшого объема и Ca осаждали кипящим раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. После 4—6-часового стояния прозрачную жидкость с осадком CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сливали через фильтр; осадок обливали теплой водой, содержащей (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и фильтровали через плотный фильтр.

Осадок на фильтре промывали холодной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Промытый осадок CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с фильтра смывали горячим 5%-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в колбу емкостью на 250 мл. Для титрования брали 50 мл. Титровали 0,1 N KMnO<sub>4</sub>.

Содержание кальция в процентах определяли по формуле:

$$A = \frac{0,002005 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot 50 \cdot b},$$

где A — содержание Ca в процентах,

a — количество 0,1 N KMnO<sub>4</sub>, пошедшее на титрование, в миллилитрах,

b — навеска сухого порошка в граммах.

Было сделано по несколько анализов различных порошков. Для каждого образца приведены средние результаты из двух анализов.

Первые партии ижевского порошка имели несколько повышенное процентное содержание CaO, не связанного с органическими кислотами; последующие партии, взятые со склада Дмитриевского завода, имеют значительно меньше свободного CaO и приближаются в этом отношении к кустарному порошку (табл. 5).

Отсюда следует, что несвязанная CaO содержится в небольших количествах, и предложение тт. Чистова, Вшив-

<sup>1</sup> „Лесохимическая промышленность“, № 8, стр. 18, 1935 г.

Таблица 5

| Происхождение порошка                      | # пробы | В % от сухого порошка    |                                |                         |               | Fe в % |
|--|---------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------|--------|
|  |         | остаток при прокаливании | CaO общее содержание в порошке | CaO связан. с кислотами | CaO несвязан. |        |
| Ижевский 1-я партия                        | 1       | 26,57                    | 25,20                          | 22,0                    | 3,2           | 0,23   |
| Ижевский, полученный в июне и июле 1935 г  | 2       | 29,5                     | 27,24                          | 24,23                   | 3,03          | 0,20   |
| Ижевский со склада Дмитриевского завода    | 3       | 28,45                    | 24,99                          | 24,30                   | 0,69          | следы  |
| июньского и июльского поступления . .      | 4       | 28,40                    | 27,00                          | 25,42                   | 1,58          | .      |
| Ижевский со склада Дмитриевского завода    | 5       | 28,60                    | 26,08                          | 24,51                   | 1,57          | .      |
| сентябрьского-октябрьского поступления . . | 6       | 28,85                    | 26,92                          | 25,06                   | 1,86          | "      |
| Кустарный ст. Борисово                     | 7       | 28,75                    | 26,09                          | 25,08                   | 1,01          | "      |
| Кустарный ст. Черномошн. . . . .           | 8       | 30,05                    | 25,21                          | 24,04                   | 1,17          | .      |
| Кустарный ст. Желват . . . . .             | 9       | 29,75                    | 26,18                          | 25,85                   | 0,33          | "      |
| Серый ривицкий порошок . . . . .           | 10      | 28,45                    | 26,15                          | 25,31                   | 0,84          | "      |
|  | 11      | 29,06                    | 25,69                          | 25,16                   | 0,53          | "      |
|  | 12      | 33,53                    | 31,32                          | 29,86                   | 1,46          | 0,1    |

## Венецианский терпентин из сибирской лиственницы (*Larix sibirica L.*)\*

**Возможности проявления сибирской лиственницы полной смолопродуцирующей способности в условиях ее естественного распространения**

После получения выводов, характеризующих сибирскую лиственницу в части смолопродуцирующей способности по количественному и качественному показателям как полноценного представителя рода *Larix*, актуальнейшее значение приобретает вопрос о возможности полного проявления этой способности со стороны сибирской лиственницы в условиях ее естественного распространения. Выше было отмечено, что ряд опытных работ по подсочки сибирской лиственницы не привел к положительным выводам. Это обстоятельство вызывает необходимость привести сопоставление полученных нами выводов с результатами работ других исследователей и попытаться установить причину имеющихся противоречий (табл. 5).

Приведенные данные показывают, что средний выход на ствол по лиственнице Моховского опытного лесхоза в 10—50 раз превышает подобный же выход, полученный В. И. Лебедевым при подсочки лиственницы в условиях Северного края. Уменьшение среднего выхода на заподсоченный ствол проходит главным образом за счет очень незначительного (2—12%) числа продуцирующих стволов, в то время как средний выход на продуцирующий ствол равняется аналогичным данным работ по

\* Окончание. См. „Лесохимическая промышленность“ № 3, 1936 г.

цева и Вшивцевой о наличии свободной извести и ее соединений были совершенно неосновательны.

Сравнительно повышенное содержание свободной CaO в первых партиях ижевского порошка объясняется тем, что первое время работы завода из боязни коррозии транспортных путей раствор ацетата кальция с газовой станции перекачивался сильно щелочным.

На основании полученных нами результатов мы можем считать средний состав сухого ижевского порошка следующим: 69,6% кальциевых солей в расчете на ацетат кальция, 18,1% смол, 0,7% нерастворимых, 1,3% CaO, не связанной с кислотами, 7,7% кристаллизационной воды, 2,6% — неучтенные и потери.

Состав же кустарного сухого порошка такой: 71,7% кальциевых солей в расчете на ацетат кальция, 18,0% смол, 0,6% нерастворимых, 0,6% CaO, не связанной с кислотами, 8,8% кристаллизационной воды, 0,3% — не учтенные и потери.

Из всего изложенного можно сделать следующие выводы:

1. По среднему содержанию кальциевых солей в расчете на ацетат ижевский порошок в указанный период изготовления его в общем мало отличается от кустарного.

2. Содержание свободной извести в пересчете на CaO в ижевском порошке в 2 раза выше, чем в кустарном, и равно 1,3%.

3. Муравьиной кислоты в ижевском порошке содержится от 20 до 28% от суммы кислот, а в сухоперегонных — от 8 до 19%. В сухоперегонном порошке из хвойных пород муравьиной кислоты такое же количество, как и в ижевском.

4. Содержание пропионовой кислоты в обоих порошках почти одинаково.

**I. В. Воронин**

Воронежская обл. научно-исслед. станция лесн. хозяйства.

Моховскому лесхозу, а в некоторых случаях даже превышает их. Таким образом основные расхождения в выводах приведенных исследований сводятся к числу продуцирующих стволов, причем по данным нашей работы число продуцирующих стволов составляет 52—92% вместо 2—12% по исследованиям, проводимым Лебедевым. Объяснять резкое уменьшение числа продуцирующих стволов исключительно различием климатических условий, мы полагаем, нельзя, тем более что число продуцирующих стволов больше всего может зависеть от моментов, мало связанных с климатом.

Недостаточно основательным является объяснение низкой смолопроизводительности сибирской лиственницы суховыми климатическими условиями Северного края также и потому, что лиственница европейская в Западной Европе произрастает в естественном состоянии лишь на высоких альпийских горах на высоте 900—2 200 м, т. е. там, где ель от чрезмерно сухового климата вырождается в корявое низкорослое дерево, а лиственница образует еще роскошные деревья, с успехом используемые для добычи венецианского терпентина.

Основная причина пониженного процента продуцирующих стволов, мы полагаем, заключается в способе подсочки.

Правильность указанных положений с достаточной убедительностью была подтверждена анализом срубленных модельных деревьев в конце сезона. Модельные деревья брались от групп по интенсивности выделения терпентина за сезон.

Модель I. Дерево № 42 с опытного участка № 3 за сезон дало выход: с канала 1853 г, с ка-

нала  $b$  8 г и с канала  $c$ , проложенного в заболонной части, 16 г. При анализе оказалось, что дерево имеет сложную метиковую щель размером на ширину  $9 \times 12$  см, на высоте 0,5 м —  $6 \times 8$  см и на высоте 6,5 м —  $0,5 \times 1$  см.

Расположение каналов в плане приведено на рис. 7, из которого видно, что канал  $a$  пересекает трещину в наиболее широкой ее части, канал  $b$ , не доходя до сердцевины на 3 см, трещины не пересекает.

Модель II. Дерево № 40 с опытного участка № 3 (рис. 8). На срезе имеется метиковая трещина размером 3 см. Ни один из трех заложенных каналов трещину не пересекает. Выделения из каналов терпентина не было.

Модель III. Дерево № 33 с опытного участка № 7 (рис. 9). Сложная метиковая трещина размером 9 см пересекается в центре единственным каналом  $a$ . Канал дал выход терпентина 115 г.

Модель IV. Дерево № 18 с опытного участка № 7 (рис. 10). Метиковая щель в стволе имеется размером 3 см.



Рис. 7. Модель I

Канал, заложенный в количестве одного на дерево, прошел в 2 см от сердцевины, не пересекая трещины. Выделения терпентина не было.

Проведенные в конце сезона анализы срубленных модельных деревьев достаточно убедительно подчеркивают причину, которая может иметь решающее влияние на число продуцирующих стволов. Отклонение канала на 1—2 см в сторону от сердцевины или недостаточная глубина его очень легко переводит ствол в число непродуцирующих при наличии однако полной возможности извлечения из него терпентина. Мы полагаем, что указанное обстоятельство не было достаточно учтено при предшествовавших исследованиях, что и отразилось на выводах. Вероятность данного предположения значительно возрастет, если мы обратимся к материалам о распространности в северном хвойном лесе метиковых трещин, являющихся основным источником при выделении терпентина.

С. Лапицов-Скобло и Тиайн в своей работе «Лесное товароведение и стандартизация лесоматериалов» (1934 г.) отмечают: «Метик особенно часто встречается в хвойном лесе. По обследова-

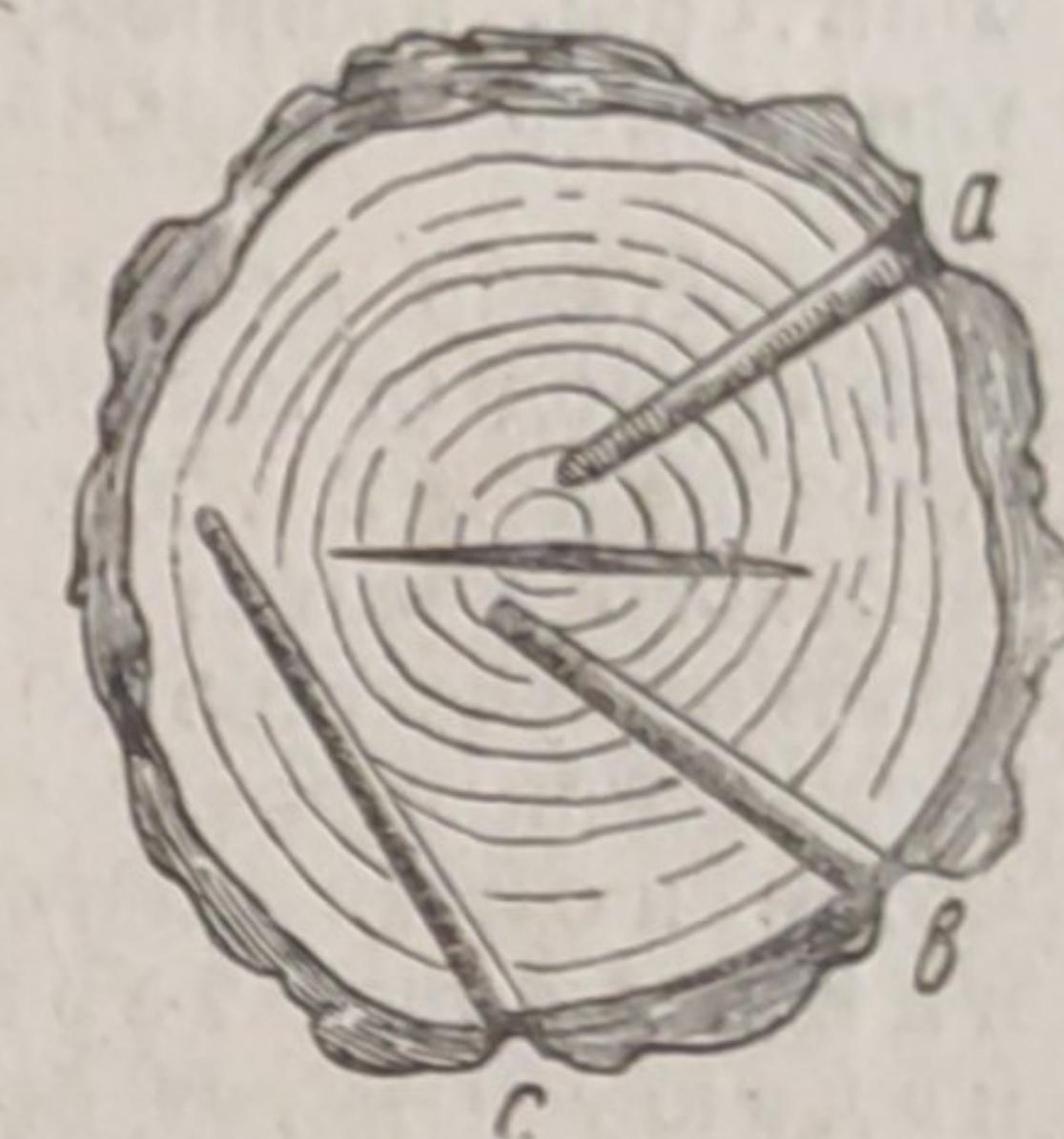


Рис. 8. Модель II

Показатели условий работ

Таблица 5

| Основные показатели                            | Источники  |  |  | Данные настоящей работы: северный район Курской обл., опытные участки |       |       |         |        |
|--|--|--|--|---|-------|-------|---------|--------|
|  | В. И. Лебедев,<br>работа 1934 г.,<br>Северный край | Чернобровцев,<br>работа 1922 г.,<br>Ивановская<br>обл. | В. И. Лебедев,<br>работа 1922 г.,<br>Северный край | № 1   | № 2   | № 3   | № 5     | № 6    |
| Возраст заподсоченных деревьев . . . . .       | 150  | 75   | 100—300  | 90  | 90    | 67    | 67      | 35     |
| Размер опыта (число стволов) . . . . .         | 8  | 20   | 180  | 25  | 25    | 40    | 100     | 50     |
| Способ подсочки . . . . .                      | Внутреннее бурение                                 |  |  |   |       |       |         |        |
| Глубина каналов . . . . .                      | до сердцевины                                      | 10—20  | 50% — 2,5 см<br>50% — до сердцевины                | Пересечение центра ствола отрезком канала 2—3 см                      |       |       |         |        |
| Число каналов на ствол . . . . .               | 5  | 1  | 8  | 2   | 2     | 3     | 2       | 2      |
| Время начала работ . . . . .                   | —  | начало апреля  | 2/VI   | 20/V  | 1/VI  | 20/V  | 20/VIII | 3/VIII |
| Общий выход терпентина в г . . . . .           | 100  | 0  | 850  | 5 718   | 2 699 | 2 322 | 2 047   | 550    |
| Процент продуцирующих стволов . . . . .        | 12   | 0  | 2  | 92  | 88    | 92    | 52      | 62     |
| Средний выход на заподсоченный ствол           | 12,5   | 0  | 4,7  | 227   | 108   | 586   | 20,5    | 11     |
| Средний выход на продуцирующий ствол . . . . . | 100  | —  | 283  | 249   | 123   | 63    | 40      | 18     |

ниям в одном из северных леспромхозов процент встречаемости метика в партии лиственничных комлевых бревен составляет 43%.

Таким образом при правильной технике заложения каналов в условиях естественных лиственничных насаждений Северного края мы вправе ожидать число продуцирующих стволов не менее 40—43%. Фактически же этот процент должен повышаться за счет других видов трещин, как отлуп, ветренница и т. п., которые, хотя и реже, но все же встречаются в лиственничных насаждениях Северного края.

### Факторы, влияющие на смолопроизводительность сибирской лиственницы

Сопоставив данные выхода за полный подсочный период (в насаждениях 90 лет) опытных участков № 1 и 2 с данными для насаждений 67 лет опытного участка № 3 и выхода другой пары опытных участков № 5 и 6, характеризующие насаждения в возрасте 67 и 35 лет, мы получаем, что с понижением возраста насаждений выхода терпентина значительно падают и могут быть представлены следующими цифрами (табл. 6).

Таблица 6

| Возраст | Средний выход на один заподсоченный ствол в г | Число стволов на 1 га, пригодных к подсочке | Выход с 1 га на первый год подсочки в кг |
|---------|---|---|--|
| 90      | 168   | 480   | 80                                       |
| 65      | 59  | 650   | 38                                       |
| 35      | 32  | 900   | 29                                       |

Наиболее интенсивное выделение терпентина при подсочеке лиственницы сибирской наблюдается в первые 15—20 дней после бурения. Из месяцев подсочного сезона наиболее благоприятными надо считать май, июнь и июль, которые дают 70—75% всего сбора за сезон. Выделение терпентина продолжается до октября, да-



Рис. 9. Модель III

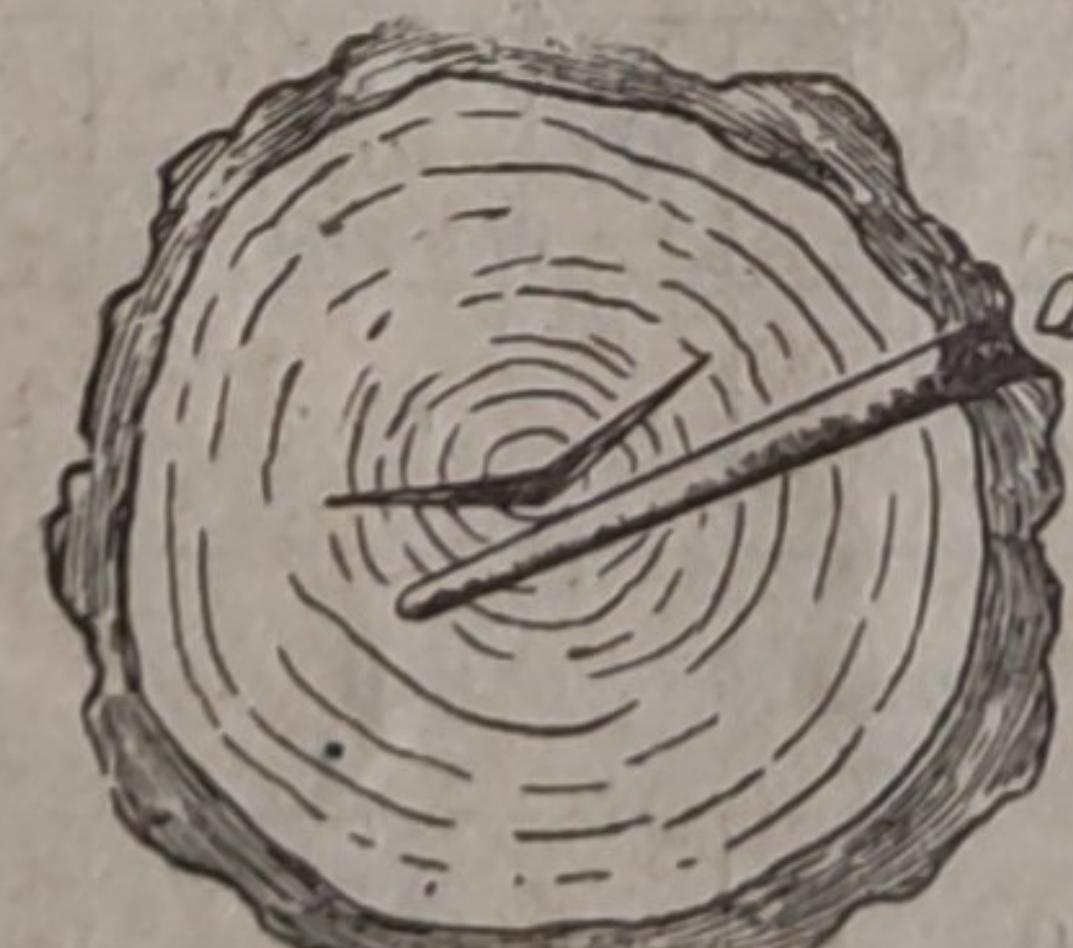


Рис. 10. Модель IV

вая в августе и сентябре по 10% общего сбора. Несмотря на значительные колебания средних выходов терпентина на ствол, закономерной зависимости от диаметра ствола в пределах одного возраста насаждения не имеется. Очевидно и здесь решающими факторами являются наличие в дереве трещин и удачно и технически правильно

заложенный канал. Из сравниваемых трех способов резко выделяется своей низкой производительностью пьемонтский способ. Это объясняется тем, что канал, проходящий в заболони, расчетан на получение терпентина, вытекающего непосредственно из смоляных ходов, которые дают очень незначительный выход, как и при поверхностном ранении.

Остальные два способа по производительности почти равнозначны. Тирольский способ при условии систематического освобождения каналов 2—3 раза в сезон дает даже больший выход терпентина. Если же кроме того учесть, что тирольский способ дает менее засоренный терпентин, не требует приемников и создает большее удобство при заложении канала ручным способом, то можно считать, что на ближайший период при освоении подсочки сибирской лиственницы в условиях Советского союза тирольский способ как более простой и дешевый может найти достаточно широкое применение. Единственный недостаток этого способа — неудобство выборки терпентина, требующее увеличения затраты времени сборщика, — вполне компенсируется изложенными выше преимуществами.

### Методы повышения интенсивности истечения терпентина в один сезон

В середине подсочного периода (начало августа), заметив уменьшение выходов терпентина со стволов, активно продуцировавших вначале, мы опробовали различные методы повышения интенсивности выделения.

1. На 8 ствалах была проведена подновка канала путем расширения его диаметра на 0,4 см и углубления его на 2—3 см. Никакого заметного улучшения в выделении терпентина до окончания сезона обнаружено не было.

2. У дерева № 3 опытного участка № 1 выделение терпентина падало следующим порядком: май—684 г, июнь—351 г, июль—72 г. В начале августа в плоскости действующего канала, только на 10 см ниже, был заложен дополнительный канал с наклоном вниз. Новый канал дал выделение терпентина: в августе 125 г, в сентябре 30 г, а всего 155 г, в то время как старый канал за этот же период выделил всего 12 г.

Изложенные наблюдения дают возможность заключить, что а) обновление каналов путем снятия тонкого слоя стружки при подсочеке лиственницы не способствует увеличению выхода терпентина, б) заложение дополнительных каналов в середине подсочного периода в одной плоскости с действующими и по высоте ствола ниже на 10—15 см в целях повышения интенсивности выделения и общего выхода терпентина с одного продуцирующего ствола за сезон дает положительные результаты.

В производственных работах по подсочеке лиственницы при определении высоты заложения каналов по стволу должно исходить из того, чтобы 1) достигнуть наибольшей смолопроизводительности заподсоченных участков и 2) одновременно избежать отходов в древесине или перевода строевой части ее в дрова.

Произведенный нами анализ модельных деревьев показал, что метиковые трещины, служа-

ющие основными источниками в добыве венецианского терпентина, начинаются от шейки корня и уменьшаются по размеру с поднятием по высоте ствола. Таким образом в соответствии с требованиями обоих вышеуказанных факторов и учетом наблюдений за распределением источников терпентина при производственной подсочки лиственницы каналы следует закладывать на высоте пня, что совершенно исключает потерю в качестве и количестве древесины, гарантируя в то же время наилучший успех подсочных работ. Что касается вопроса о диаметре канала, то последний решающего значения на смоловодительность не имеет и может колебаться в пределах 1,5—3 см.

### Рентабельность производственных работ по подсочки сибирской лиственницы

Изложив все основные вопросы, касающиеся техники подсочки сибирской лиственницы, разберем экономическую сторону этого вопроса, что и даст возможность установить рентабельность производственных работ по подсочки лиственницы в условиях Моховского опытного лесхоза.

Учитывая новизну данного вида производственных работ, экономическое обоснование их удобнее вести в сопоставлении с подсочки сосны, широко распространенной в пределах Советского союза. Для простоты и большей ясности сопоставление проведем по затрате рабочей силы на добыву 1 кг живицы сосны и 1 кг венецианского терпентина.

По данным хронометражных работ П. П. Изюмского<sup>1</sup>, на обслуживание одной карры в сезон при образцовой организации работ требуется 27,2 мин. Принимая средний выход живицы с одной карры в сезон для северной части б. Центральной черноземной области в 450 г, мы получим, что для добывы 1 кг живицы сосны требуется затратить 60 мин., или 0,125 трудодня.

Трудовой процесс по подсочки лиственницы значительно проще и слагается всего из двух производственных операций: 1) бурения каналов и 2) сбора терпентина два раза в сезон. Проведенный нами учет затраты времени на бурение каналов дал следующие результаты. На бурение одного канала ручным способом в 35-летнем насаждении вместе с добавочным временем в размере 30% требуется 6,5 мин., в 65-летнем насаждении—7,8 мин. и в 90-летнем—10,4 мин. На выборку живицы из одного канала затрата времени составляет 0,75 мин. Исходя из этих ориентировочных норм времени, обслуживание одного ствола лиственницы при заложении на ствол двух каналов потребует в сезон: в 90-летнем насаждении 23,4 мин., в 65-летнем—18,6 мин. и в 35-летнем—16 мин.

Приняв средний выход венецианского терпентина на один ствол в 90-летнем насаждении в 168 г, в 65-летнем — в 59 г и 35-летнем — в 32 г,

мы получим, что в первый год подсочки на 1 кг терпентина потребуется затратить рабочей силы:

1) в 90-летнем насаждении:

$$\frac{23,4 \times 1\,000}{160 \times 480} = 0,29 \text{ трудодня},$$

2) в 65-летнем насаждении:

$$\frac{18,6 \times 1\,000}{59 \times 480} = 0,66 \text{ трудодня},$$

3) в 35-летнем насаждении:

$$\frac{16 \times 1\,000}{32 \times 480} = 1,04 \text{ трудодня}.$$

Таким образом трудоемкость добывы венецианского терпентина, расценивающегося на мировом рынке в 4—5 раз дороже лучших сортов французского терпентина и являющегося для Советского союза импортным товаром, в первый год подсочных работ Моховского лесхоза для спелых насаждений всего в два раза больше затрат времени на получение 1 кг живицы обыкновенной сосны. Однако здесь должна быть сделана основная поправка, которая резко меняет расчет в пользу подсочки лиственницы. Из опыта подсочки лиственницы европейской известно, что заложенный на дерево лиственницы канал продуктирует в течение 15, 25 и даже 30 лет. Следовательно основная затрата рабочей силы по заложению каналов при производственных работах по подсочки лиственницы должна распределяться на срок полной эксплоатации канала, т. е. 15—25 лет.

Учтя эту поправку и приняв срок эксплоатации каналов в 90-летнем насаждении в 10 лет, в 65-летнем — в 20 лет и в 35-летнем — в 30 лет, мы получим соответствующее уменьшение затрат, падающих на 1 кг венецианского терпентина, до следующих цифр. Затраты на 1 кг венецианского терпентина при добыве его в 90-летних насаждениях составляет 0,07 трудодня, в 65-летнем — 0,13 трудодня и в 35-летнем — 0,23 трудодня.

Сравнивая полученные данные с затратой рабочей силы на добыву 1 кг живицы обыкновенной сосны, мы можем сделать следующий вывод: при производственных работах по добыванию венецианского терпентина из сибирской лиственницы в условиях Моховского лесхоза затраты на 1 кг продукции в 90-летнем насаждении составляют 50%, в 65-летнем равны, в 35-летнем насаждении превышают затраты на 1 кг живицы сосны на 100%, но в то же время ценность получаемой продукции повышается на 300—400%.

Изложенные расчеты с достаточной убедительностью доказывают полную рентабельность производственных работ по подсочки сибирской лиственницы.

В условиях Моховского опытного лесхоза, имеющего в составе своих насаждений до 38 га культур сибирской лиственницы в возрасте 35 лет и старше, при развитии подсочки может быть организована добывча ежегодного до 2 тыс. кг венецианского терпентина стоимостью до 2 тыс. руб. золотом.

<sup>1</sup> А. Жуков и П. Изюмский, Опыты подсочки сосны, «Труды ВНИИЛХ», вып. 5, Харьков, 1931. г.

## К организации производства абсолютного (безводного) спирта из сульфитных щелоков

Инж. М. В. Мунтян

Спирт, как известно, может быть широко использован в качестве моторного топлива, и в Советском союзе этот вид применения этилового алкоголя имеет большую перспективу. В связи с этим спиртовая промышленность меняет направление в строительстве и реконструкции крупных заводов и переходит к организации производства абсолютного (безводного) спирта.

Строящиеся спиртовые заводы на сульфитных щелоках предусматривают лишь получение спирта крепостью до 96° (объемных); поэтому является совершенно необходимым теперь же решить вопрос о переходе и этой отрасли спиртовой промышленности на производство безводного спирта.

Существует несколько методов получения абсолютного алкоголя из сульфитных щелоков, и имеются указания на аппаратуру, нужную для этого. Одним из таких способов является метод азеотропический с применением в качестве азеотропа трихлорэтилена под названием «дравинол», смесь которого с двумя другими компонентами (алкоголь и вода) имеет точку кипения ниже, чем у каждого компонента в отдельности. Организация производства абсолютного спирта по этому методу не требует сложной аппаратуры, а также большого расхода пара и воды: кроме того, так как «дравинол» не горюч, нет надобности в создании особо огнестойких условий.

По предварительным подсчетам на установку производительностью 2 тыс. л. абсолютного спирта в час требуется около 90 кг пара на каждый декалитр абсолютного алкоголя, воды около 2—2,5 м<sup>3</sup>, «дравинола» около 0—0,6 л (все в расчете на 1 гектолитр абсолютного спирта).

Установка для выработки абсолютного спирта из сульфитных щелоков по методу «дравинол» включает в себя 3 колонны (рис. 1, M, C, A) в то время как при применении бензино-бензольного метода требуется установка 5 колонн (рис. 2, M, C, A, O, B) с необходимой добавочной арматурой.

Схема производства абсолютного спирта до дистилляционного отделения аналогична с технологическим про-

извлекается спирт. Для получения абсолютного спирта в этом цехе должна быть установлена дополнительная, так называемая осушающая колонна, и следовательно дистилляционное отделение будет состоять из бражной M, ректификационной C, осушающей A колонн. В этом цехе бражка из бродильного отделения поступает сначала в напорный бак этого отделения и затем через регулятор по трубопроводу 1 поступает в дефлегматор и по трубопроводу 2 в подогреватель F<sub>1</sub>. В дефлегматоре F бражка подогревается спиртовыми парами, поднимающимися из

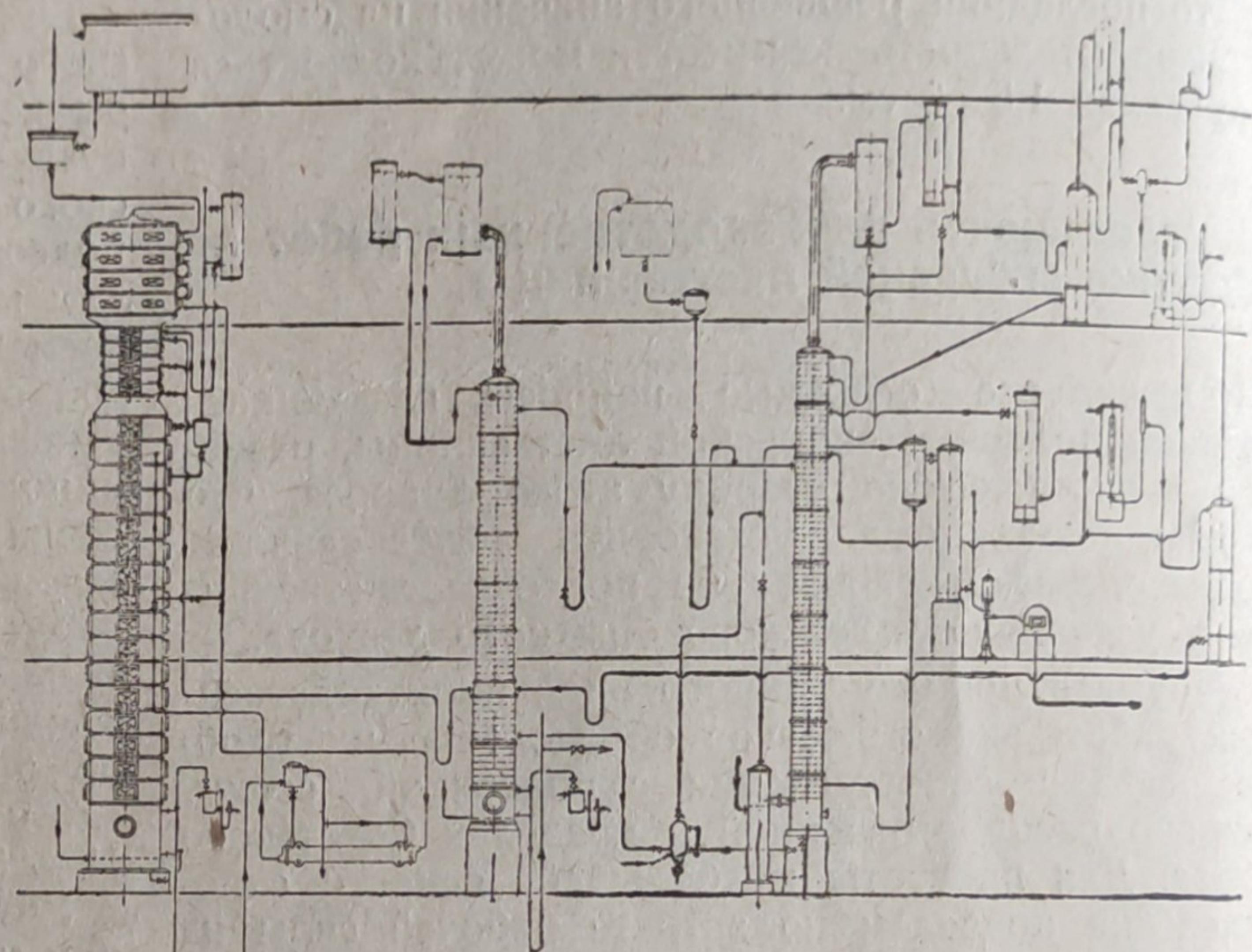


Рис. 2

бражной колонны M, а в подогревателе F бражка подогревается бардой, выходящей из этой колонны. Подогретая бражка из подогревателя по трубопроводу 3 поступает в бражную колонну, снабжающуюся редуцированным паром в 2,5 ат. Пары спирта в бражной колонне поднимаются в ее верхнюю часть и в дефлегматоре F конденсируются и направляются по трубопроводу в колонку C, в которой происходит укрепление спирта до 96° (объемных).

По трубопроводу 7 ректифицированный спирт поступает в осушающую колонну A, в которой крепость алкоголя от применения «дравинола» доводится до 99,8—100° весовых. Получившийся абсолютный спирт после конденсации в холодильнике У направляется в промежуточный сборник U.

Процесс дистилляции в осушающей колонне делится на несколько фаз. В верхней части колонны начинается осушение поступающего по трубопроводу 7 сырого спирта, образующего с «дравинолом» азеотропическую, кипящую при 67,27° тройную смесь: 69,4% (объемных) «дравинола», 6,8% (объемных) воды и 23,8% (объемных) алкоголя.

Эти пары по трубе 9 отводятся в конденсатор D, откуда направляются в отделитель H, здесь происходит деление этой тройной смеси на два слоя: один, содержащий 0,8% «дравинола», 5% воды, 7,2% (объемных) алкоголя, т. е. 13%, и другой — нижний слой, содержащий 68,6% (объемных) «дравинола», 1,8% воды и 16,6% (объемных) этилового алкоголя, всего 87% объемных.

В верхней части колонны A, дистиллируется меньшая часть спирта, большая часть алкоголя стекает с тарелки на тарелку, отдавая воду поднимающимся парам.

Ниже верхней четверти колонны спирт получается совершенно осущенным, но содержащим еще небольшое количество «дравинола». В нижней же части колонны спирт освобождается также и от «дравинола» и направляется в спиртовый сборник как готовый продукт. Метиловый спирт совершенно отсутствует на верхних тарелках этой колонны и имеется только в количестве до 0,5% на 48-й тарелке.

Второй слой с малым содержанием воды из разделителя H по трубопроводу 10 поступает опять в осушающую колонну A. Первый слой жидкости, содержащей

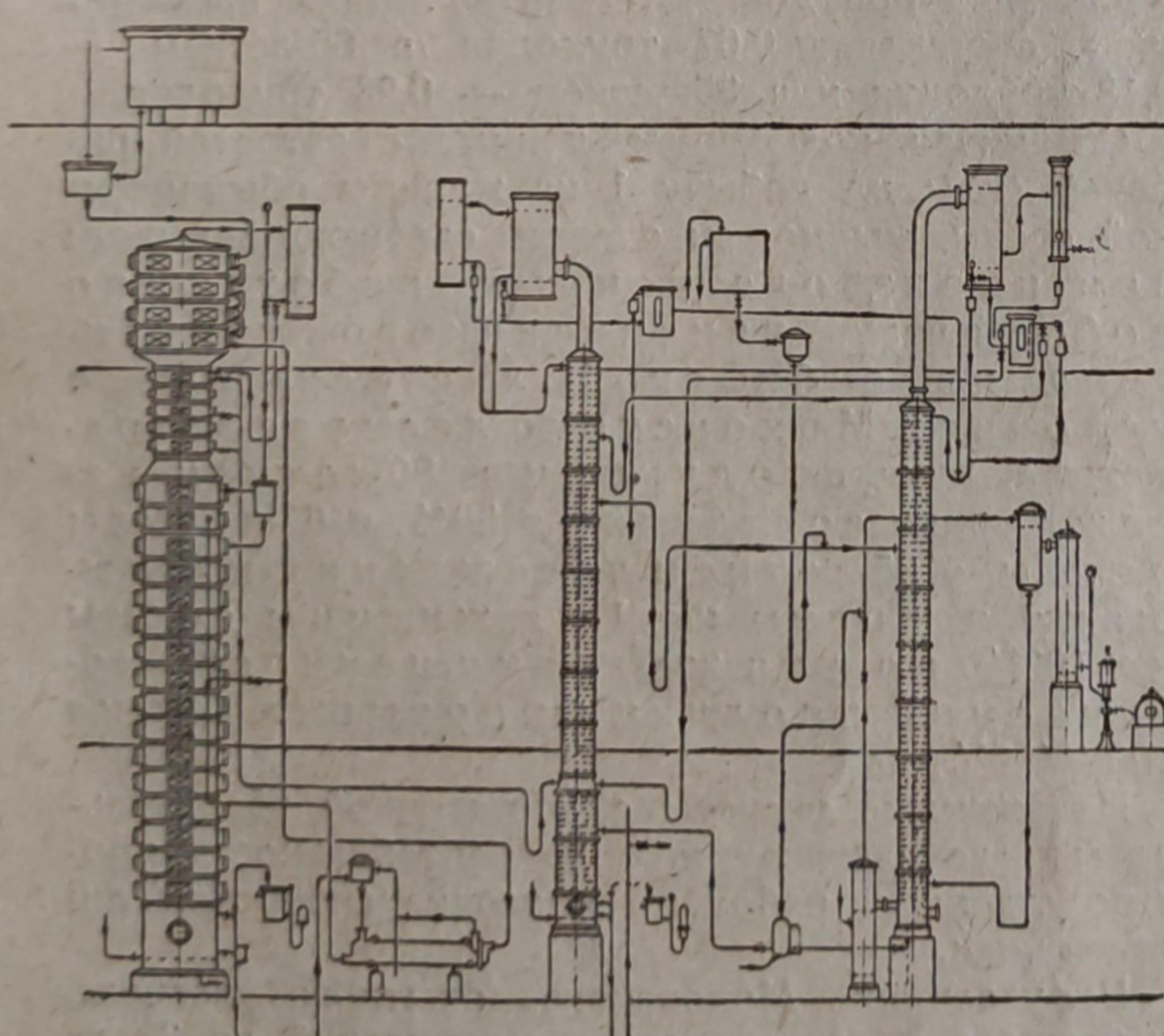


Рис. 1

цессом получения спирта крепостью в 96°. Щелок, поступающий с целлюлозного завода, нейтрализуется до pH 5-6, охлаждается на градирнях до температуры 30°, сбраживается в особых бродильных танках; из получившейся бражки в дистилляционном отделении особым аппаратом

большее количество воды, по трубопроводу 10а направляется в колонну С, где укрепляется до 94% весовых и поступает по трубопроводу 7 в осушающую колонну А. В верхней трети колонны С собираются головные продукты, в том числе и метиловый алкоголь, которые вместе с «дравинолом» по трубопроводу 12 направляются в конденсатор.

Процесс дистилляции в колонне С состоит из трех фаз: в нижней трети колонны происходит выделение паров спирта, поступающего в эту колонну из бражной колонны; в средней ее части происходит укрепление спирта в присутствии некоторого количества «дравинола», поступающего сюда вместе с тройной смесью из отделителя Н;

в верхней трети колонны происходит окончательное отделение головных погонов от азеотропических оснований. Конденсаторы F, E, W используются как воздушные ходильники.

Таким образом вопрос получения абсолютного спирта из сульфитных щелоков по способу «дравинол» является технически разрешенным, не вызывает каких-либо значительных изменений в проектах сульфитно-спиртовых заводов как в конструктивной части, так и в теплосиловых расчетах.

Необходимо практически разрешить задачу производства безводного спирта из сульфитных щелоков, учитывая особенности отдельных заводов.

## Технология производства литьевого экстракта и сульфитцеллюлозного щелока

A. V. Коратеев  
ЦНИЛХИ

Литьевой экстракт из сульфитцеллюлозного щелока в последние годы завоевал прочное место в литьевой промышленности. Этот экстракт делается на двух заводах треста «Дубитель», находящихся при бумажных фабриках «Сокол» (около Вологды) и Балахнинской. Методы получения сульфитцеллюлозных экстрактов разработаны Начально-исследовательским институтом кожевенной промышленности (ЦНИКП).

Название «экстракт» дано по аналогии с дубильными экстрактами, которые получаются экстрагированием водой различных частей (древесина, кора, плоды и т. д.) танидоносных растений. Для продукта, получаемого из сульфитцеллюлозных щелоков, более правильным было бы название «концентрат», так как он получается в основном путем выпаривания или концентрации щелоков при небольшой химической обработке. Все же наименование «экстракт» нами сохраняется, поскольку оно имеет всеобщее распространение и к нему все привыкли.

Для переработки щелока на литьевой экстракт применяются следующие основные операции: 1) нейтрализация (карбонизация), 2) удаление осадка, выпавшего при нейтрализации, 3) выпаривание I, 4) выпаривание II до консистенции твердого экстракта.

Основной операцией при получении экстракта является выпаривание, а потому чрезвычайно большое значение имеет концентрация щелока. Более концентрированные щелока потребуют меньшего расхода пара, а отсюда следовательно и стоимость экстракта из концентрированного щелока будет дешевле.

Щелок подается на экстрактовый завод еще горячим по деревянному или из специальной фосфористой бронзы щелокопроводу и поступает в щелковые сборники, которые делаются из дерева или железных со специальной кислотоупорной облицовкой. Назначение сборников — хранить запас щелока для экстрактового производства и обеспечить перемешивание щелока, который из разныхварочных котлов получается неодинаковый. Поэтому сборники должны вмещать примерно полусуточный запас щелока, нужного для производства.

Переходим к описанию технологии получения экстракта по отдельным процессам.

**Нейтрализация.** Нейтрализация щелока производится при температуре, близкой к кипению, а потому щелок, успевший несколько охладиться при перекачивании его на экстрактовый завод и при стоянии в сборниках, должен быть предварительно подогрет до 100°. Подогрев ведется в решоферах (рис. 2), представляющих собою цилиндрический железный или медный кожух, внутри которого расположены ряд медных трубок, укрепленных в бронзовых рорвандах. В промежутке между рорвандом и покрывающей его крышкой, куда выходят концы трубок, устроены перегородки, для того чтобы щелок, выходящий из трубок, возвращался обратно по другим трубкам ко второй крышке решофера. Благодаря этому щелок, проходящий внутрь трубок, циркулирует в решофере в одну и в другую сторону, в зависимости от чего различают четырех-, восьми- и шестнадцатиходовые решоферы. Греющий пар поступает в кожух, в междутрубное пространство. Решофер устраивается с расчетом на непрерывную работу. Коэффициент

теплопрохождения для данного решофера может быть принят равным около 600 кал/м² час °C<sup>1</sup>.

Расход пара на решофер зависит от температуры, до которой охладится щелок. Если принять, что щелок охлаждается до 60°, то его нужно нагреть на 40°. Принимая теплоемкость щелока равной 1, на 1 т щелока придется затратить тепла:

$$1 \times 1000 \times 40 = 40000 \text{ кал.}$$

Принимая теплопотери в решофере равными 10%, получаем:

$$40000 \times 1,1 = 44000 \text{ кал.}$$

Считая, что 1 кг пара отдает 540 кал, находим количество пара:

$$44000 : 540 = 81,5 \text{ кг},$$

что составит с округлением 8,2% от количества перерабатываемого щелока.

Нейтрализация щелока ведется содой, которой дается 1,1% по весу от объема щелока. Нейтрализатор — деревянный цилиндрический сосуд, снабженный змеевиком и мешалкой; он изображен в разрезе на рис. 1. Его загружают щелоком, имеющим температуру около 100°, змеевиком поддерживают эту температуру и постепенно, небольшими порциями, добавляют соду в твердом виде. Можно добавлять также соду, предварительно растворенную в небольшом количестве щелока. Соду нужно добавлять очень осторожно, так как при подаче сразу большого количества ее происходит сильное вскипание жидкости, и содержимое нейтрализатора может выбросить. После добавления всей соды продолжают нагревать нейтрализатор в течение 1 часа, после чего операция считается законченной.

Для удобства производства работу цеха нейтрализации в целом нужно организовать так, чтобы поступление в него сырого щелока и выход из цеха нейтрализованного щелока происходили непрерывно. Осуществить такую работу можно при минимальном числе нейтрализаторов, равном трем. При этом условии в первый нейтрализатор щелок загружается, во втором он обрабатывается и из третьего нейтрализованный щелок передается на фильтрпресс для удаления осадка. Размер нейтрализатора зависит от времени обработки: если на обработку щелока содой и на последующий нагрев нужно 1½ часа, то столько же времени должны занимать заполнение и опорожнение, а каждый нейтрализатор должен вмещать полуторачасовой запас щелока. Если вместо трех нейтрализаторов взять четыре, то обработка будет вестись одновременно в двух нейтрализаторах, и следовательно они должны будут вмещать 45-минутный запас щелока, т. е. вдвое меньше, чем в первом случае.

Учитывая сильное вскипание щелока, объем нейтрализатора берут на 50—60% больше объема жидкости, которая должна в нем поместиться.

<sup>1</sup> Более подробные расчеты даны автором в книге «Технология экстрактного производства» под ред. Хадыка, Гизэллпром, 1935 г., стр. 496 и 256.

Змеевик в нейтрализаторе ставится медный; он должен возмещать теплопотери, так как дополнительного нагревания жидкости не требуется. Коеффициент теплопрохождения для змеевика может быть принят около  $600 \text{ кал}/\text{м}^2 \text{ час } ^\circ\text{C}$ . Расход пара, по нашим подсчетам<sup>1</sup>, составляет около 0,8% от количества перерабатываемого щелока.

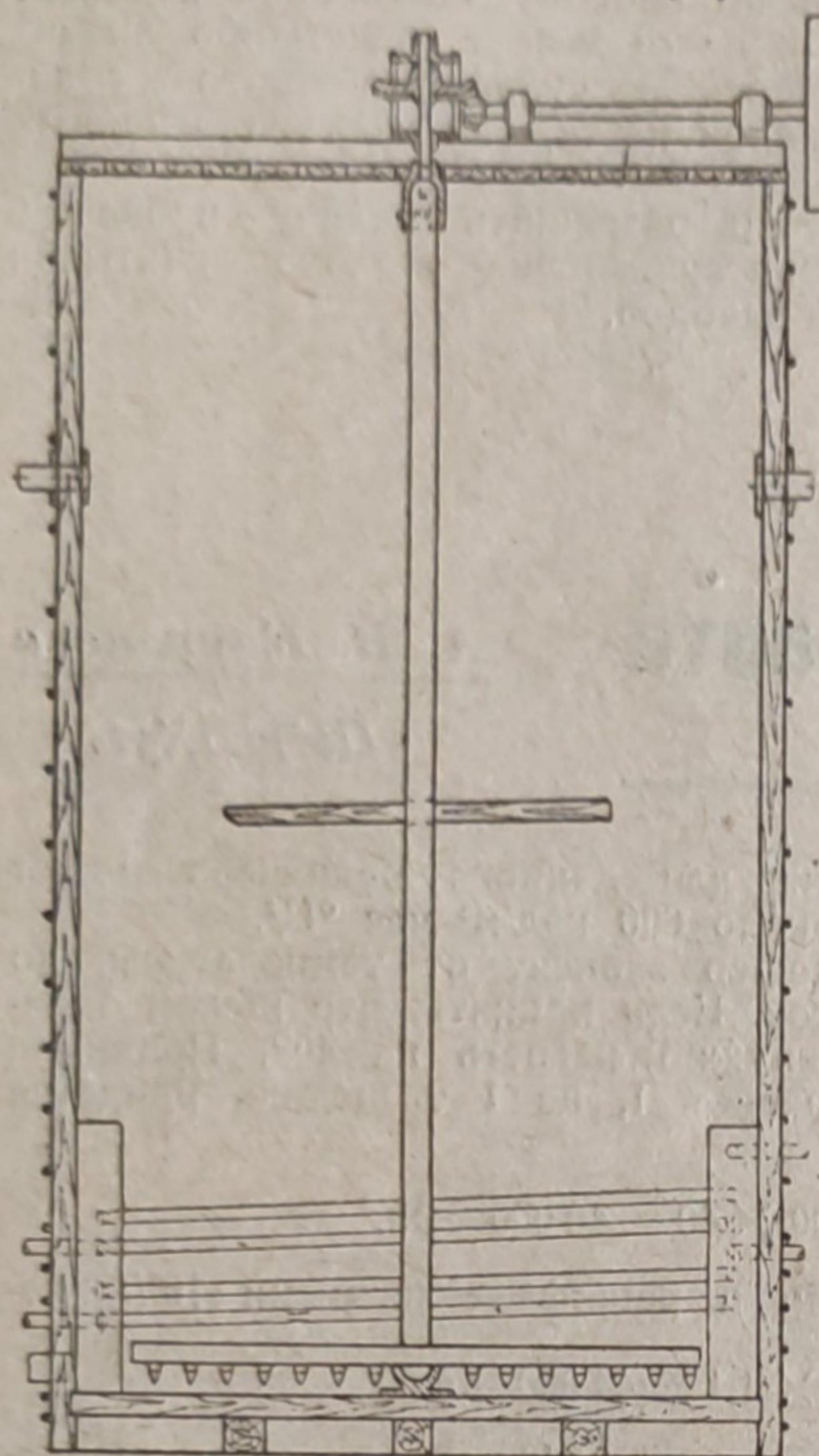


Рис. 1. Нейтрализатор

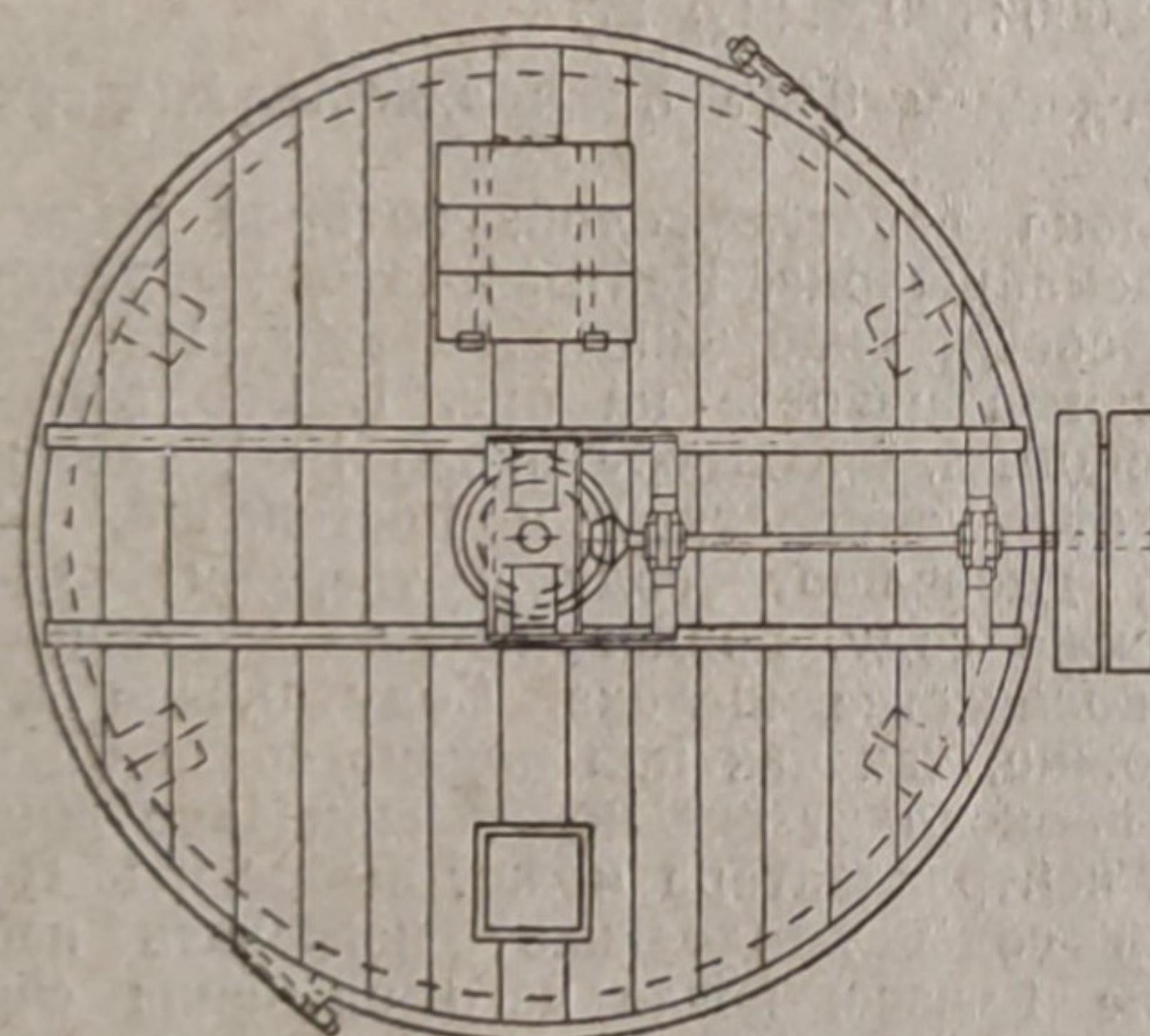
пресса в них вмещается 2 300 кг грязевой лепешки. На очистку фильтрпресса требуется 1 час, на смену салфеток, которую следует производить после двухкратной набивки,— около 3 час. Фильтрпрессы применяют чугунные.

**Выпаривание I.** Нейтрализованный щелок после удаления осадка поступает на выпарку. Так как при прохождении через фильтрпресс щелок несколько охлаждается, перед выпаркой его предварительно подогревают в решофер. Решофер устроен так же, как и решофер для сырого щелока. Если принять, что щелок охладится до  $80^\circ$ , а нагрев будет вестись до  $100^\circ$ , то следовательно щелок нужно нагреть на  $20^\circ$ . Для этого потребуется половина того количества пара, которое расходуется для подогрева сырого щелока, или 4,1% от его веса.

Для выпаривания щелока применяются многокорпусные выпарные вакуум-аппараты. Применение этих аппаратов диктуется экономией пара. Существует большое количество типов выпарных вакуум-аппаратов. На заводах «Дубитель», вырабатывающих литейный экстракт из щелока,

применяется выпарной аппарат типа В завода «Котлоаппарат». Аппарат состоит из цилиндрической части калоризатора с внутренними трубками, в которых находится выпариваемая жидкость. Последняя подается в нижнюю часть калоризатора и частично заполняет трубы. Благодаря обогреванию часть жидкости в трубках испаряется, и образовавшийся пар поднимается по трубке, увлекая некоторое количество жидкости.

При движении по трубке жидкость продолжает испаряться, пара образуется все больше и больше, а потому и скорость движения смеси жидкости и пара постепенно увеличивается по мере приближения к верхнему краю трубы, и наконец смесь с силой выбрасывается из трубок в сепаратор. Сепараторы служат для разделения смеси жидкости и пара на составные части. Из сепаратора жид-



**Удаление осадка.** При нейтрализации щелока содой из него выделяется осадок, состоящий из углекислого кальция и сернистокислого кальция. Количество осадка в виде влажной лепешки составляет 1% от количества перерабатываемого щелока. Осадок удобнее всего удалять с помощью фильтрпрессов. По данным заводов, скорость фильтрации нейтрализованного содой щелока составляет 126 л на  $1 \text{ м}^2$  фильтрующей поверхности в час.

Обычно применяют фильтрпрессы «Монстр» с фильтрующей поверхностью в  $84 \text{ м}^2$ . При расчете нужной фильтрующей поверхности следует ее увеличить примерно на 20%, для того чтобы дать время на очистку фильтрпресса и смену салфеток. При полной загрузке рамок

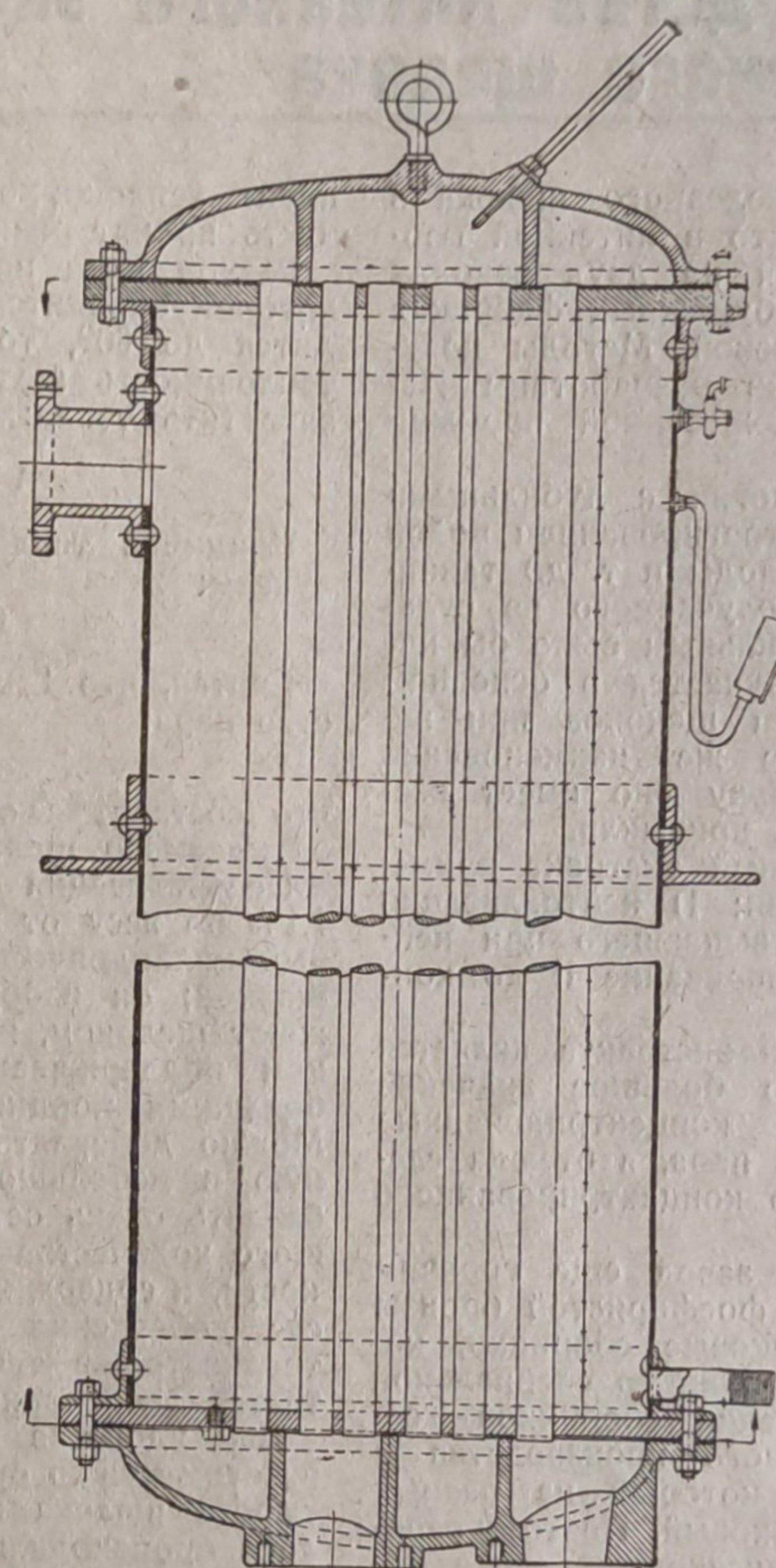
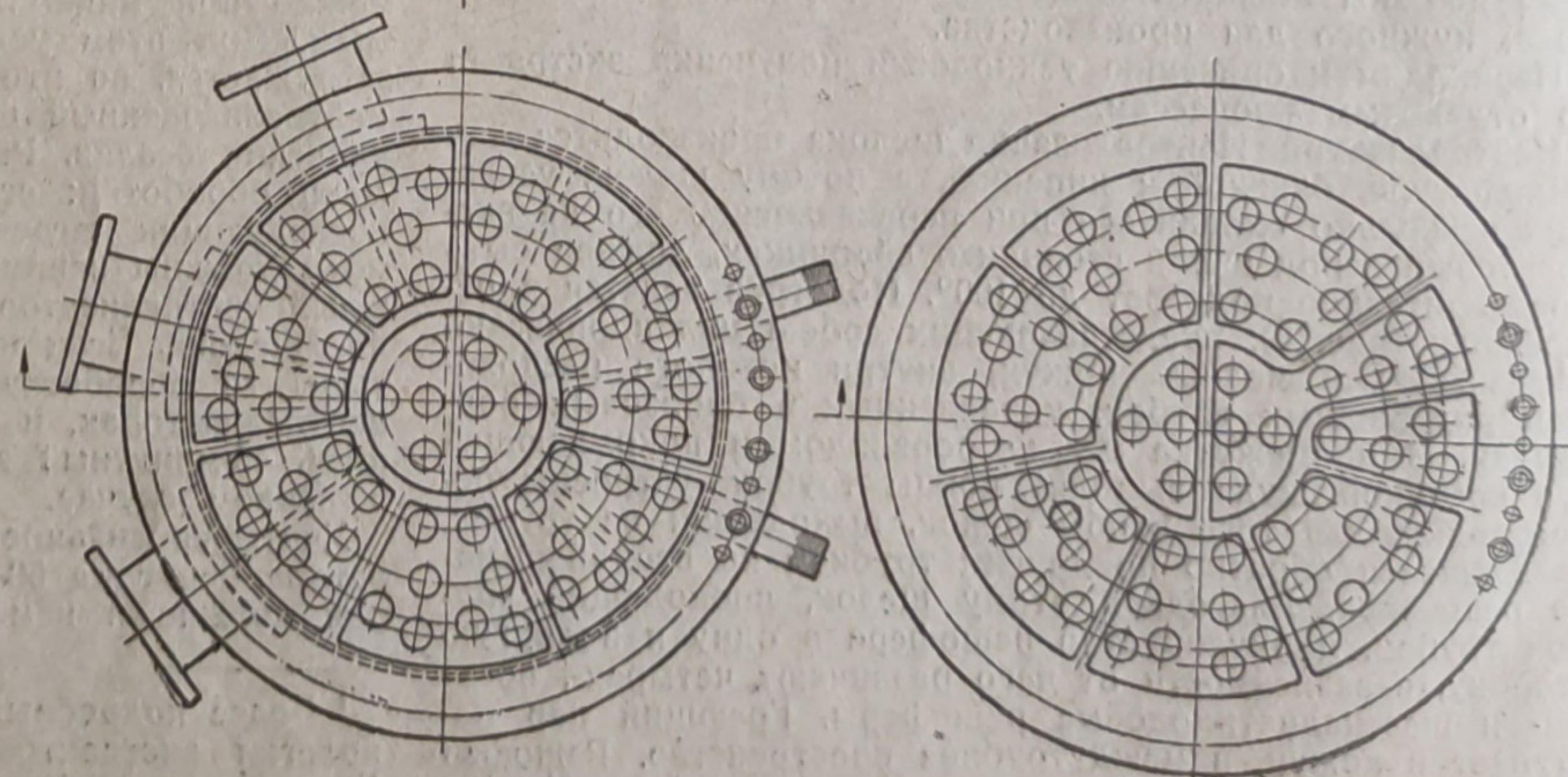


Рис. 2. 16-ходовой решофер



<sup>1</sup> Л. с., стр. 497.

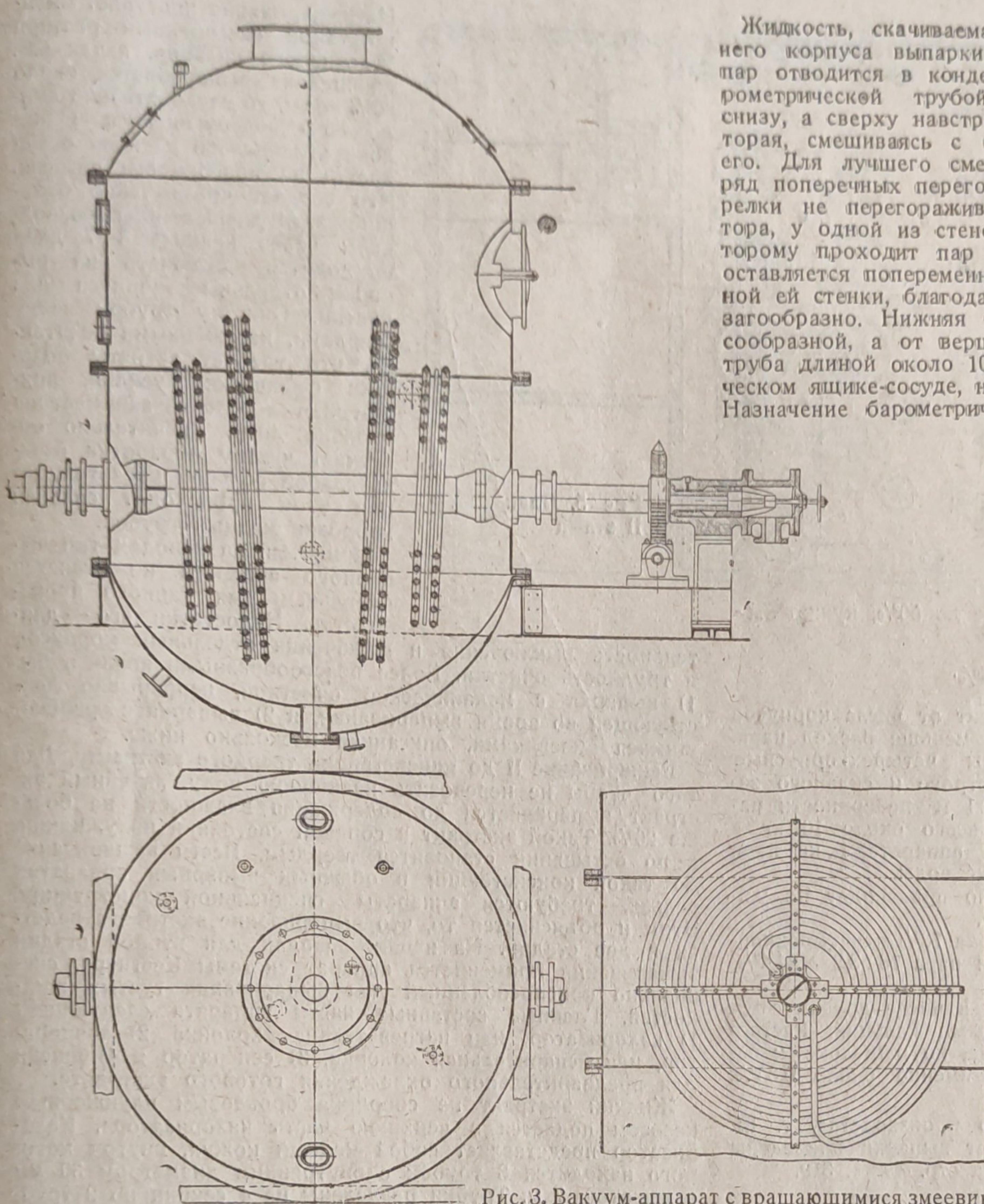


Рис. 3. Вакуум-аппарат с вращающимися змеевиками

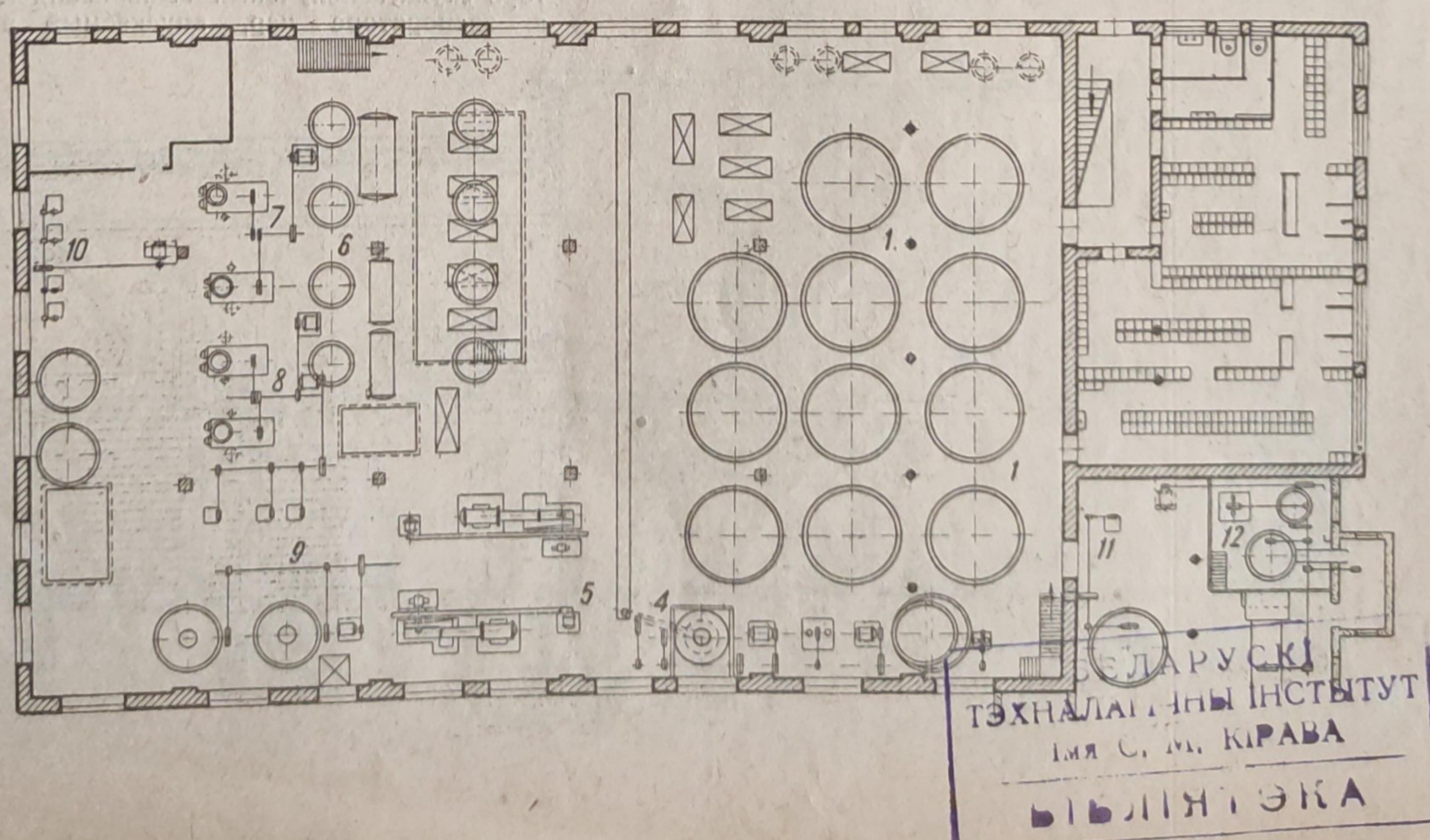
кость поступает в трубы калоризатора следующего карпуса, а пар в обогревательное пространство его же, где процесс повторяется, и т. д.

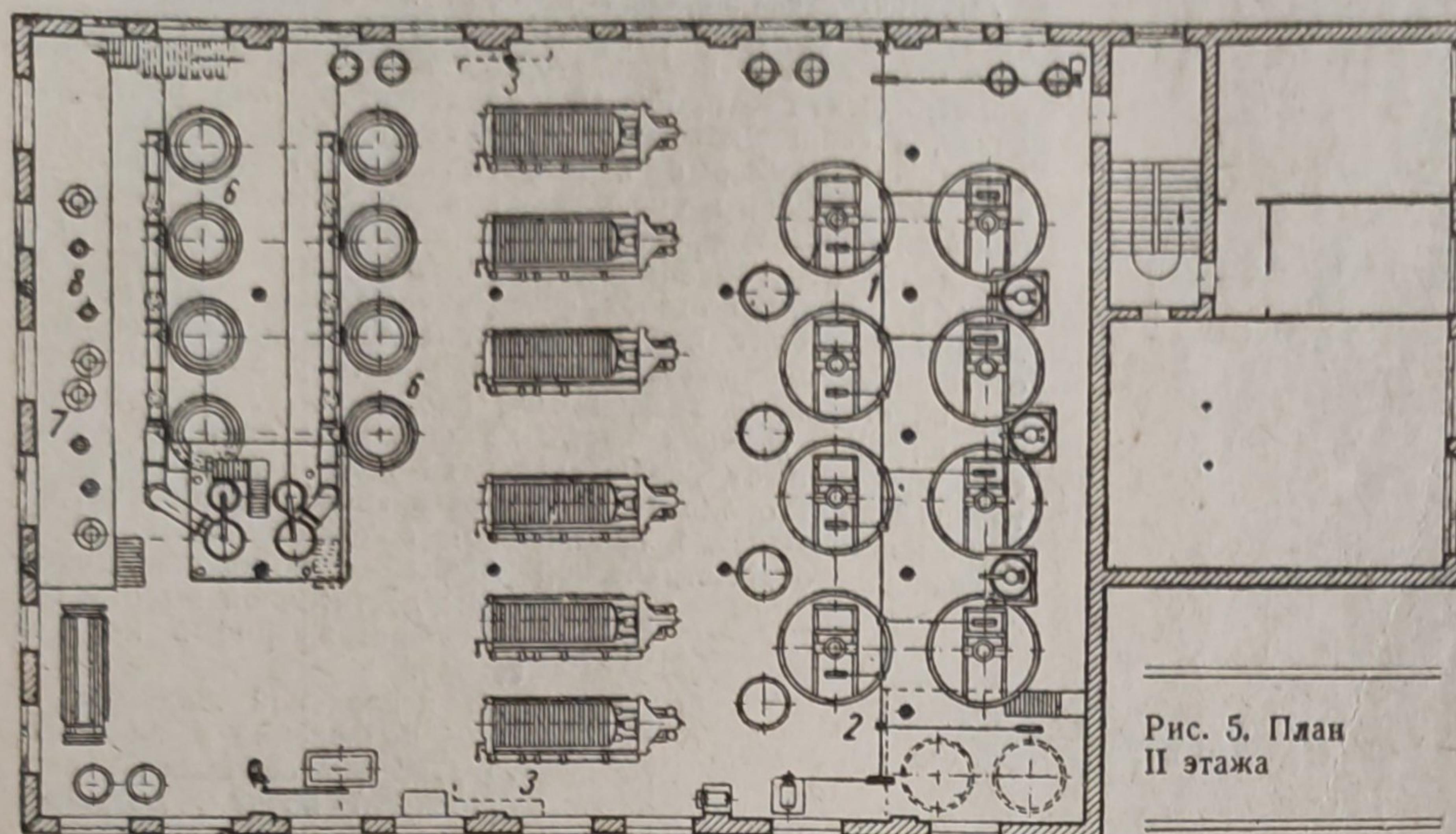
Жидкость, скачиваемая насосом из сепаратора последнего корпуса выпарки, называется жидким экстрактом; пар отводится в конденсатор смешения, снабженный барометрической трубой. В конденсатор пар поступает снизу, а сверху навстречу пару течет холодная вода, которая, смешиваясь с паром, охлаждает и конденсирует его. Для лучшего смешивания в конденсаторе делается ряд поперечных перегородок с закраинами — тарелок. Тарелки не перегораживают полностью сечение конденсатора, у одной из стенок оставляется промежуток, по которому проходит пар и стекает вода. Этот промежуток оставляется попеременно то у одной, то у противоположной ей стенки, благодаря чему пар и вода движутся зигзагообразно. Нижняя часть конденсатора делается конусообразной, а от вершины конуса идет барометрическая труба длиной около 10 м, заканчивающаяся в барометрическом ящике-сосуде, наполненном водой, емкостью 2—3 м<sup>3</sup>. Назначение барометрической трубы — с помощью столба воды достаточной высоты создать разряжение в конденсаторе.

В испаряемой жидкости и воде, подаваемой в конденсатор, всегда содержится растворенный воздух, выделяющийся вследствие нагревания и разрежения. Кроме того воздух попадает в выпарной аппарат через неплотности в соединениях. Весь этот воздух собирается в конечном итоге в конденсаторе. Для удаления воздуха в верхней части конденсатора делается отвод, соединенный с вакуум-насосом. На этой линии устраивается ловушка, предназначенная для отделения воды, которая увлекается воздухом, отсасываемым из конденсатора. Ловушка также имеет барометрическую трубу, служащую для удаления из нее воды.

Сырой щелок, получаемый из целлюлозных заводов, если он не разбавляется водой при выгрузке из варочных котлов, имеет плотность 6—6,5 вё и содержит около 11% сухих веществ. При нейтрализации содержание сухих веществ меняется не сильно. В выпарном аппарате выпаривание ведется до содержания сухих веществ 40—50%, лучше — до 50%.

Для того, чтобы довести со-



Рис. 5. План  
II этажа

держание сухих веществ в щелоче до 50%, нужно выпарить воды:

$$100 - \frac{11 \times 100}{50} = 78\%.$$

Расход пара на выпаривание зависит от числа корпусов выпарки: чем больше корпусов, тем меньше расход пара. На заводах «Дубитель» установлены четырехкорпусные выпарные аппараты. Вследствие быстрого и сильного загорания трубок производительность 1 м<sup>2</sup> поверхности нагревательного аппарата составляет всего около 16 кг в час. В четырехкорпусном выпарном аппарате 1 кг пара практически выпаривает около 3,2 кг воды.

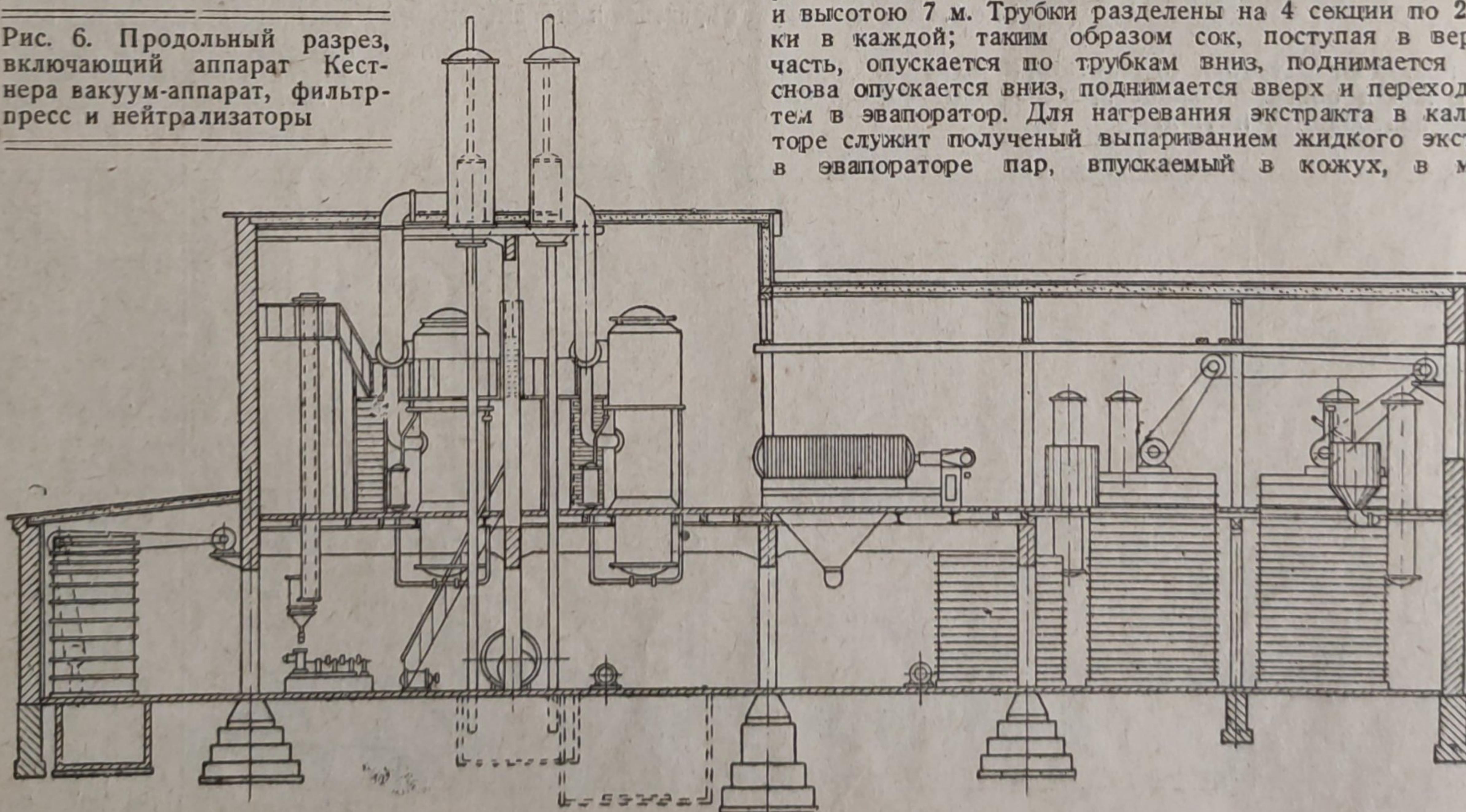
Расчет выпарного аппарата обычно производят по упрощенному методу Тищенко<sup>1</sup>.

Для того чтобы выпарить из щелока 78% в четырехкорпусном вакуум-аппарате, потребуется пара 78 : 3,2 = 24,4%, с округлением — 25%.

При нейтрализации щелока содой в числе других соединений образуется углекислый кальций. Растворимость последнего в воде ничтожна, но в щелоче к сожалению довольно значительна, а именно около 0,35%.

<sup>1</sup> Зуев, Энциклопедия сахарного производства, т. III. Данные для расчета и самый расчет выпарки приведены автором в указанной ранее книге на стр. 499 и 319.

Рис. 6. Продольный разрез, включающий аппарат Кестнера вакуум-аппарат, фильтр-пресс и нейтрализаторы



На выпаривание поступает именно такой насыщенный раствор углекислого кальция, а так как из щелока выпаривается около 80% воды, то следовательно около 80% содержащегося в щелоче углекислого кальция осаждается на поверхности нагрева. Это создает чрезвычайно большие затруднения в производстве: через каждые 5—7 дней приходится выключать из выпарки отдельные корпуса для чистки. Очистку трубок ведут сверлами, насаженными на штанги, что требует затраты больших физических усилий, причем чистка корпуса занимает несколько дней. Значительно облегчает чистку обработка осадка слабой соляной кислотой, но при этом происходит сильная коррозия медных трубок.

Принятый на заводах тип выпарного аппарата не является идеальным для данного производства. Недостатки его — дли-

тельность выключения и включения отдельных корпусов и трудность очистки. Более целесообразными явились бы 1) выпарка с механической очисткой, непрерывно действующей во время выпаривания, и 2) выпарка с вращающимися змеевиками, описанная несколько ниже.

**Выпаривание II до консистенции твердого экстракта.** Для того чтобы не перевозить излишнюю воду, литьевой экстракт выпаривается до содержания влаги не больше 20%. Такой экстракт в горячем состоянии полужидкий, а по остывании становится твердым. Вести выпаривание до такой консистенции в обычных выпарных аппаратах нельзя,— требуются аппараты специальной конструкции. Этим и объясняется то, что выпаривание экстракта ведется в две стадии. На наших заводах для второй стадии выпаривания применяется аппарат системы Кестнера, специально приспособленный для выпаривания густых жидкостей. Главные составные части аппарата следующие: 1) калоризатор, или нагревательная колонка, 2) эвaporатор, или испарительная колонка, 3) сепаратор и 4) шнеки для предварительного охлаждения готового экстракта.

Жидкий экстракт из сборника бронзовым плунжерным насосом подается в верхнюю часть калоризатора. Калоризатор представляет собой медный кожух, внутри которого находится 8 трубок с внутренним диаметром 30 мм и высотою 7 м. Трубки разделены на 4 секции по 2 трубы в каждой; таким образом сок, поступая в верхнюю часть, опускается по трубкам вниз, поднимается вверх, снова опускается вниз, поднимается вверх и переходит затем в эвапоратор. Для нагревания экстракта в калоризаторе служит полученный выпариванием жидкого экстракта в эвапораторе пар, выпускаемый в кожух, в между-

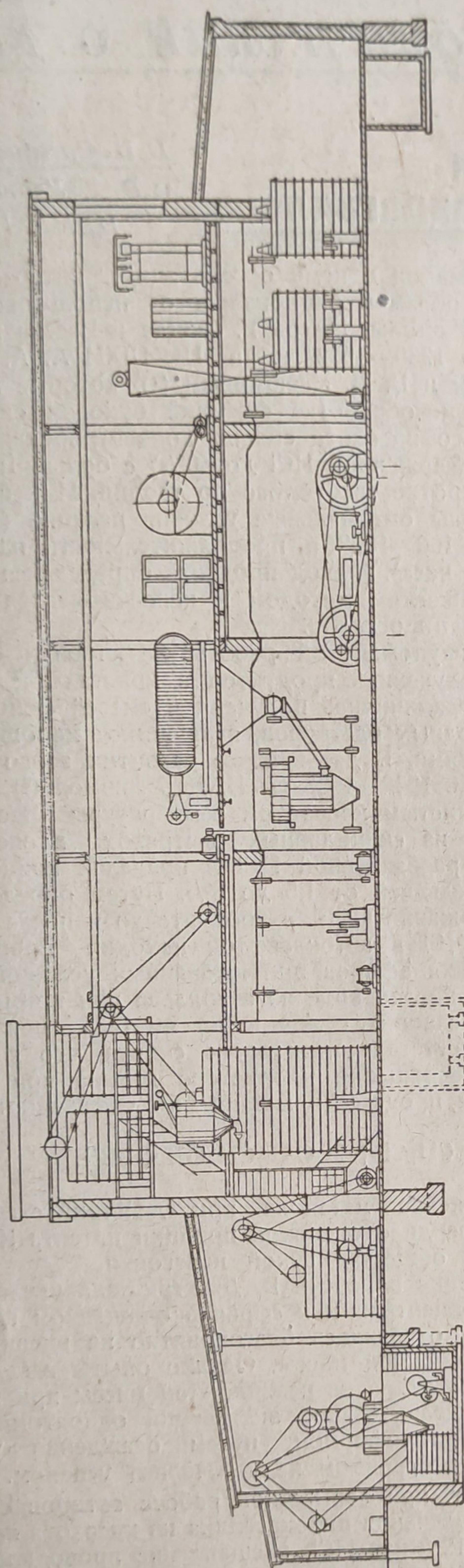


Рис. 7. Продольный разрез, включающий известковое отделение, мешалку для приготовления содового раствора, нейтрализатор, фильтрпресс, вакуум-насосы, сборники

трубное пространство. Выпаривания в калоризаторе не происходит.

Эвапоратор состоит из железного кожуха, внутри которого находятся 16 трубок, разделенных на 4 секции по 4 трубки в каждой. Трубы медные, диаметром 50 мм и длиной 7 м. Нагретый экстракт подается в нижнюю часть первой секции, выпаривается и из нижней же части чет-

вертой секции, смешанный с паром выпаренной воды, выбрасывается в сепаратор. Охлаждается эвапоратор ретурным, или отборным, паром температурой 130—140°. Поверхность нагрева эвапоратора 17,6 м<sup>2</sup>, калоризатора — 5,4 м<sup>2</sup>.

Сепаратор — небольшой медный цилиндрический сосуд, с конусообразной нижней частью. В ней экстракт отделяется от пара, и последний отводится в калоризатор. К вершине конуса приделаны две короткие трубы с вентилями, по которым выпускается выпаренный экстракт.

Экстракт попадает после этого в бронзовые коробки, внутри которых вращаются полые бронзовые же шнеки, направляющие экстракт к отверстию, из которого он попадает прямо в деревянные ящики для упаковки. Шнеки изнутри и стенки коробки охлаждаются водой; во избежание слишком сильного охлаждения экстракта и возникающей при этом опасности его затвердевания в коробках вода применяется теплая, температурой 40—50°.

Для того чтобы из сырого щелока получить твердый экстракт с влажностью 18%, надо выпарить воды:

$$100 - \frac{11 \times 100}{100 - 18} = 86,6\%.$$

Из них 78% было выпарено в четырехкорпусном вакуум-аппарате; следовательно во вторую стадию необходимо выпарить:

$$86,6 - 78 = 8,6\%.$$

В данном случае на испарение 1 кг воды расходуется 1,2 кг пара. Отсюда находим расход пара на вторую стадию выпарки в процентах от количества перерабатываемого щелока:

$$8,6 \times 1,2 = 10,3\%.$$

Аппарат системы Кестнера для получения твердого экстракта работает со щелоками не вполне удовлетворительно. Выпаривание идет медленно, трудно получить продукт с нужным содержанием влажности и т. д. Значительно лучше идет работа в вакуум-аппарате с вращающимися змеевиками, изображенном на рис. 3. Такой аппарат установлен на заводе, вырабатывающем дубильный экстракт из щелока, при бумажной фабрике им. Свердлова. Выпаривание в нем идет значительно лучше, чем в аппарате Кестнера. Отличительной его чертой является легкая чистка поверхности нагрева. Достаточно в нагретые паром змеевики пустить холодную воду, как нагар сам отскакивает вследствие сокращения размеров змеевика. Применить такой метод для вакуум-аппарата типа В нельзя, так как от этого страдает аппарат. Очень может быть, что аппарат такого типа, скомбинированный из нескольких корпусов, возможно применить и для первой стадии выпаривания.

Расход пара для получения литейного экстракта в процентах от перерабатываемого щелока составляет:

$$8,2 + 0,8 + 4,1 + 25 + 10,3 = 48,4.$$

Добавляя 10% на потери в паропроводах, получим:

$$48,4 \times 1,1 = 53,2\%.$$

Расход пара может быть снижен, если для нагрева рефоферов применить экстра-пар из выпарного аппарата и полностью использовать пар из эвапоратора, потребляемый в калоризаторе в небольшом количестве.

В заключение на рис. 4—7 мы даем проект Балахнинского экстрактового завода в варианте, когда из щелока предполагалось изготавливать дубильный экстракт. Производство литейного экстракта очень сходно с производством дубильного экстракта, но несколько более просто. Для него не требуется известкового отделения, уменьшается количество нейтрализаторов и фильтрпрессов. В остальном почти никаких изменений нет.

Для рис. № 4 и 5 дается следующая спецификация основного оборудования: 1 — нейтрализатор, 2 — сборники известкового молока и раствора соды, 3 — фильтрпрессы, 4 — гряземешалка, 5 — вакуум-насосы, 6 — выпарная вакуум-аппарат, 7 — аппараты системы Кестнера для сухого экстракта, 9—10 — насосы, 11 — мешалка для приготовления раствора соды, 12 — известковое отделение.

\* Более подробно расчет дан в указанной выше книге стр. 500.

## ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

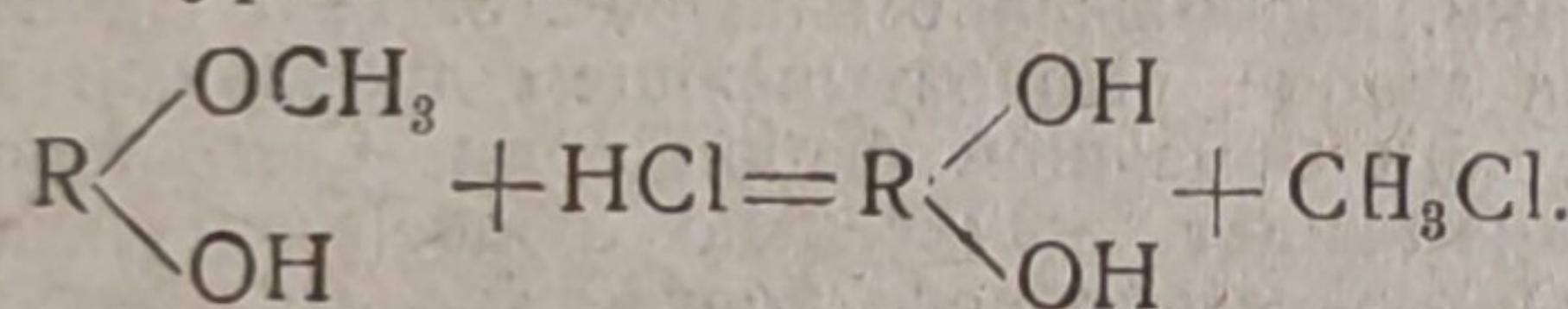
### Проблема промышленного получения из древесных смол пирокатехина и пирогаллола

В. П. Сумароков  
и В. Д. Угрюмов  
ЦНИЛХИ

Вопрос о промышленном получении пирокатехина и пирогаллола из продуктов переработки древесной смолы приобрел интерес с того момента, как после нескольких предшествующих работ авторы получили в 1934 г. в пирогенетической лаборатории ЦНИЛХИ в кристаллическом виде пирокатехин и другие многоатомные фенолы (1). При этом выхода продуктов и расход вспомогательных материалов оказались достаточно благоприятными, чтобы предлагаемому способу выдержать конкуренцию с другими способами получения этих продуктов, как это показали специальные экономические подсчеты (2).

#### Методы получения пирокатехина и пирогаллола из древесной смолы

В основе получения этих продуктов из древесной смолы лежит реакция деметилирования неполных эфиров двух- и трехатомных фенолов, находящихся в древесной смоле. Реакция эта протекает по уравнению:

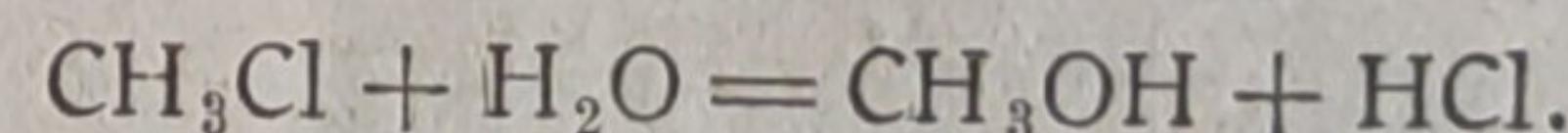


Отщепление метильных групп от неполных эфиров и фенолов совершается при действии галоидводородных кислот при повышенной температуре. Иодистоводородная кислота производит это отщепление при температуре 130° без давления. С хлористым водородом реакция проходит при более высокой температуре (170—180°) и под давлением. Применение иодистоводородной кислоты лежит в основе известного метода определения метоксильной группы по Цейзелю, но в промышленности этот реагент из-за дороговизны применяться не может. Что же касается соляной кислоты, то несколько лет назад, а именно в 1927 г., за границей появились почти одновременно два различных метода ее применения к древесной смоле и ее фракциям: а) метод д-ра Г. Сюида и д-ра Васек, применивших концентрированную соляную кислоту (герм. пат. № 447659) (3), и б) метод Констанцкого общества сухой перегонки, основанный на применении соляной кислоты слабой концентрации (герм. пат. № 493198) (4). Оба способа предполагают ведение процесса в автоклаве.

Отщепление метильной группы хлористым водородом без повышенного давления, как известно, можно произвести по изящному способу Альфонса Клеменса нагреванием фенольных эфиров с солями ароматических аминов (5). В лабораторном масштабе этот способ на чистом гвайколе проверялся в Химико-фармацевтическом институте Е. А. Цофин и К. А. Чхиквадзе (6). Изящность и простота метода Клеменса безусловно заслужи-

вают внимания к нему организаций, интересующихся проблемой рационального использования древесной смолы. Метод Г. Сюида и Васека проверялся в 1930—1932 гг. в ЦНИЛХИ А. А. Деревягиным и В. Д. Угрюмовым (7), которые применяли при обработке фракций буковой смолы и тяжелого креозота сильно концентрированную HCl (с содержанием HCl до 40%) с большим избытком против требуемого по теории. Ими были установлены оптимальные условия реакции (температура 160—180° и продолжительность нагрева 1½—2 часа). Выход продукта определялся колориметрическим методом и пересчитывался условно на пирогаллол.

Авторы упомянутой работы не ставили себе целью получение продуктов в кристаллическом виде и ограничились получением смесей фенолов в виде водных растворов, являвшихся хорошими проявителями. В дальнейшем развитии этого исследования 1932—1933 гг. В. Д. Угрюмов (8), работая с чистым креозотом температуры кипения 200—220° из складарных вытравок, проверил действие разбавленной HCl в пределах концентрации последней от 1,5 до 6%. Путем определения содержания OCH<sub>3</sub> в продукте до и после обработки HCl в автоклаве он находил процент расщепления эфиров при выбранных условиях в 92—93%. В кислой воде из автоклава при применении HCl слабой концентрации им было обнаружено присутствие метилового спирта, что говорит о превращении хлористого метила при автоклавном процессе в метанол по уравнению:



Обнаружение метанола при действии слабой HCl подтвердило основной принцип патента Констанцкого общества сухой перегонки.

Применение в работе В. Д. Угрюмова кислоты слабой концентрации и сырья в очищенном виде (креозота) отразилось благоприятно на внешнем виде реакционной массы. Однако опыты выделения пирокатехина из реакционной массы при помощи предварительной экстракции одноатомных фенолов хлороформом, путем осаждения уксуснокислым свинцом не увенчались успехом.

В 1934 г. при совместной работе авторов статьи для получения пирокатехина из креозота применялась 12%-ная HCl, расщепление проводилось нагреванием в запаянных стеклянных трубках при температуре 180°. Не вступающая в реакцию часть креозота отделялась переведением в бензольную вытяжку, из которой пирокатехин удалялся промыванием солевым раствором. Из солевого раствора пирокатехин экстрагировался эфиром, и после отгонки последнего остаток (сырой пирокатехин) разгонялся под вакуумом на

фракции. Быстро кристаллизующийся перегнаный продукт подвергался перекристаллизации из горячего оензола, и таким путем удалось выделить кристаллический пирокатехин с температурой плавления 100—102°. Кроме пирокатехина нами из тяжелого креозота была выделена смесь пирогаллола и метил-пирогаллола с температурой плавления 110—115°.

Наши специальные опыты указали на вредное влияние нейтральных масел, присутствующих вместе с фенолами во фракциях древесной смолы. При опытах с чистым гвяжолом нейтральные масла понижали выход пирокатехина на 20% и вызывали образование пека.

Таким образом из обзора заграничных патентов и экспериментальных работ ЦНИЛХИ вытекает, что предпочтительнее работать с разбавленной HCl средней концентрации порядка 6—12%. Очень сильное разбавление невыгодно экономически, так как увеличивает время реакции и уменьшает степень использования объема автоклава. Кроме того целесообразнее работать с чистым креозотом, а не со смоляными маслами, так как присутствующие в последних нейтральные масла вызывают образование пека и снижают выход продукта.

### Схема технологического процесса

Получение пирокатехина и пирогаллола из древесной смолы будет состоять из двух стадий: 1) получения технического креозота, 2) переработки фракций креозота на пирокатехин и пирогаллол.

Первая стадия производства может быть организована на любом заводе сухой перегонки дерева, имеющем аппаратуру для разгонки смолы. Дополнение этой аппаратуры отстойниками, мешалками и другими несложными аппаратами позволит быстро наладить выработку креозота в виде технически очищенного продукта в больших количествах. Однако, так как размеры потребления пирокатехина (импортного происхождения) в меховой промышленности в настоящее время достигают 20 т в год, а расширение потребления пока недостаточно ясно, производство креозота для пирокатехина выгоднее всего организовать из сырья, наиболее богатого легким креозотом. Таким сырьем может быть или буровая смола или так называемая кислая смола наших уксусно-экстракционных заводов.

Большое содержание в кислой смоле легкого креозота было установлено в отношении кислой смолы установки Вилесова А. Л. Пирятинским и М. Ф. Саненковой (9), получившими выход фракции креозота 200—220° хорошей очистки в 3,86% от смолы, и в отношении кислой смолы Михайловского завода — работами И. Ф. Чистова, получившего выход креозота 200—220° также в 3,8%. Выход креозота 200—220° из масел кислой смолы Михайловского завода в лабораторном масштабе проверялся в 1934 г. авторами настоящей статьи путем дробной обработки масел щелочью и был найден в 5,4% от кислой смолы.

Схема получения креозота из кислой смолы приведена на рис. 1. Переработка кислой смолы на креозот выгодна еще в том отношении, что

дает полное извлечение кислот из этой смолы. Наряду с креозотом при этом будут получаться еще и другие продукты: 1) крепкие погоны уксусной кислоты и ее гомологов; 2) кислая вода с содержанием 4—5% летучих кислот, получаемая при отдувке масел острым паром; 3) кислая вода с содержанием 7—8% летучих кислот, получаемая при разгонке тяжелых масел; 4) техническая уксусно-натриевая соль; 5) смоляной пек; 6) низкокипящие (фракция до 200°) смоляные масла; 7) нейтральные масла от обработки масел щелочью; 8) низкокипящие (фракция до 200°) фенолы.

Приведенная на рис. 1 схема предусматривает переработку на креозот всех смоляных фракций с температурой кипения выше 200°. Такая переработка имеет смысл, если ставить задачу получения креозота не только легкого с температурой кипения 200—240°, но и тяжелого с температурой кипения выше 240°.

Тяжелый креозот является сырьем для получения пирогаллола и метилпирогаллола. Выделение последних из кислой смолы не может дать больших количеств продукта, так как содержание высококипящих фракций в кислой смоле невелико. Поэтому при требовании потребителей на пирогаллол и его гомологи креозотную установку можно будет перевести на переработку уже отстойной смолы, получающейся при сухой перегонке древесины лиственных пород, богатой тяжелокипящими фракциями, содержащими эфиры пирогаллола и его гомологов. Однако принципиально в схеме производства не потребуется никаких изменений.

В целях подготовки персонала к такому переходу выгодно и при переработке масел кислой смолы получать вместе с легким и тяжелым креозотом. Получение последнего связано с образованием осадков, образуемых диметиловыми эфирами пирогаллола и метилпирогаллола. Эти осадки после разложения серной кислотой дают фракции креозота с температурой кипения 250—270°, очень богатые по содержанию OCH<sub>3</sub> (до 32%) и потому позволяющие при обработке смоляной кислотой получать весьма чистые продукты.

Таким образом по схеме предложено получение четырех фракций креозота: 1) 200—220°, 2) 220—250°, 3) 250—270° из растворимых фенолятов и 4) 250—270° из осадков.

Схема второй стадии производства — переработки креозота на пирокатехин и пирогаллол — изображена на рис. 2. На схеме показана ради простоты переработка только трех фракций креозота: 200—220°, 220—250° и 250—270° из осадков. Переработка фракции креозота 250—270° из растворимых фенолятов на схеме не показана, так как она ничего принципиально нового не дает. Эта фракция креозота (содержит около 18% OCH<sub>3</sub>) перерабатывается так же, как фракции креозота 200—220° и 220—250°. Основными продуктами из нее будут являться пирогаллол и метилпирогаллол. Переработка аналогичной фракции из осадков, показанная на нашей схеме, отличается от переработки других фракций креозота отсутствием промывки автоклавной массы бензолом.

Переработка всех четырех фракций креозота с температурой кипения 200—270° может дать четыре основных продукта: 1) пирокатехин, 2) метилпирокатехин, 3) пирогаллол, 4) метилпирогаллол. Кроме того при переработке фракции креозота 220—250° будет получаться наряду с метилпирокатехином еще смесь высших гомологов пирокатехина.

Побочными продуктами этой стадии производства будут: 1) одноатомные фенолы, остающиеся в бензольной вытяжке (не прореагировавшая часть креозота), 2) одноатомные фенолы, отде-

гольдер и компримирование в баллоны и 2) перевод в метиловый спирт по реакции:

$$\text{CH}_3\text{C} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaCl}$$

Не совсем ясен пока вопрос об использовании обоих видов одноатомных фенолов. Они несомненно найдут себе применение для креолина, для пластических масс и для других целей.

### ВЫХОД ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ

При суждении о возможных выходах основных продуктов пока приходится базироваться на данных нашей работы 1934 г., проведенной в лабораторном масштабе. Основные показатели даны в таблице, приведенной на стр. 23.

Таким образом экспериментально нами были выделены из креозота кислой смолы два продукта: пирокатехин и смесь пирогаллола с метилпирогаллом. Первый—из фракции креозота 20—220°, второй—из фракции тяжелого креозота 240—270°. Выход продуктов при переработке фракций креозота 220—240°, и из фракций креозота

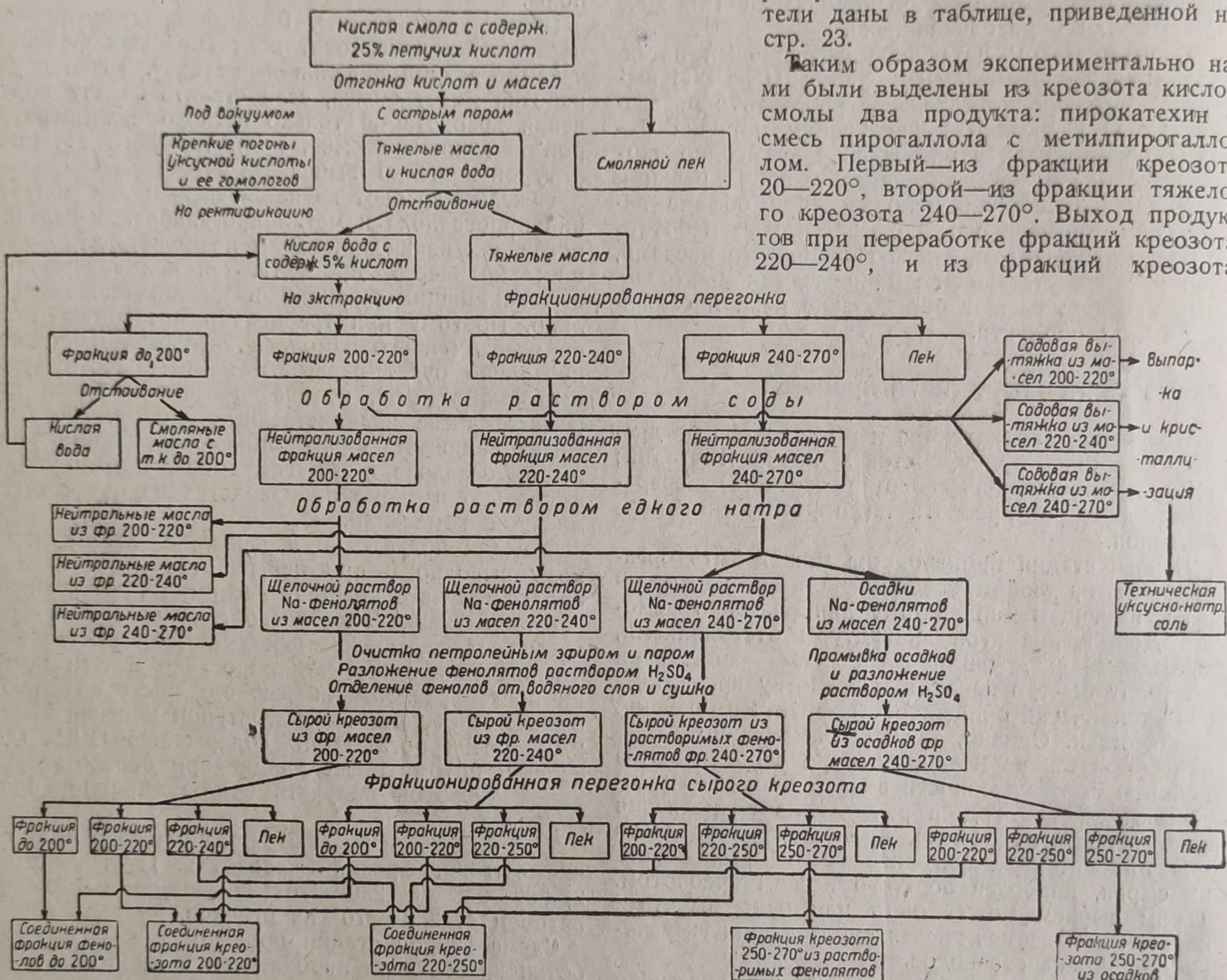


Рис. 1. Схема переработки кислой смолы для получения креозота

ляемые в виде головной фракции при фракционировке под вакуумом сырого пирокатехина, 3) хлористый метил (или метиловый спирт из последнего).

При работе с разбавленной HCl можно ожидать непосредственного нахождения метилового спирта в водной части реакционной массы. С другой стороны, наша работа с 12%-ной HCl показала, что часть хлористого метила остается в виде такового в автоклаве. Его использование может идти двумя путями: 1) собирание в газ-

240—270° из растворимых фенолятов нашей работой экспериментально не был установлен.

В отношении выхода пирокатехина следует отметить, что при перекристаллизации из бензола было получено всего 42,5% от кристаллического продукта. Остальные 57,5% остались в маточном растворе. За счет повторной кристаллизации можно ожидать при массовом масштабе большего выхода. Это видно и из того, что по классическим работам Бегаль и Шоан (10) о составе медицинского креозота содержание гвайакола в по-

| Продукт  | Выход в %, считая           |                |          | Выход<br>в кг из 1 т<br>смолы |
|--|-----------------------------|----------------|----------|-------------------------------|
|  | на загружен-<br>ный креозот | на смол. масло | на смолу |                               |
| Кристаллический продукт от вакуум-разгонки сырого пирокатехина . . .                     | 35,5                        | 5,86           | 1,4      | 14                            |
| То же после перекристаллизации и отделения гомологов — перекристаллизованный пирокатехин | 15,1                        | 2,49           | 0,6      | 6                             |
| Кристаллический продукт от вакуум-разгонки сырого пирогаллола . . .                      | 38,4                        | 0,326          | 0,00784  | 0,78                          |
| То же после перекристаллизации — смесь пирогаллола и метилпирогаллола                    | 26,2                        | 0,223          | 0,0535   | 0,53                          |

леднем составляет 25%. Эта цифра подтверждена и другими исследованиями. Эти 25% могут дать пирокатехина  $25 \times (110 : 124) = 22,2\%$  от загруженного креозота.

Таким образом вероятный выход пирокатехина из 1 т кислой смолы при выходе креозота 200—220° (по данным И. Ф. Чистова) в 3,8% от смолы (или 16,5% от тяжелых масел) составит  $(6 \times 22,2) : 15,1 = 8,8$  кг, или округленно 9 кг.

Основанием для подсчета могут служить лишь данные Бегаль и Шоан о составе медицинского креозота, в котором они наряду с 25% гваяколя находили 35% креозола, из которого заменой группы СН<sub>3</sub> на атом водорода и получается метилпирокатехин.

Исходя из вероятного выхода пирокатехина в 8,8 кг, надо считать, что возможный выход из 1 т кислой смолы метилпирокатехина выразится в  $8,8 \times (35 : 25) = 12,3$  кг. Следует учесть, что выход метилпирокатехина может значительно

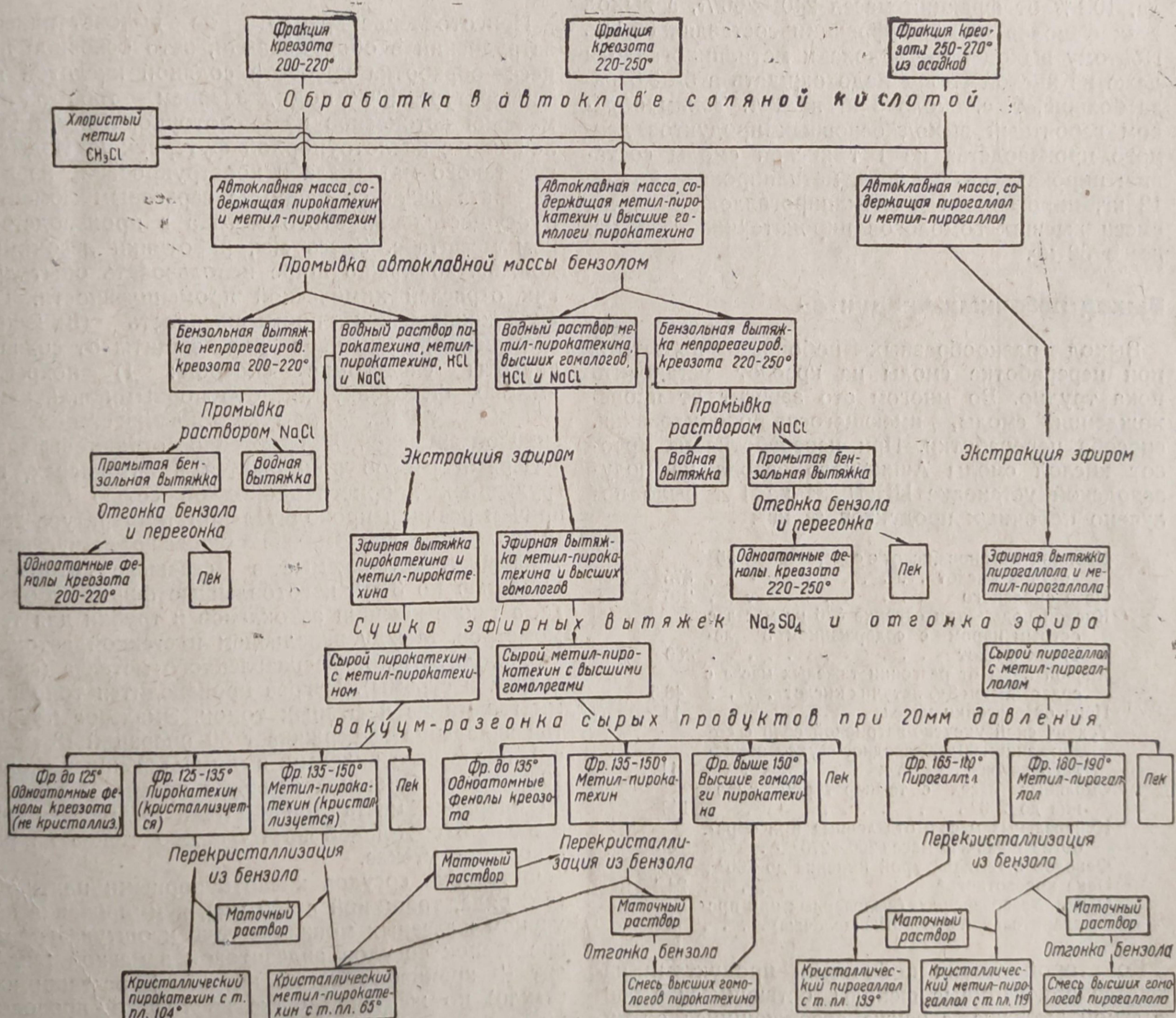


Рис. 2. Схема выработки из креозота пирокатехина и пирогаллола

увеличиться за счет переработки креозота 220—240°. С другой стороны, очистка и кристаллизация его идут труднее, чем для пирокатехина. Поэтому промышленный выход чистого продукта вряд ли сильно повысится. Таким образом вероятный выход пирокатехина и метилпирокатехина определится в  $9 + 12 = 21$  кг.

Выход высших гомологов можно оценить лишь очень приближенно, исходя из заводского выхода креозота 220—240° из кислой смолы в  $6,5 : 16,5 = 39,4\%$  от креозота 200—220° (данные Чистова по Михайловскому заводу). Таким образом приближенный выход высших гомологов пирокатехина из кислой смолы может составлять  $21 \times 0,39 = 8$  кг.

Что касается выхода из кислой смолы пирогаллола и метилпирогаллола, то их выход никоим образом не ограничивается указанным в таблице 0,53 кг. Это видно уже из одного того, что выход фенолов из осадков (нерасторимых фенолятов), составлял, по данным нашей работы 1934 г. с маслами из кислой смолы Михайловского завода, 10,1% от фракции масел 240—260%, а выход всех фенолов из этой фракции составлял 55,1%. Поэтому выход пирогаллола и метилпирогаллола даже из кислой смолы надо ожидать в 5—5,5 раза больше, т. е. около 3 кг на 1 т. Таким образом вероятный выход основных продуктов данного производства из 1 т кислой смолы составит: пирокатехина — 9 кг, метилпирокатехина — 12 кг, пирогаллола и метилпирогаллола — 3 кг, смеси высших гомологов пирокатехина — 8 кг; всего 32 кг.

### Выход побочных продуктов

Выход разнообразных побочных продуктов при переработке смолы на креозот установить пока трудно. Во многом это зависит от происхождения смолы, имеющегося оборудования, способа переработки. При переработке на креозот кислой смолы Ашинского завода на полузаводской установке ЦНИЛХИ из 1 т было получено побочных продуктов (в кг):

|  |      |
|--|------|
| Крепких погонов кислот с содержанием 55% летучих кислот . . . . .                              | 375  |
| Пека смоляного . . . . .   | 216  |
| Кислой воды—при отгонке 376 кг масел с острым паром—с содержанием 5% летучих кислот . . . . .  | 380  |
| Кислой воды от разгонки тяжелых масел с содержанием 8% летучих кислот . . . . .                | 48,5 |
| Пека от разгонки масел . . . . .   | 11   |
| Технической уксусно-натриевой соли с содержанием 60% безводного уксуснокислого натра . . . . . | 11   |
| Смоляных масел с температурой кипения до 200° . . . . .  | 108  |
| Нейтральных масел, отделенных при обработке щелочью масел 200—270° . . . . .                   | 40   |
| Фенолов с температурой кипения до 200° . . . . .   | 3    |
| Пека креозотного* . . . . .  | 24,4 |
| Фенолов загрязненных (выделенных при предварительной обработке щелочью) . . . . .              | 2,5  |

Во второй стадии побочными продуктами являются одноатомные фенолы, остающиеся в бензольной вытяжке, а также отгоняющийся от пи-

рокатехина в виде головной фракции при разгонке сырого продукта хлористый метил. Для оценки выхода одноатомных фенолов можно исходить из того факта, что на их долю приходится около 40% креозота.

При общем выходе креозота в 5,3% от кислой смолы (данные И. Ф. Чистова по Михайловскому заводу), или в 53 кг из 1 т смолы, выход одноатомных фенолов составит

$$53 \times 0,40 = 21,2 \text{ кг.}$$

Если учесть, что 25% этого количества останется в виде пека при перегонке, выход их в виде перегнанного продукта составит

$$21,2 \times 0,75 = 16 \text{ кг.}$$

Выход хлористого метила определить наиболее трудно, так как часть его при обработке разбавленными кислотами превращается в метиловый спирт.

### Аппаратура

Приготовление креозота не вызовет никаких затруднений в оборудовании, зато основной процесс—обработка креозота соляной кислотой при температуре 180° под давлением — требует применения автоклавов из кислотоупорных материалов или с кислотоупорной футеровкой. Подыскание такого материала и конструирование из него аппарата является наиболее серьезным моментом в осуществлении этого метода в производственном масштабе. Здесь мы, работники лесохимии, должны возможно шире использовать опыт других отраслей химической промышленности. Так, анилинокрасочная промышленность (Кинешемский завод) применяет для защиты от соляной кислоты следующие способы: 1) покрытие эмалью, футеровку кислотоупорными плитками, 3) гуммирование, 4) оштукатуривание стенок андезитовой замазкой, 5) гомогенное освинцовывание.

Первый способ применяется в автоклавах, загружаемых хлористоводородной солью анилина, причем реакция проводится при температуре 280° и давлении 4 ат. Эмалью покрываются чугунные вкладыши, вставляемые в стальные автоклавы емкостью по 3 м<sup>3</sup>, изготовленные фирмой Борзига, а также крышки автоклавов и трубы для термометров. Между вкладышем и стенкой автоклава находится слой расплавленного металла (сплав свинца и сурьмы). Нагрев производится топочными газами из нефтяных топок. Эмалевое покрытие вкладыша выдерживает 50 операций (3 месяца), после чего вкладыш вынимается при помощи 10-тонного крана и заменяется новым. В течение 50 операций места порчи эмали подмазываются замазкой, состоящей из толченого стекла на растворимом стекле.

Футеровка сосудов кислотоупорными плитками (в 2 ряда, толщиной в 100 мм), гуммирование каучуком железных монжю и труб и оштукатуривание стенок сосудов андезитовой замазкой (андезит + кремнефтористый натрий + растворимое стекло) по железной сетке из толстой проволоки — все эти способы применяются для сосудов, работающих без внешнего обогрева. В сосудах, футерованных плитками, встречается нагрев со-

\* За счет частичного осмоления фенолов.

держимого до 70—80° острый паром. На этом же заводе применяют и гомогенное освинцовывание, состоящее в том, что расплавленный свинец каплями наносится на предварительно луженную поверхность сосуда. Такой способ является более надежным, чем покрытие рольным свинцом.

Кроме перечисленных способов защиты от действия соляной кислоты на заводах химической промышленности применяют покрытие бакелитовым лаком и посеребрение. Покрытие бакелитовым лаком к сожалению для наших условий, как показали наши опыты на полу заводской установке ЦНИЛХИ, не является пригодным. Весьма заманчивым является покрытие серебром, на применение которого при соляной кислоте за границей встречаются указания в литературе (11).

### Экономика производства

Для экономики будущего производства большое значение будет иметь использование отходов производства, особенно в стадии получения креозота. Использование смоляных масел, нейтральных масел, пека, фенолов до 200°, кислоты в конечном счете решает стоимость креозота. Для второй стадии производства решающую роль будет играть использование метилпирокатехина и метилпирогаллола. Использование этих веществ в качестве товарных продуктов, как показала уже цитированная работа Д. И. Элькина и С. Я. Валькова, может дать себестоимость пирокатехина из кислой смолы на 30% ниже сравнительно с методом получения его из дихлоридов бензола. Поэтому ближайшей задачей наших научно-исследовательских работ должно явиться выделение этих продуктов в достаточных количествах для возможности оценки их качеств и для исследования возможности применения их в различных областях и в первую очередь конечно там же, где применяются пирокатехин и пирогаллы.

Для снижения себестоимости пирокатехина немаловажную роль будет играть также использование одноатомных фенолов креозота, составляющих до 40% от его веса, и хлористого метила.

### Сырьевая база для производства пирокатехина

Как мы уже упоминали, потребность Союза в пирокатехине, судя по размерам импорта, составляет 20 т в год. При выходе пирокатехина в 9 кг из 1 т кислой смолы для покрытия потребности требуется переработать 20 000 : 9 = 2 222 т кислой смолы. Можем ли мы доставить такое количество кислой смолы? Для этого подсчитаем получение кислой смолы с трех наших уксусноэкстракционных заводов: Ашинского, Михайловского и строящегося Сивского завода.

Общая мощность их:

$$200\,000 + 150\,000 + 15\,000 = 365\,000 \text{ м}^3 \text{ дров.}$$

При выходе из 1 м<sup>3</sup> дров 6 кг кислой смолы можно получить 6 кг × 365 = 2 190 т кислой смолы, что почти отвечает потребности в кислой смоле как сырье для пирокатехина. Возрастание же потребности в пирокатехине может быть легко покрыто за счет огромного резерва в виде

обычной отстойной смолы наших сухоперегонных заводов.

### Выводы

1. Производственный процесс получения пирокатехина и пирогаллола из древесной смолы должен состоять из двух отдельных стадий: приготовления креозота и переработки его в автоклаве при помощи соляной кислоты.

Непосредственная обработка смоляных фракций должна быть обращена ввиду осмоляющего действия нейтральных масел в условиях автоклавного процесса.

2. Для обработки должна применяться разбавленная соляная кислота крепостью 6—12%.

3. Размеры потребности Союза в пирокатехине на уровне 1935 г. позволяют удовлетворить ее за счет переработки кислой смолы Ашинского, Михайловского и строящегося Сивского завода.

4. Для дальнейшего расширения производства пирокатехина из креозота необходимо поставить вопрос об исследовании пирокатехина как проявителя в кино-фотопромышленности и расширении применения его в красильной промышленности.

5. Достигжение приемлемой себестоимости пирокатехина должно идти по пути изыскания использования всех отходов производства креозота и переработки последнего на пирокатехин и по пути изыскания возможностей использования гомологов пирокатехина и в первую очередь метилпирокатехина.

6. Главнейшим моментом в технологическом оформлении процесса должно явиться конструирование автоклава, пригодного для работы с соляной кислотой концентрации 6—12% при температуре 180°.

### Литература

1. В. П. Сумароков и В. Д. Угрюмов, Получение пирокатехина и других многоатомных фенолов из фракций древесного креозота путем деметилирования их эфиров (печатается).
2. Д. И. Элькин и С. Я. Вальков, К вопросу об экономике получения пирокатехина и пирогаллола из древесных смол и ароматических веществ из лигнина, «Лесохим. пром.», 1935 г., № 7.
3. Патент Г. Сюида и Васека, «Журнал хим. пром.», 1928 г., № 1—4.
4. Патент Констанцкого общества сухой перегонки см. Friedlaender, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, Teil 16, S. 384, 1931 г.
5. Статью Клеменса см. В. 49, 1371.
6. Е. А. Цофин и К. А. Чхиквадзе, Деметилирование феноловых эфиров, «Хим.-фарм. пром.», 1932 г., № 10, стр. 376.
7. А. А. Деревягин, В. Д. Угрюмов и В. В. Бурова, Исследование лиственных смол в целях промышленного их применения, «Труды ЦНИЛХИ», вып. V, стр. 135, М., 1934 г.
8. В. Д. Угрюмов, К вопросу о получении пирокатехина и пирогаллола из древесной смолы, «Лесохим. пром.», 1933 г., № 3.
9. А. Л. Пирятинский и М. Ф. Саненкова, О креозоте из смолы, получаемой в виде остатка при ректификации черной уксусной кислоты на экстракционной установке Вилесова, «Лесохим. пром.», 1932 г., № 3—4.
11. A. Béhalet E. Choay, *Composition quantitative de cèoses de bois de hêtre et de bois de chêne*. C. R. 1894, t. 119, 166—189.
11. L. Schoopover, Оборудование из серебра на химических заводах, Реферат в журн. «Хим. пром.» 1935 г., № 5.

ПЕРЕВОДЫ, РЕФЕРАТЫ  
и ИНОСТРАННЫЕ ПАТЕНТЫ

## Новые методы подсочки сосны\*

M. Hessenland, „Angew. chem.“ № 40, 636. 1935,

Автор приводит описание и результаты опытных работ по подсочке обыкновенной сосны (*P. Silvestris L.*) с применением химических раздражителей.

Чтобы возбудить более обильное истечение живицы, были применены химические раздражители, а именно кислоты, основания, соли в чистом виде и растворенные в различных растворителях, далее нейтральные вещества спирты, сахар, эфир, скопидар), окислители и восстановители и др.

Опыты проводились на деревьях, разбитых на группы по 6 стволов.

Общий средний выход для группы определялся посредством двух вздырок с семидневной паузой. Непосредственно после третьей вздычки производилось обрызгивание раздражителем. При этом наблюдалось сильное истечение живицы. Результат был поразительный. Некоторые из раздражителей вызывали повышение выходов на каждую вздычку более чем на 100%\* (табл. 1).

Таблица 1

| Раздражитель   | Повышение выходов в % |
|--|-----------------------|
| Серная кислота 50%-ная . . . . .                     | 128                   |
| Серная кислота 50%-ная (спиртовый раствор) . . . . . | 104                   |
| Соляная кислота 10%-ная . . . . .                    | 32                    |
| 25%-ная . . . . .                                    | 115                   |
| Муравьиная кислота 6%-ная . . . . .                  | 67                    |
| Едкий кали 10%-ный . . . . .                         | 45                    |
| 20%-ный . . . . .                                    | 111                   |
| Аммиак 10%-ный . . . . .                             | 7                     |
| 20%-ный . . . . .                                    | 50                    |
| Поваренная соль, 10%-ный раствор . . . . .           | 22                    |
| Хлористый кальций, 40%-ный раствор . . . . .         | 37                    |

Хорошие результаты, достигнутые в 1933 г., побудили автора, увеличив масштаб опытов, весной 1934 г. заподсочить 800 сосен. Правда, вначале имело место падение выходов, что ставило под вопрос выгодность нового метода. После подновки истечение смолы неожиданно уменьшилось.

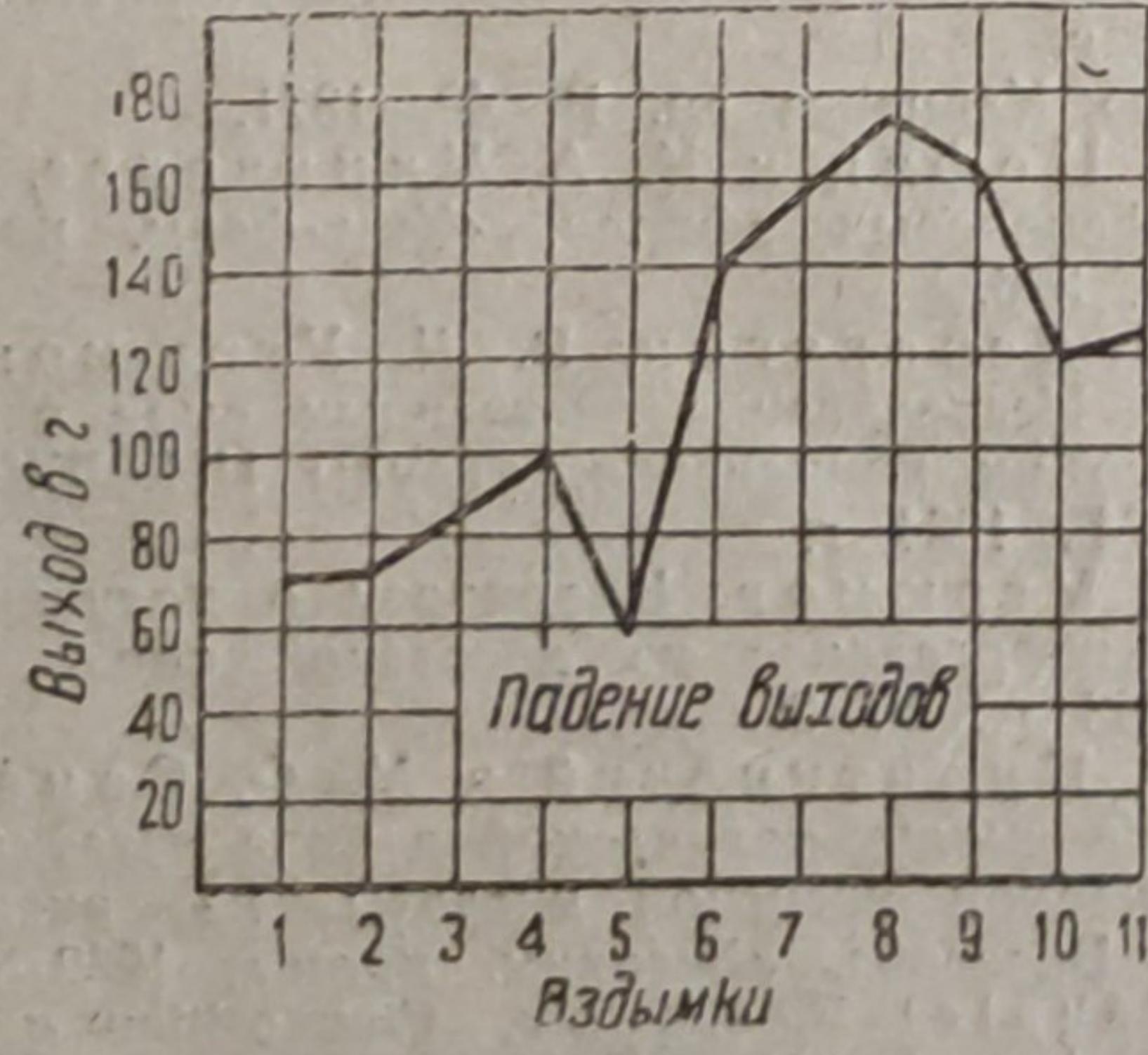


Рис. 1

Под действием раздражителя отмирала узкая полоска пораженной древесины, которая таким образом больше не

\* Сделана заявка для получения немецкого патента.

обладала способностью продуцировать живицу. Однако этот недостаток тотчас был устранен оставлением узкой полоски коры шириной около 1 см между двумя вздымками. Эта предосторожность соблюдалась, начиная с четвертой вздычки (рис. 1).

Для работы были выбраны деревья (*Pinus Silvestris L.*), назначенные через 4—5 лет в рубку.

Первой работой является подрумянивание, которое должно быть выполнено уже в предыдущую весну. При помощи острого скобеля снимают с дерева на  $\frac{2}{3}$  его окружности грубую часть коры, при этом не должен быть поврежден лубяной и в особенности камбимальный слой. Подрумяненная часть носит название карры (Lachte) (рис. 2 и 3). На каждой карре делают две вздычки, сходящиеся под углом в  $90^{\circ}$ ; отсюда перпендикулярно вниз к приемнику идет желобок (рис. 4). Непосредственно после вздычки производится раздражение. При помощи капельницы на свежую рану наносят 2—3 капли например 25%-ной соляной кислоты. Другие методы, например раздражение обрызгиванием, распыливанием, еще испытываются.

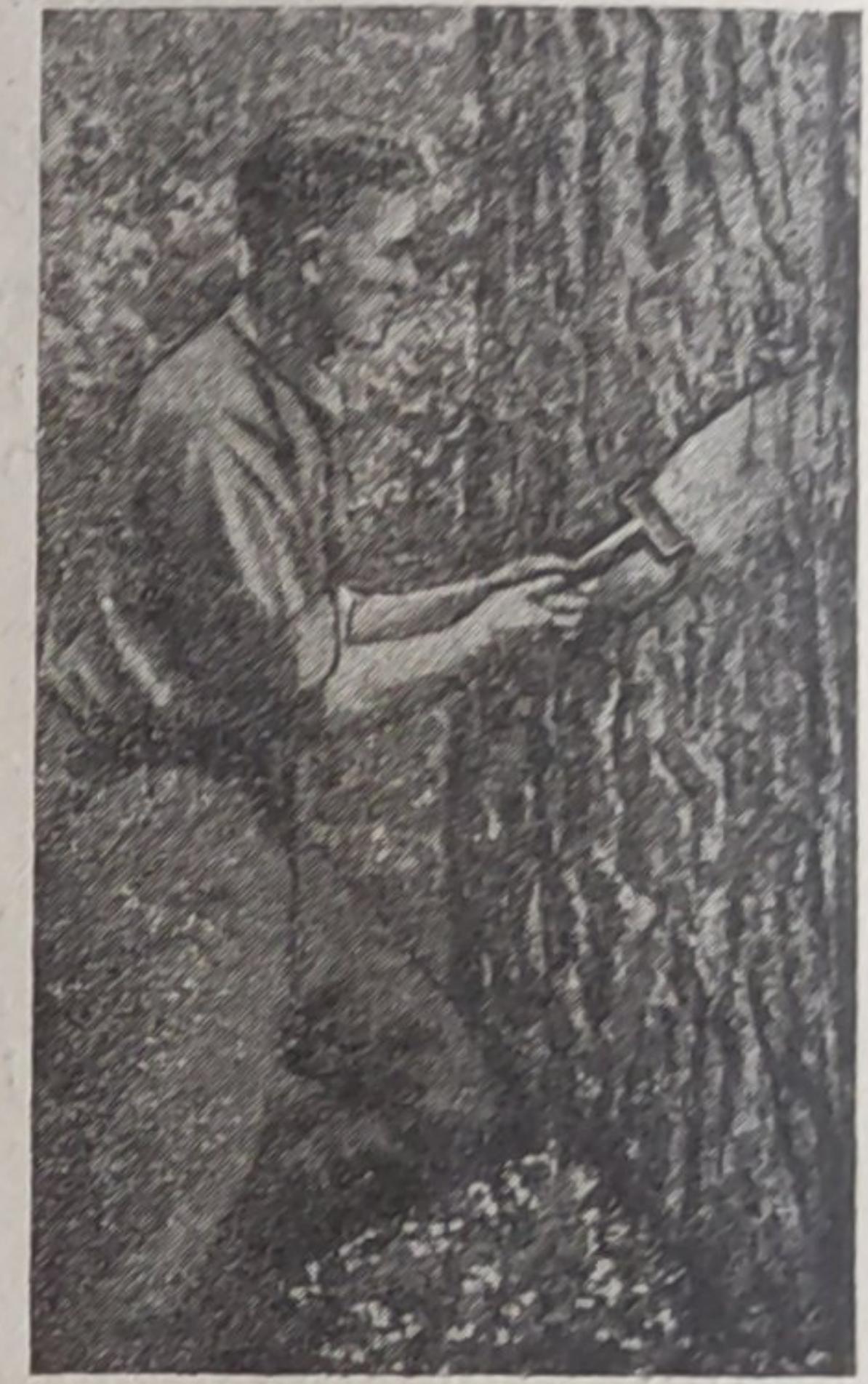


Рис. 2. Подрумянивание



Рис. 3. Подрумяненный ствол



Рис. 4. Первая вздычка

Под влиянием раздражения ток смолы усиливается, что длится в зависимости от дерева и времени года 1—2 дня. Ближайшая подновка (примерно через 10—14 дней) производится приблизительно на 0,5—1 см ниже первой (рис. 5, 6). В дальнейшем поступают так же, как и в первый раз; в результате в конце сезона дерево имеет вид, показанный на рис. 6. Последней работой является сбор живицы. Летом 1934 г. вздычки производились на двух станциях каждые 14 дней (всего 12 раз); после каждой вздычки определялся выход с каждого дерева взвешива-

\* Опыты с другими хвойными проводятся.

Станция I  
Средние выхода живицы в г на дерево, вычисленные из общего выхода по опытной группе

Таблица 2

| Время вздымки                   | Водная серная кислота (50%) |       | Спиртовый раствор серной кислоты |       | Водный раствор соляной кислоты (25%) |       | Без раздражителя |                   | Средние          |                    |
|---------------------------------|-----------------------------|-------|----------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|------------------|-------------------|------------------|--------------------|
|                                 | s*                          | sk*   | s                                | sk    | s                                    | sk    | U <sub>7</sub> * | U <sub>14</sub> * | температура в °Ц | влажн. воздуха в % |
| 1                               | 2                           | 3     | 4                                | 5     | 6                                    | 7     | 8                | 9                 | 10               | 11                 |
| 3 мая**                         | 53                          | 47    | 64                               | 44    | 52                                   | 57    | 51               | 49                | 18,1             | 65                 |
| 17 "                            | 86                          | —     | 96                               | —     | 83                                   | —     | 67               | —                 | 11,6             | 59                 |
| 24 "                            | —                           | 80    | —                                | 79    | —                                    | 89    | 63               | 73                | 8,8              | 77                 |
| 30 "                            | —                           | —     | 100                              | —     | 89                                   | —     | 51               | —                 | 8,9              | 68                 |
| 6 июня                          | —                           | 123   | —                                | 128   | —                                    | 140   | 56               | 82                | 14,8             | 79                 |
| 13 "                            | 126                         | —     | 131                              | —     | 114                                  | —     | 72               | —                 | 14,0             | 62                 |
| 20 "                            | —                           | 114   | —                                | 108   | —                                    | 119   | 62               | 81                | 16,0             | 77                 |
| 27 "                            | 107                         | —     | 126                              | —     | 96                                   | —     | 65               | —                 | 19,3             | 49                 |
| 4 июля                          | —                           | 131   | —                                | 113   | —                                    | 142   | 85               | 96                | 15,0             | 78                 |
| 11 "                            | 150                         | —     | 163                              | —     | 137                                  | —     | 52               | —                 | 15,3             | 72                 |
| 18 "                            | —                           | 153   | —                                | 128   | —                                    | 164   | 59               | 76                | 19,2             | 70                 |
| 25 "                            | 178                         | —     | 209                              | —     | 183                                  | —     | 68               | —                 | 19,2             | 81                 |
| 1 августа                       | —                           | 191   | —                                | 161   | —                                    | 200   | 84               | 88                | 18,0             | 79                 |
| 8 "                             | —                           | 195   | —                                | 196   | —                                    | 171   | 77               | —                 | 18,9             | 64                 |
| 15 "                            | —                           | 186   | —                                | 177   | —                                    | 203   | 82               | 109               | 16,4             | 80                 |
| 22 "                            | 166                         | —     | 183                              | —     | 165                                  | —     | 78               | —                 | 19,2             | 89                 |
| 29 "                            | —                           | 158   | —                                | 156   | —                                    | 185   | 79               | 101               | 19,7             | 83                 |
| 5 сентября                      | 150                         | —     | 166                              | —     | 156                                  | —     | 71               | —                 | 19,5             | 74                 |
| 12 "                            | —                           | 136   | —                                | 149   | —                                    | 163   | 69               | 92                | 18,5             | 79                 |
| 19 "                            | 118                         | —     | 150                              | —     | 146                                  | —     | 63               | —                 | 16,5             | 74                 |
| 26 "                            | —                           | 136   | —                                | 129   | —                                    | 160   | 66               | 96                | 13,9             | 75                 |
| 3 октября                       | 106                         | —     | 138                              | —     | 122                                  | —     | 51               | —                 | 13,8             | 82                 |
| 10 "                            | —                           | 108   | —                                | 104   | —                                    | 121   | 61               | 74                | 10,0             | 81                 |
| Средний годовой выход на дерево | 1 514                       | 1 563 | 1 722                            | 1 480 | 1 514                                | 1 743 | 1 550            | 1 017             | —                | —                  |

\* s—кислотный раздражитель, sk—кислотный раздражитель—контрольная группа, U<sub>7</sub>—группа без применения раздражителей со вздымками через 7 дней, U<sub>14</sub>—группа без применения раздражителей со вздымками через 14 дней.

\*\* Первая вздымка во всех группах без раздражителя.

Станция II

Средние выхода живицы в г на дерево, вычисленные из общего выхода по опытной группе

| Время вздымки                   | Водная серная кислота 50% |       | Спиртовой раствор серной кислоты 50% |       | Водный раствор соляной кислоты 25% |       | Без раздражителя |                 | Средние          |                    |
|---------------------------------|---------------------------|-------|--------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|------------------|-----------------|------------------|--------------------|
|                                 | s                         | sk    | s                                    | sk    | s                                  | sk    | U <sub>7</sub>   | U <sub>14</sub> | температура в °Ц | влажн. воздуха в % |
| 1                               | 2                         | 3     | 4                                    | 5     | 6                                  | 7     | 8                | 9               | 10               | 11                 |
| 3 мая                           | 57                        | 52    | 58                                   | 58    | 58                                 | 56    | 47               | 51              | 18,1             | 65                 |
| 17 "                            | 100                       | —     | 85                                   | —     | 83                                 | —     | 54               | —               | 11,6             | 59                 |
| 24 "                            | —                         | 77    | —                                    | 74    | —                                  | 76    | 45               | 67              | 8,8              | 77                 |
| 30 "                            | 72                        | —     | 67                                   | —     | 78                                 | —     | 47               | —               | 8,9              | 68                 |
| 6 июня                          | —                         | 108   | —                                    | 135   | —                                  | 114   | —                | —               | 14,8             | 79                 |
| 7 "                             | —                         | —     | —                                    | —     | —                                  | —     | 52               | 65              | 16,0             | 67                 |
| 13 "                            | 111                       | —     | 108                                  | —     | 117                                | —     | 59               | —               | 14,0             | 62                 |
| 20 "                            | —                         | 60    | —                                    | 95    | —                                  | 90    | 55               | 63              | 16,0             | 77                 |
| 27 "                            | 114                       | —     | 91                                   | —     | 105                                | —     | 56               | —               | 19,3             | 49                 |
| 4 июля                          | —                         | 122   | —                                    | 147   | —                                  | 127   | 68               | 75              | 15,0             | 78                 |
| 11 "                            | 129                       | —     | 134                                  | —     | 124                                | —     | 59               | —               | 15,3             | 72                 |
| 18 "                            | —                         | 102   | —                                    | 137   | —                                  | 138   | 59               | 72              | 19,2             | 70                 |
| 24 "                            | 165                       | —     | 178                                  | —     | 162                                | —     | 75               | —               | 19,2             | 81                 |
| 1 августа                       | —                         | 110   | —                                    | 170   | —                                  | 131   | 75               | —               | 18,9             | 67                 |
| 8 "                             | 139                       | —     | 145                                  | —     | 162                                | —     | 68               | 82              | 16,4             | 80                 |
| 15 "                            | —                         | 136   | —                                    | 161   | —                                  | 156   | —                | 67              | —                | 19,2               |
| 22 "                            | 162                       | —     | 161                                  | —     | 172                                | —     | 145              | 74              | 79               | 83                 |
| 29 "                            | —                         | 136   | —                                    | 145   | —                                  | 148   | —                | 69              | —                | 19,5               |
| 5 сентября                      | 130                       | —     | 145                                  | —     | 151                                | —     | 113              | 61              | 67               | 74                 |
| 12 "                            | —                         | 83    | —                                    | 151   | —                                  | 120   | —                | 57              | —                | 16,5               |
| 19 "                            | 118                       | —     | 126                                  | —     | 137                                | —     | 131              | 65              | 84               | 75                 |
| 26 "                            | —                         | 123   | —                                    | 137   | —                                  | 121   | —                | 44              | —                | 13,8               |
| 3 октября                       | 100                       | —     | 119                                  | —     | 99                                 | —     | 56               | 73              | —                | 82                 |
| 10 "                            | —                         | 85    | —                                    | 110   | —                                  | 99    | —                | —               | 10,9             | 81                 |
| Средний годовой выход на дерево | 1 400                     | 1 194 | 1 417                                | 1 549 | 1 403                              | 1 372 | 1 377            | 843             | —                | —                  |

нием. Чтобы исключить возможность ошибок, на каждой из станций две группы по 25 деревьев обрабатывались одним и тем же раздражителем. Средние результаты опытов приведены в табл. 2 и 3.

Так как карры бывают различной ширины, необходимо отнести их к какой-либо единой величине с тем, чтобы можно было получить сравнимые данные о действии раздражителей. По предложению Мюнха за такую величину принимается карра шириной в 1 м. Для того чтобы произвести пересчет, измеряются ширины всех карр и для каждой опытной группы определяется средняя ширина карры. По формуле:

$$\frac{\text{Головой выход на каждое дерево (г)}}{\text{средняя ширина карры (м)}} = \text{годовому выходу на метро-карру}$$

вычисляют выход на каждую метро-карру. Например для группы деревьев (станция I), подвергавшихся действию серной кислоты, имеем следующую величину выхода:

$$\frac{1514}{0,68} = 2226 \text{ г.}$$

Данные этого пересчета взяты из табл. 4 и 5.

Таблица 4  
Станция I  
Пересчет годового выхода на дерево на годовой выход на метро-карру

| Группы                    | Серная кислота |      | Спиртовый раствор серной кислоты |      | Соляная кислота |      | Без раздражителей |          |
|---------------------------|----------------|------|----------------------------------|------|-----------------|------|-------------------|----------|
|                           | s              | sk   | s                                | sk   | s               | sk   | $U_7$             | $U_{14}$ |
| Средняя ширина карры в м  | 0,68           | 0,70 | 0,73                             | 0,71 | 0,67            | 0,79 | 0,73              | 0,68     |
| Выход на дерево в г . . . | 1514           | 1563 | 1722                             | 1480 | 1514            | 1743 | 1550              | 1017     |
| Выход на метро-карру в г  | 2226           | 2232 | 2360                             | 2089 | 2260            | 2210 | 2120              | 1490     |

Таблица 5

## Станция II

Пересчет годового выхода на дерево на годовой выход на метро-карру

| Группы                    | Серная кислота |      | Спиртовый раствор серной кислоты |      | Соляная кислота |      | Без раздражителей |          |
|---------------------------|----------------|------|----------------------------------|------|-----------------|------|-------------------|----------|
|                           | s              | sk   | s                                | sk   | s               | sk   | $U_7$             | $U_{14}$ |
| Средняя ширина карры в м  | 0,69           | 0,67 | 0,66                             | 0,66 | 0,67            | 0,66 | 0,64              | 0,67     |
| Выход на дерево в г . . . | 1400           | 1194 | 1417                             | 1549 | 1403            | 1372 | 1377              | 843      |
| Выход на метро-карру . .  | 2030           | 1780 | 2150                             | 2420 | 2090            | 2080 | 2150              | 1260     |

При употреблении 25%-ной соляной кислоты средний выход на карру шириной в 1 м составлял 2160 г. В группе  $U_{14}$  взыскания производились через каждые 14 дней без раздражителя; при этом выход на карру шириной в 1 м составил 1375 г. Таким образом в этом случае действие 25%-ной соляной кислотой повышает выход с 1375 до 2160 г.

В результате подсочки с помощью раздражителей в 1934 г. не был получен годовой выход живицы в заметно больших количествах, чем при подсочки по хорин-методу,

когда взыскания наносятся еженедельно. Однако, поскольку взыскания, чтобы не причинить вреда деревьям, производились только через каждые 14 дней, была получена экономия, выразившаяся в сокращении на  $\frac{1}{4}$  рабочей силы, а также расходов на заработную плату.

В настоящее время изучаются вопросы, связанные с выбором наилучшего раздражителя, с установлением наиболее рационального метода нанесения его на рану, а также с определением оптимальной продолжительности паузы между двумя взысканиями.

Добытая живица имела примерно следующий состав: терпентинное масло 23,4%, канифоли 70,4%, вода 5,7%.

Терпентинное масло из этой живицы кипит в пределах 160—200° (50% до 163°); его удельный вес при 20° 0,863, а угол вращения  $\alpha_D^{20}$  +20,6°.

Применение раздражителей (например 25%-ной соляной кислоты) не вызывает изменений в живице. Правда, получаемая из живицы канифоль имеет склонность кристаллизации.

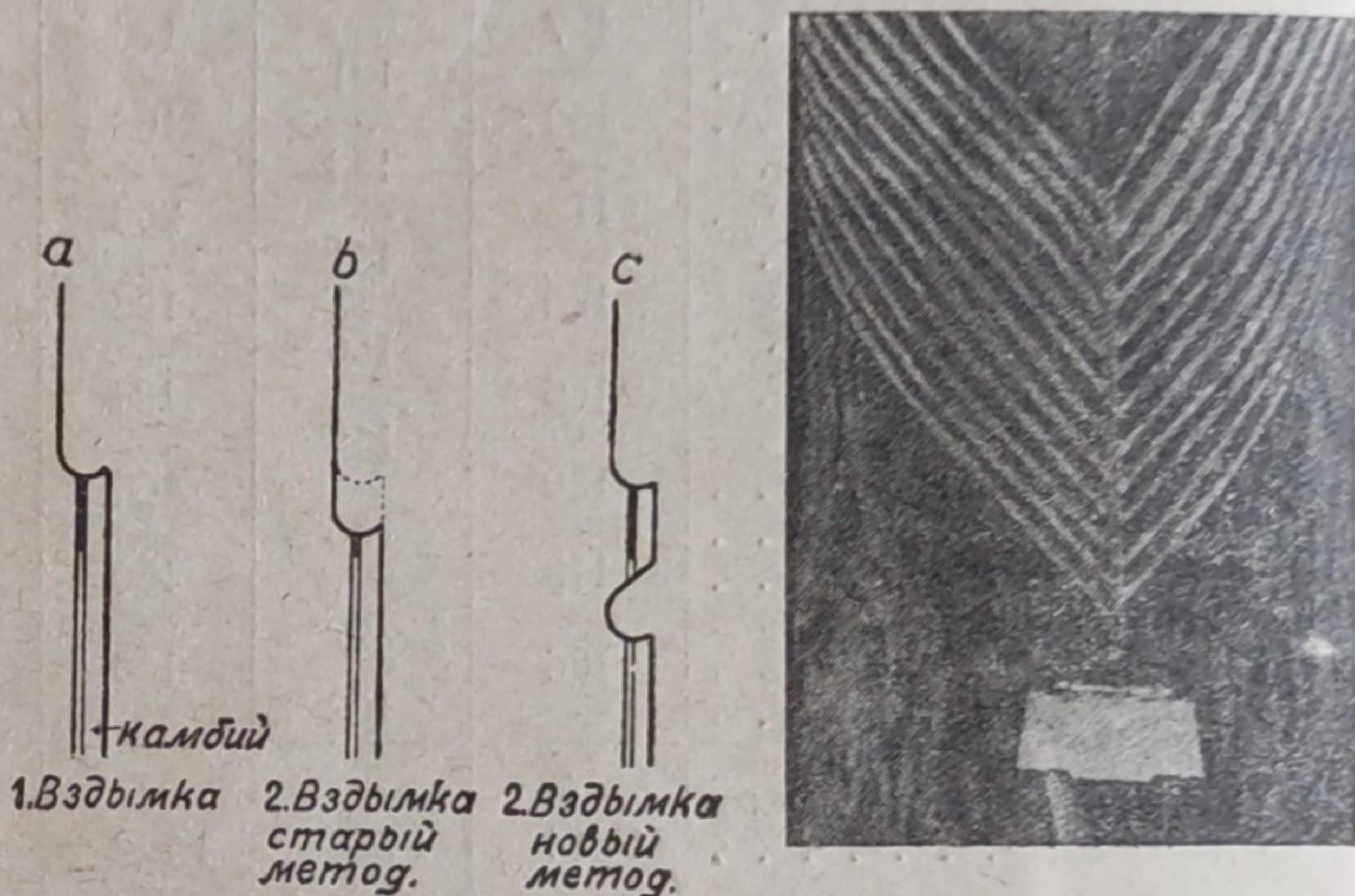


Рис. 5

Рис. 6

зоваться. Это вызывается действием незначительного количества минеральных кислот, которые способствуют переходу первичных смоляных кислот в абietиновую. Однако этот дефект можно устранить, нагревая например канифоль в течение 15 мин. при 210°.

По сравнению с терпентинным маслом иностранного происхождения немецкое терпентинное масло из сосны обладает тем недостатком, что оно содержит меньше пинена (в особенности  $\alpha$ -пинена). При температуре  $\alpha$ -пинена 153° и  $\beta$ -пинена 163° американское терпентинное масло имеет пределы кипения 153—196° (до 163° отходит 90%), а немецкое — 160—200° (до 163° отходит 50%).

Автором приводятся также данные, характеризующие часовую производительность (выражено числом обслуживаемых стволов) по отдельным видам работ при подсочки в 1934 г. (табл. 6).

Таблица 6

| Вид работ               | Количество обслуживаемых стволов в час                            |
|-------------------------|---|
|                         |   |
| Подготовительные работы | Подрощивание . . . . .  |
|                         | Разметка . . . . .  |
|                         | Подвешивание приемников (горшки) . . . . .                        |
| Основные работы         | Производство взысканий (а также нанесение раздражителя) . . . . . |
|                         | Сбор живицы (из горшков) . . . . .                                |
| Заключительные работы   | Уборка приемников . . . . .                                       |

А. П.

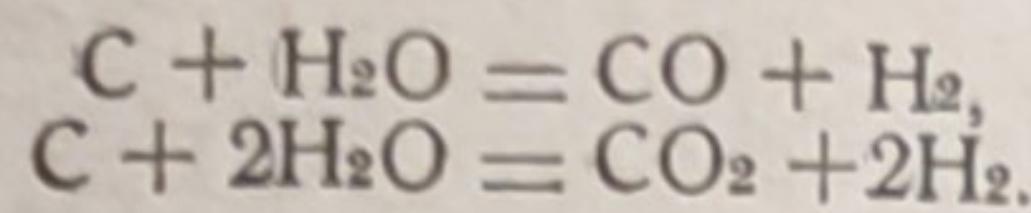
# О НЕКОТОРЫХ МАЛОИЗВЕСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СПОСОБАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

L. Larguer, "Le Bois", № 2, 59, 1936.

Помимо использования в газогенераторах существует еще ряд способов, при помощи которых дрова могут быть превращены в более удобные виды топлива.

Для получения желаемых результатов сырье сначала подвергается газификации одним из нижеописанных способов.

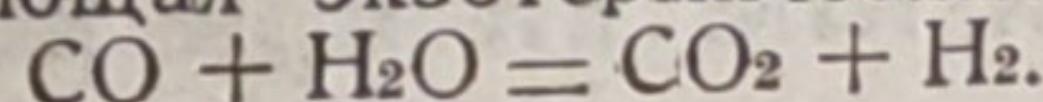
**1. Периодический способ.** Как известно, газификация топлива происходит согласно следующим эндотермическим уравнениям:



Топливо предварительно нагревают до 1100°; в связи с поглощением тепла при реакции температура постепенно падает, и реакция в конце концов прекращается. В этот момент подачу перегретого водяного пара прекращают и вместо него пропускают воздух. Вследствие этого углерод топлива сгорает с образованием почти что одной углекислоты (которую отводят), масса нагревается, и температура постепенно повышается до 1100°, на что потребно около 10 мин. После этого доступ воздуха прекращают и вновь начинают пропускать водяной пар. 1 кг дров с содержанием 40% углерода дает по этому способу 0,6 м³ водяного газа. Газ не требует специальной очистки, так как он не содержит серы.

**2. Непрерывный процесс.** Топливо загружают в реторту диаметром в 25 см с внешним обогревом. При непрерывном процессе весь углерод топлива превращается в окись углерода и водород. Если применяется свежесрубленная древесина с 40% влажности, то нет необходимости дополнительно вводить водяной пар. Газ в очистке не нуждается.

Обычно газ содержит 40% окиси углерода, 50% водорода и 10% инертных газов. Для получения газа, содержащего водорода в два раза больше, чем окиси углерода, полученный газ обрабатывается водяным паром, перегретым до 400—500°, в присутствии катализатора, причем происходит следующая экзотермическая реакция:



Инертная часть газа представляет собой почти исключительно углекислоту; ее отделяют поглощением в воде например применяют 50%-ный водный раствор триэтаноламина, в котором при нормальном давлении и при 35° растворяется 70 объемов углекислоты.

Таким образом подготовленный газ имеет ряд возможностей применения.

**Синтез метанола под давлением.** Процесс ведут при температуре 300—500° и под давлением в 200 ат. Для получения 1 кг метанола калорийностью в 5000 кал. требуется в среднем 4 м³ обогащенного газа.

Стоимость 1 кг метанола для предприятия, перерабатывающего 16 тыс. м³ газа в день и дающего 4 тыс. т метанола в год (при амортизационном сроке 5 лет), должна определиться следующими издержками:

|   |      |            |
|---|------|------------|
| Амортизация . . . . .                     | 0,75 | франка.    |
| Компримирование газа (0,50 квт·ч на 1 м³) | 0,40 | "          |
| Газ 4 м³ . . . . .                        | 0,60 | "          |
| Рабочая сила и пр. . . . .                | 0,25 | "          |
| Всего                                     |      | 2,0 франка |

**Синтез углеводородов при нормальном давлении.** Изыскания Фишера и Тропша в Мюльгейме (Рур), начатые в

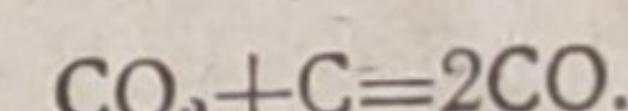
1924 г., показали, что из смеси указанных газов при нормальном давлении в присутствии катализаторов возможно получить смесь углеводородов. Однако результаты продолжительных и систематических исследований не позволяют еще приступить к реализации метода в полупромышленном масштабе.

Для этого синтеза применяется освобожденный от серы газ, содержащий 33% окиси углерода и 66% водорода, пропускаемый над различными катализаторами, приготовленными различными способами. В процессе получается смесь жирных и этиленовых углеводородов (при 200° в равном количестве). Эту смесь разделяют на две фракции: газообразную и жидкую. Последняя (уд. вес 0,7) дает 80% легкого дестиллята и 20% тяжелой части, кипящей выше 220°.

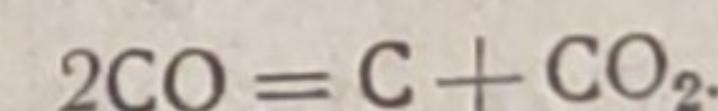
Катализаторы оказываются активными только в определенных температурных пределах. Ниже 180° процесс не идет вовсе; выше 200° получается почти только метан. Катализаторы постепенно покрываются слоем парафинов, тем быстрее, чем менее чист газ. При работе с газами, полученными из дров, катализаторы долго не теряют своей активности. 1 м³ газа, содержащего 28% инертных частей, дает 70 г, содержащего 16%—84 г жидкого продукта. По последним данным, из 7 м³ газа получается 1 кг жидкого топлива теплотворной способностью в 10 тыс. кал.

Поддержание постоянной температуры достигается погружением сосуда с катализатором (размеры 5×1,2×0,012 м, вместимость 21 кг) в масляный термостат. Пропускная способность такого устройства равна 150 м³ газа в сутки с выходом от 12 до 15 кг продукта. Катализатор работает непрерывно до 1000 час., после чего его необходимо промыть. Способ защищен рядом патентов.

**Альфа-углерод (карбональфа).** Если в газогенератор вместо водяного пара пропускать углекислоту, то происходит следующая реакция:



Получаемый газ в присутствии катализатора, содержащего окись железа, разлагается при 450° (под давлением 30 ат) согласно уравнению:



Полученный таким образом молекулярный углерод представляет собой тончайший порошок с размером частиц порядка 0,001 мм. Указанная реакция протекает только при полном отсутствии серы, т. е. для нее необходим газ, полученный из древесины. Выделяющуюся углекислоту поглощают 50%-ным раствором триметаноламина; при подогревании раствора углекислота освобождается, и ее вновь направляют в газогенератор.

Выход молекулярного углерода составляет  $\frac{1}{3}$  от веса дров.

Он может быть применен в резиновой промышленности и особенно в смеси с маслами или газойлем в качестве коллоидального горючего для дизелей.

Еще в 1931 г. в Англии было установлено, что уголь с содержанием 10% золы может удерживаться в суспендированном виде в течение длительного времени и поэтому может быть употреблен для нагрева паровых котлов в смеси с маслом (60% угля и 40% масла).

Древесный уголь, не содержащий золы, и особенно тончайший альфа-углерод особенно пригодны для этой цели; суспензия последнего сможет заменить собой мазут для дизель-моторов.

И. В.

## Роль целлюлозы и лигнина при переходе минерального азота в почве и в компосте в органический азот

S. A. Waksman, „Angew. Chem.“, № 49, 769 (1935).

Остатки растений играют очень большую роль как при процессе образования гумуса, так и для преобразования азота в почве. Особенное значение в этом отношении имеют углеводы и лигнин. Углеводы, сохраняющиеся в остатках растений на 60—65%, при наличии достаточного количества усваиваемого азота и других благоприятных условий для жизнедеятельности микроорганизмов быстро разлагаются и исчезают. Освобождающаяся энергия используется бактериями для синтеза их клеточного вещества, причем минеральный азот почвы превращается в органическое вещество, функция лигнина заключается в связывании аммиака и белка в устойчивые соединения.

При наличии избытка лигнина по отношению к белку приблизительно в четыре раза идет образование гумусовых соединений. В случае отсутствия лигнина или его малого количества происходит разложение белка различными микроорганизмами до аммиака. Аммиак, образующийся в почве, в присутствии углеводов усваивается микроорганизмами, а в отсутствии углеводов, но при наличии лигнина или лигнинпротеина адсорбируется или освобождается. Далее аммиак может быть окислен до нитратов, может быть усвоен высшими растениями или же улетучиться.

С. З.

## Гидролиз овсяной шелухи соляной кислотой

L. C. Вупег, L. M. Christensen, E. J. Fulmer, „Ind. Eng. Chemistry“, № 2, 206—208, (1936).

Авторы излагают результаты опытов гидролиза (с целью получения ксилозы) овсяной шелухи в различных условиях соляной кислотой. Опыты показали, что при данном давлении и концентрации кислоты выход редуцирующих сахаров сперва увеличивается, а затем начинает падать, и что каждому давлению соответствует своя оптимальная концентрация кислоты. Скорость гидролиза с увеличением давления растет настолько быстро, что при давлении 7 кг/см<sup>2</sup> получается 20% редуцирующих сахаров при обработке одной только водой. Максимальный выход сахаров в пересчете на ксилозу составляет 40% от веса сухой шелухи. Оптимальные условия обработки показаны в следующей таблице:

| Давление кг/см <sup>2</sup> | Нормальность кислоты | Продолжительность в мин. | Выход сахаров в расчете на ксилозу в % |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------|--|
| Атмосферное                 | 1,49                 | 240                      | 38,8                                   |
| 1,4                         | 0,090                | 120                      | 40,0                                   |
| 2,8                         | 0,050                | 90                       | 40,0                                   |
| 4,2                         | 0,042                | 75                       | 39,5                                   |
| 5,6                         | 0,042                | 60                       | 39,9                                   |
| 7                           | 0,042                | 30                       | 40,5                                   |

В процессе гидролиза растворяется около 5,5% лигнина при общем количестве его в шелухе 20,7% и выделяется 2,2% летучих веществ.

Л. Г.

## О балансе веществ, дыхании и газообмене дрожжевой клетки при воздушно-деливном способе получения дрожжей

H. Claasen „Biochem. Zt“, 275, 350, (1935)

Применение деливного метода и разработанного режима продувания воздуха дало возможность повысить выход урожая дрожжей. В то время когда 10 лет назад выход, равные 60—80% (25% сухого вещества), считались хорошими, в настоящее время можно иметь выход дрожжей в 150—200% от употребленного сахара.

Автор поставил перед собой задачу изучить процессы, происходящие при получении дрожжей процессы и сравнить количества веществ, вводимых в процесс брожения и дыхания, с количествами образующихся главных и побочных продуктов.

Так как применение мелассы, которая наряду с сахаром содержит и другие органические вещества, затруднило бы проведение работы, она была выполнена на синтетической питательной среде, состоящей из глюкозы, аммонийных солей, аммиачной воды и необходимых количеств фосфорнокислых и других солей (в качестве буфера). В процессе брожения ежечасно учитывались количество продуваемого воздуха, количество прибавляемой питательной среды, количество воздуха в 1 см<sup>3</sup>, высота столба бродящей жидкости, количество дрожжей, прирост дрожжей, концентрация сахара и аммиака. Наряду с этим в образующихся дрожжах определялось содержание белка и безазотистых органических веществ для установления соотношения этих компонентов органического остатка в различные периоды брожения. Для сведения баланса автор дает уравнения для двух видов органических веществ, образующихся при воздушном способе получения дрожжей из сахара (глюкозы) и аммиака, а именно для белка и безазотистых составных частей дрожжей (целлюлоза, гемицеллюлоза, гумми, другие полисахариды и жиры) и кроме того обычное уравнение для спирта, образующегося наряду с дрожжами.

Небольшие количества альдегида и органических кислот являются неопределенными потерями. Эти уравнения являются конечным выражением протекающих процессов и имеют только практическое значение.

Расчет, произведенный на основании этих уравнений, дал следующие результаты:

| Потреблено в кг      | Найдено в кг                        |
|----------------------|-------------------------------------|
| Сахар . . . 100,00   | Дрожжи 40,00                        |
| Аммиак . . . 4,20    | Выделенные продукты обмена веществ: |
| Соли . . . 3,20      | Спирт . . . . . 7,50                |
| Кислород . . . 32,80 | Белковые вещества . . . 1,45        |
|                      | Углекислоты . . . . . 57,64         |
| 140,20               | Вода . . . . . 30,97                |
|                      | Альдегидокислоты . . . . . 2,64     |
|                      | 100,20                              |

Таким образом при синтезе 40 кг сухого вещества дрожжей из 100 кг глюкозы количество потребленного кислорода равно 80% веса урожая, и 144% кислорода выделилось в виде углекислоты. Кислород в большей своей части идет на окисление водорода, и только незначительная часть его расходуется для окисления углерода в углекислоту. Главное же количество углекислоты образуется путем брожения или других внутриклеточных превращений. Анализируя условия проникновения питательных веществ и кислорода и выделения углекислоты при анаэробном брожении и при воздушном методе, автор приходит к выводу, что при воздушном методе они более благоприятны для ассимиляционной деятельности дрожжей.

С. З.

## Иностранная патентная литература по лесохимии за последние пять лет (Окончание)

При употреблении масла в качестве теплоносителя, при выделении хлористого водорода из гидролизата, перед центрофугированием смесь подвергается отстаиванию, причем перед этим рекомендуется профильтровать смесь. (Г. 558549, 1929/1932, Holzhydrolyse A. G. in Heidelberg, изобретатели — Fr. Koch und E. Färber).

Для удаления гуминовых веществ из богатого кислотой солянокислого гидролизата в раствор вводят хлор. Вместо газообразного хлора в сильно кислый раствор вводят окислители (например перекись водорода, перманганат калия) или же хлор получают в самом растворе электролизом. (Г. 526599, 1925/1931, Holzhydrolyse A. G., изобретатели H. Koch. und. E. Färber.)

При рафинировании древесного сахара раствор его обрабатывают нитрозными газами или азотной кислотой. (Г. 569484, 1931/1933, N. V. Maatschappij Totexploitatie von Veredelingsspoedé, in Haag, Holland).

С гидролизатом, полученным при гидролизе древесины соляной кислотой, после удаления главной части последней выпариванием, размалываются в присутствии воды окиси или гидроокиси щелочноземельных металлов. Полученные сахараты обрабатываются дальше обычными методами. (Г. 526527, 1929/1931, Eg. Hägglund in Abo, Finland).

Для перевода всего древесного сахара в сахараты щелочноземельных металлов без потерь применяют сахар, содержащий менее 15% редуцирующих веществ от всего сахара.

В примере указывается, что такой сахар может быть получен например из раствора, содержащего 60% сахара и 5% HCl, распылением его воздухом под давлением при 110°. (Г. 584838, 1931/1933, Holzhydrolyse A. G., изобретатель H. Koch).

Порошкообразный продукт, полученный сушкой в распыленном состоянии сахара, продукт гидролиза древесины, смешивается с органическим растворителем, а затем либо нагреванием, либо добавкой небольшого количества воды переводится в сиропообразное состояние, после чего сироп отделяется от растворителя.

Растворитель состоит из 95%-ного спирта и бензола в отношении 5:1. К растворителю добавляется немного концентрированной серной кислоты. (Г. 534362, 1928/1931, Holzhydrolyse A. G.).

Для выделения гексоз и пентоз из гидролизата последний упаривают при температуре не выше 80° до концентрации 50—70% сахаров и подвергают дробной кристаллизации при температуре от —10° до +20°. Для увеличения выходов гидролизат, полученный при гидролизе соляной кислотой, освобождают от хлор-ионов добавкой вычисленного количества углекислого серебра.

К освобожденному в значительной степени от гексоз маточному раствору прибавляют спирт с таким расчетом, чтобы смесь содержала более 80 объемных процентов его, при этом имеет место хорошая кристаллизация пентоз.

К оставшемуся маточному раствору прибавляется серная кислота с целью удаления соляной при выпаривании, и раствор после нового гидролитического воздействия вновь кристаллизуется (Г. 596446, 1932/1934, Holzhydrolyse A. G., изобретатели: E. Hägglund, Fr. Koch, H. Koch und. H. Uban).

Для получения кормового средства, свободного от лигнина, гидролизат, полученный гидролизом древесины высококонцентрированной соляной кислотой, подвергают после удаления из него соляной кислоты непосредственному высушиванию выпариванием (Г. 524231, 1927/1931, Holzhydrolyse A. G.).

Для получения малогигроскопичного кормового средства из древесного сахара к последнему до или после сушки воздухом в распыленном состоянии прибавляют гидроокись или карбонат кальция в порошке (Г. 538885, 1929/1931, Holzhydrolyse A. G., изобретатели Fr. Koch, Ed. Färber und H. Koch).

**Способ полимеризации моносахаридов.** Полученные гидролизом древесины моносахариды полимеризуются нагреванием до 120—180° с небольшим (меньше 0,1%) количеством минеральной кислоты.

Рекомендуется после нагревания в течение нескольких минут до 140—170° нагревать в течение нескольких часов до 120—130°.

Для полимеризации рекомендуется также применять смесь кислот серной или соляной с фосфорной. 100 ч. глюкозы нагревают с 0,01—0,02 ч минеральной кислоты или в течение

20 минут до 140—160° или 10 минут до 160—170°, и затем 5 часов до 120—130°; 100 ч. ксилозы нагревают с 0,01—0,02 ч. минеральной кислоты несколько минут до 120—140° (А. 141691, 1933/1935, Holzhydrolyse A. G.).

Аппарат для осахаривания целлюлозосодержащих материалов при помощи фтористого водорода состоит из трех горизонтальных цилиндров со шnekами, расположенных один над другим. Все барабаны снабжены рубашками, при помощи которых в первом из них температура поддерживается 10—20°, во втором — 20—50° и третьем — 100—150°. Древесина загружается в верхний барабан и обрабатывается фтористым водородом, после чего передается во второй барабан и наконец в третий, из которого поступает в приемник. В третий барабан навстречу движению древесины вдувается воздух, проходящий через третий и второй барабаны, в которых он забирает фтористый водород и передает его в первый барабан, загружаемый свежей древесиной, на которой фтористый водород конденсируется, а воздух удаляется из системы (Г. 585318, 1930/1933, J. G. Farbenindustrie, изобретатели G. Pfleiderer, E. Koch).

Для получения лигнина, пригодного для приготовления активированного угля, гидролизуемую древесину дробят на кусочки от 5 до 10 мм длиной и от 0,5 до 3 мм в сечении. (Г. 585255, 1929/1933, Holzhydrolyse A. G.).

Лигнин или отходы целлюлозного производства в спиртовом щелочном растворе подвергают воздействию водорода в присутствии катализаторов при повышенной температуре и давлении.

В примерах: 100 кг сухих отходов целлюлозного производства разбалтываются в 2 тыс. л спиртовой щелочи, содержащей 5% NaOH и после добавки окисей алюминия и железа нагревают в токе водорода до 200—250° при давлении 130—150 ат. Полученное масло отделяют от примесей перегонкой. Выход масла 70%. Анализ его: С—74%, Н—10% и О—16%, уд. вес отдельных фракций 0,85—1,2. Температура кипения под давлением 20 мм—80—250°. (Г. 546941, 1928/1932, Steinschneider und A. G. für Zellstoff und Papier-fabrikation in Aschaffenburg).

Для использования лигнина, получаемого в результате гидролиза древесины высококонцентрированной соляной кислотой, лигнин вымачивают в щелочном растворе и смешивают с искусственными смолами или казенном. (Г. 588910, 1929/1933, Holzhydrolyse A. G. изобретатели Fr. Koch und Ed. Färber).

При регенерировании соляной кислоты при помощи серной нагрев ведут в несколько ступеней, например 108°, 135° и 150°Ц. (Г. 509044, 1928/1930, Holzhydrolyse A. G.).

При получении соляной и уксусной кислоты из их водного раствора посредством ступенчатого испарения, при применении масла в качестве теплоносителя, выходящего в непосредственное соприкосновение с раствором, оно нагревается на разных ступенях до разной температуры. (Г. 535355, 1929/1932, Holzhydrolyse A. G., изобретатели Hugo Specht).

При проведении реакций, в которых принимает участие концентрированный газообразный хлористый водород, последний получается из продуктов присоединения HCl и сульфатов (например  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ), и полученный при этом сульфат (например  $\text{CuSO}_4$ ) применяется для связывания новых порций хлористого водорода. (Г. 557886, 1930/1932, Chem. Fabrik Kalk G. m. H. und H. Oehme).

При регенерировании хлористого водорода из водной соляной кислоты нагреванием с хлористым кальцием и регенерированием последнего в две ступени над еще горячим разбавленным раствором  $\text{CaCl}_2$  в том же сосуде или в другом создается разрежение.

Смесь из равных частей 30% HCl и раствора  $\text{CaCl}_2$ ; содержащего 30—40 ч. воды на 100 ч.  $\text{CaCl}_2$ , нагревают не выше 165°, после отделения HCl над остающейся массой создается разрежение.

Нагревание и разрежение могут повторяться последовательно несколько раз (Г. 558553, 1927/1932, Holzhydrolyse A. G.).

Для адсорбции соляной кислоты из сильно разбавленных растворов предлагается применять объемистую гидроокись циркония.

Последняя получается из солей циркония обработкой их при низкой температуре крепким аммиаком с высушиванием при температуре ниже 100° (Г. 562818, 1929/1932, Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt vormal. koessler, изобретатель L. Weiss).

## ХРОНИКА

1. В соответствии с приказом по Наркомлесу СССР от 26/IX 1936 г. № 946 Союзлесгидролиз заключил договор с Камбумстроем на строительство производственных корпусов и жилых домов Камского сульфит-спиртового завода, с окончанием строительных работ к 1/VIII 1936 г.

2. Нарком пищевой промышленности т. Микоян поручил Главному управлению кондитерской промышленности строительство опытного ванилинового завода при Сясьском сульфит-спиртовом заводе.

Опытный завод рассчитан на производство около 10 тыс. кг кристаллического ванилина из сульфитцеллюлозных экстрактов и барды.

Строительство и монтажные работы намечено закончить в IV квартале 1936 г.

В этом же приказе т. Микоян за хорошую разработку проекта совершенно нового производства премирует: инж. В. М. Мунтяна (главный инженер проекта), химика Р. Я. Рафанову, а также инженеров А. Н. Блюмберга и В. Я. Резника.

3. ЦНИЛХИ (сектор сульфитных щелоков) закончил работу по аналитическому исследованию сокольского и балахнинского экстрактов. Полученные результаты необходимы для дальнейшего применения сульфитных щелоков в различных отраслях народного хозяйства.

4. Начальником Главлесхима т. Р. П. Акитом утвержден план работ сектора сульфитных и сульфатных щелоков ЦНИЛХИ на 1936 г. Основная работа сектора в 1936 г. будет направлена на разрешение вопроса комплексного использования сульфитных щелоков. Эта работа, помимо решения ряда практических вопросов в области сбраживания и нейтрализации сульфитных щелоков, позволяет разработать единую и последовательную технологическую схему производства известных нам и возможных к получению продуктов из сульфитных щелоков.

5. Химико-технологический институт им. Менделеева по заданию Межведомственной комиссии закончил работы по глубокому изучению состава и свойств сульфитных щелоков. Результаты этих исследований в области физико-химических и коллоидных свойств сульфитных щелоков, а также галоидных производных дадут возможность сделать ряд практических выводов.

6. Результаты работ НИИУИФ в области получения инсектофунгицидных препаратов из сульфитных щелоков дали положительные результаты.

В этом году институт по поручению НИС Техпропа НКТП проводит работы по приготовлению препаратов и испытанию их в опытных условиях.

7. Цудортранс в 1936 г. намечает провести опытные работы в большом масштабе по проверке результатов исследовательских работ в области применения сульфитных щелоков в дорожном деле.

8. Центральная лаборатория бродильной промышленности разработала способ получения и техно-экономически обосновала возможность производства кормовых дрожжей из сульфитных щелоков.

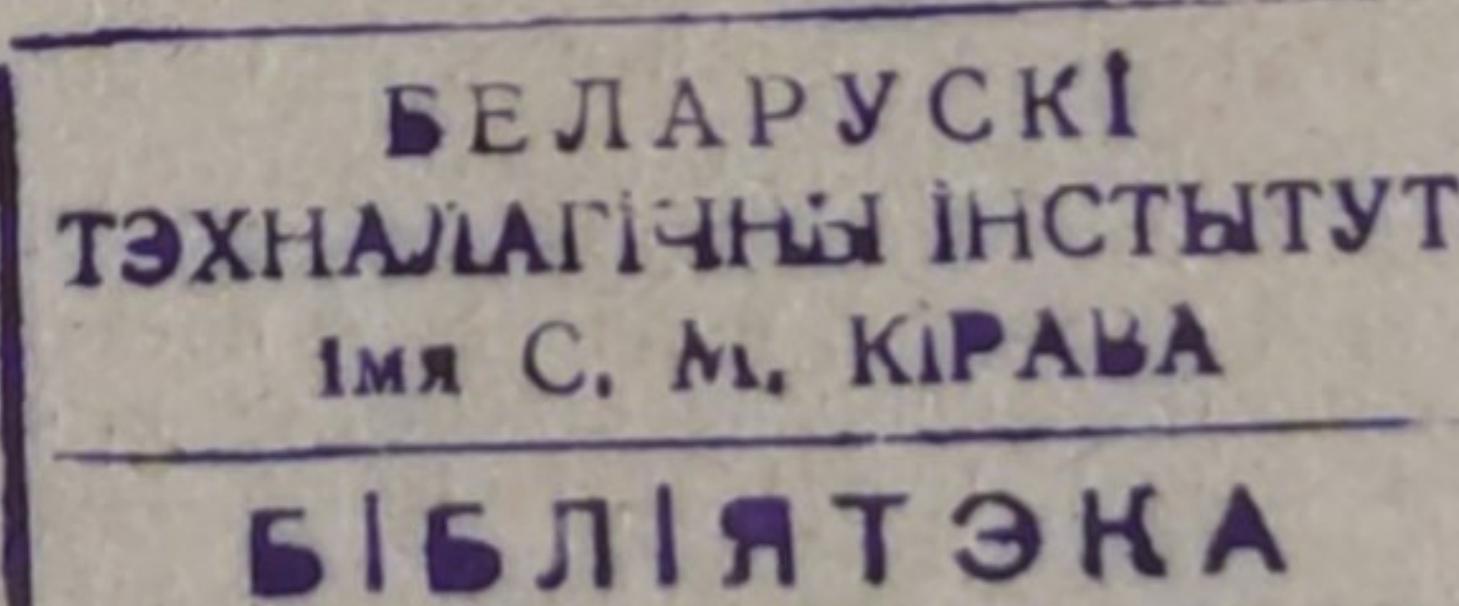
9. 1-й сульфит-спиртовой завод при Сясьском целлюлозно-бумажном комбинате выполнил свою производственную программу по спирту 1935 г. на 81%. Недовыполнение программы завод объясняет главным образом тем, что целлюлозный комбинат отпускал спиртовому заводу сильно разбавленные щелоки.

10. Общая переработка сульфитных экстрактов с 50 тыс. м<sup>3</sup> в 1934 г. увеличилась до 225 тыс. м<sup>3</sup> в 1935 г. и составила 18,8% всех имеющихся сульфитных щелоков, вместо 5,2% для 1934 г.

11. План производства сульфитцеллюлозных экстрактов в 1935 г. выполнен экстрактовыми заводами на 106,7%. Фактическая выработка экстрактов составила по сравнению с 1934 г. 197,7%.

12. Реализация сульфитцеллюлозных экстрактов с 6,4 тыс. т в 1934 г. увеличилась до 10,9 тыс. т в 1935 г., т. е. на 70,3%.

13. НИС Техпропа НКТП совместно с Межведомственной комиссией по сульфитным щелокам в 1936 г. организовали издание сборника по вопросам применения экстрактов сульфитных щелоков в литейном производстве, составленного на основе опыта работ крупнейших машиностроительных заводов (ХТЗ, СТЗ, ЧТЗ, ГАЗ, «Красный профинтерн», Ростсельмаш, ЛМЗ им. Сталина, им. Кирова и др.).



### РЕДКОЛЛЕГИЯ

Уполномоч. Главлита № В-39363.  
Авт. л. 5,2.

Техн. ред. Е. Боброва.  
Тираж 2 750.

8-я типография „Мособлполиграф“, ул. Фридриха Энгельса, 46. Нар. 2640.

Формат 62×94<sup>1/8</sup>.  
Сдано в набор 17/III 1936 г.

Зн. в б. л. 97 620.  
Подписано к печати 16/IV 1936 г.

4 печ. листа

4 печ. листа

Подписано к печати 16/IV 1936 г.

Подписано к печати 16

---

**Еще не поздно подписаться на 1936 г.**

**на ежемесячный технико-  
производственный планово-  
экономический журнал**

**ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ  
ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

---

**ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

всесторонне освещает научные достижения, технологию, экономику и строительство всех отраслей лесохимической промышленности.

**ПОДПИСНАЯ ЦЕНА:**  
на год—15 р., подгода—7 р. 50 к.

**Подпись принимается**  
Гослестехиздатом, Москва,  
Рыбный пер., 3 (тел. 2-69-22),  
общественными организа-  
торами подписки на пред-  
приятиях и повсеместно  
на почте и Союзпечатью.

**УДЕЛЯЕТ** большое внимание дальнейшему развитию и усовершенствованию существующих производств сухой перегонки дерева, канифольно-скипидарного и др.

**ОТРАЖАЕТ** на своих страницах работу вновь возникших и развивающихся отраслей лесохимии—пластификацию и облагораживание древесины, вопросы использования отходов лесной, лесохимической и бумажно-целлюлозной промышленности, в частности сульфитных и сульфатных щелочей и др.

---

Цена 1 р. 25 к.

Республиканский лесной институт  
отдел лесной промышленности  
Цена 1 р. 25 к.  
№ 3315 2



ПОДПИСНЫЕ ЦЕНЫ НА ЖУРНАЛЫ ГОСЛЕСТЕХИЗДАТА  
на 1936 г.

| ИЗДАНИЕ                                    | Год   | Полгода |
|--|-------|---------|
| Деревообработка . . . . .                  | 8—40  | —20     |
| Лесоруб и сплавщик . . . . .               | 7—20  | 3—00    |
| Лесная индустрия . . . . .                 | 21—00 | 10—50   |
| Механическая обработка древесины . . . . . | 15—00 | 7—50    |
| Лесное хозяйство и лесозаготовка . . . . . | 21—00 | 10—50   |
| Бумажная промышленность . . . . .          | 18—00 | 9—00    |
| Лесохимическая промышленность . . . . .    | 15—00 | 7—50    |
| Все журналы ежемесячные                    |       |         |

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ  
ГОСЛЕСТЕХИЗДАТОМ, Москва, Рыбный пер., 3, комн. 64  
(телефон 2-69-22); общественными организациями подписки  
на предприятиях и посредственно Союзпечатью и на почте