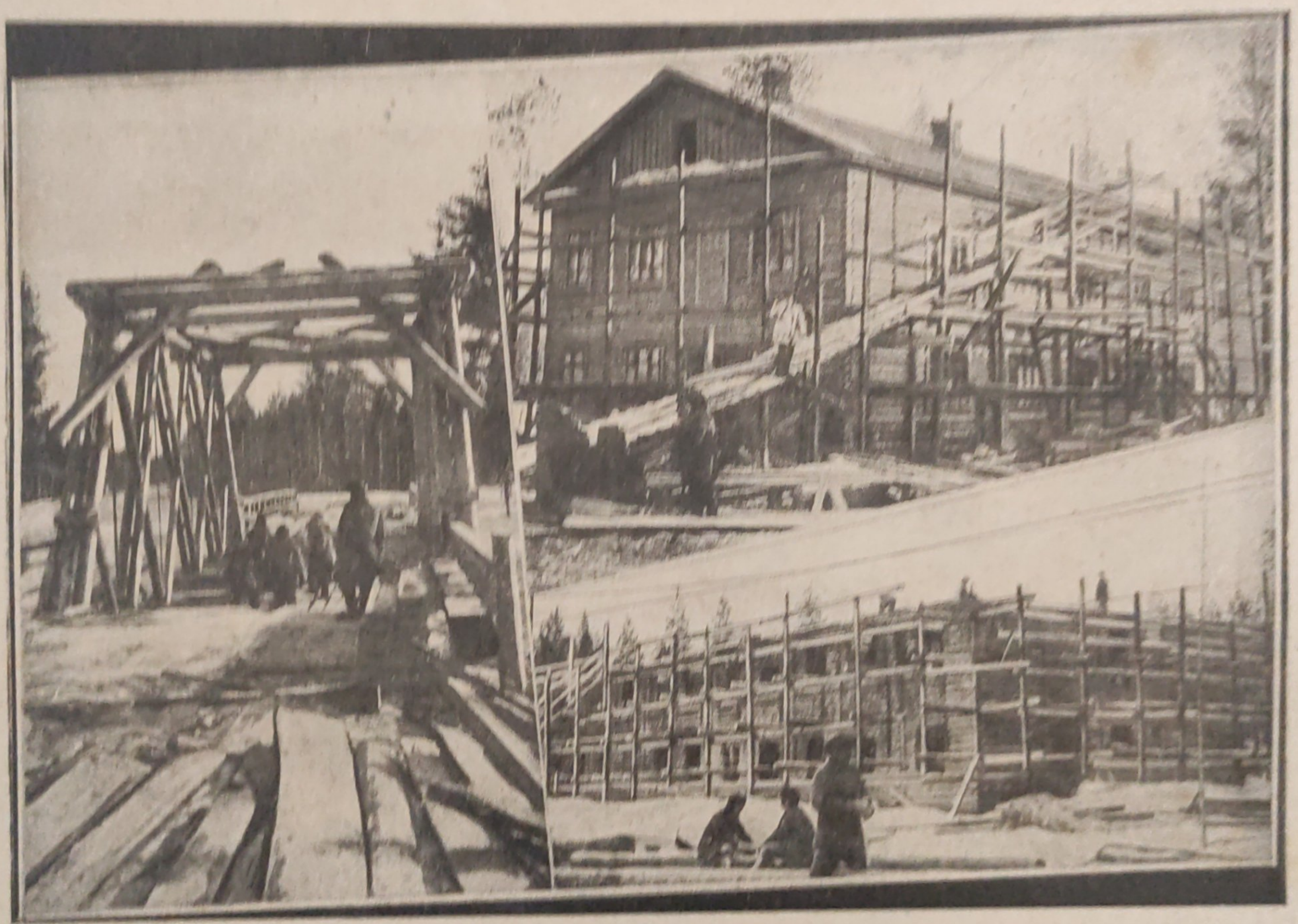


05
5086

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОРГАН ГЛАВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТОВ
„СОЮЗЛЕСХИМА“



№ 4 (16)

1934

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЛЕСНОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

СОДЕРЖАНИЕ

Передовая—Лесохимию —на индустриальные рельсы 1

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

В. В. Шкателов—О техническом получении абиетиновой кислоты 5

И. Гольдман—Очистка уксусной кислоты на Ашинском заводе 6

Н. Я. Солечник—Стеарат древесины 12

Ф. Солодкий—Сосновое эфирное масло 16

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

Эмэс—Гидролизу древесины—широкий промышленный размах 20

ПЕРЕВОДЫ И РЕФЕРАТЫ 25

БИБЛИОГРАФИЯ 27

СПРАВОЧНЫЙ ОТДЕЛ 28

На обложке—Сява на стройке.

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ОРГАН ГЛАВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТОВ

ГОД ИЗДАНИЯ III

С О Ю З Л Е С Х И М А

ГОД ИЗДАНИЯ III

№ 4 (16)

А П Р Е Л Ь

1934

Лесохимию — на индустриальные рельсы

(Итоги работ Первой всесоюзной научной лесохимической конференции)

С. П. Насакин

С 21 по 26 марта передовой отряд лесохимической промышленности — представители науки, техники, хозяйственники — обсудили итоги своих работ и наметили программу дальнейших действий.

Первая всесоюзная лесохимическая конференция, созданная по инициативе научно-исследовательских институтов, по праву называется первой. В истории советской лесохимии она является первой как по широте поставленных вопросов, так и по глубине их проработки и активности многочисленного состава ее участников. На происходивших до сих пор конференциях, съездах, совещаниях обсуждались лишь узкие вопросы (главным образом по подсочке).

Эта конференция выявила тесную связь между промышленностью и наукой. Хозяйственники приняли самое активное участие в работе конференции. Как при обсуждении докладов на пленарных заседаниях, так и в особенности на секционных, хозяйственники и представители с заводов (начальники цехов, техноруки, зав. лабораториями) с большим вниманием слушали доклады представителей институтов — научных работников — об их работе. При обсуждении этих докладов выявились колоссальные возможности для бурного развития лесохимии, наметились технические формы отдельных производств.

В свою очередь научные работники с большим вниманием заслушали доклады представителей заводов о достижениях и неполадках в цехах.

Путем детального обсуждения удалось выяснить причины неполадок и наметить пути их устранения. В общем конференция продемонстрировала крепкое единение работников науки и техники с промышленностью.

Вместе с тем научным работникам справедливо был брошен упрек, что они плохо увязывали свою работу с промышленностью и не принимали активного участия в устранении неполадок в отдельных производствах.

С другой стороны, хозяйственники поняли, что нельзя забывать про науку, нельзя невнимательно относиться к научно-исследовательским институтам, к заводским лабораториям, что надо помочь укрепить этим научно-исследовательским центрам, правильно руководить ими и использовать их.

Первое, что обращает на себя внимание на конференции, это преобладающее и ведущее участие молодых советских специалистов.

Эти молодые работники зажгли своим энтузиазмом и «стариков», своих профессоров. Мы видим небывалую активность лучших представителей старой школы, принимавших живейшее участие в обсуждении ряда вопросов. И некоторым из них конференция была уроком, что нельзя, ссылаясь на свое прошлое, свои заслуги, разговаривать на общие темы и только жаловаться на застой в лесохимии. Если они хотят, чтобы их достойно оценили (а как известно, коммунистическая партия, правительство, пролетариат высоко ценят науку),

то должны включиться в практическую работу и по-честному, по-боевому отдаться борьбе за создание индустриальной лесохимии.

На конференции присутствовало около 200 делегатов и около 100 гостей, из них около 120 научно-исследовательских работников, около 30 представителей заводов, около 50 представителей промышленности; кроме того в работах конференции принимали участие представители институтов других наркоматов, промкооперации и других организаций и учреждений.

На конференцию приехали все лучшие научные силы лесохимиков: академики Шкателов (Белоруссия), Вотчал (Украина), профессора Крестинский, Иванов, Тищенко (Ленинград) Арбузов (Казань), Казанский, Нимвицкий, Козлов (Свердловск), Жеребов, Ив (Москва), крупные технические работники, управляющие лесохимическими трестами и директора заводов.

На пленарных заседаниях доклады Главного лесохимического управления (г. Черняховский) и научно-исследовательских институтов (г. Насажин) об итогах работы промышленности и институтов за 1932 г. и перспективах развития лесохимии во второй пятилетке — подверглись основательной критике со стороны хозяйственников, крупных научных работников и представителей заводов. Выступающие товарищи указывали на отсутствие ясной, четко проработанной программы развития лесохимии во втором пятилетии, на слабость технического руководства заводами, отсутствие хорошей организации работы, на плохую работу проектирующей организации (Гипролесхим), отсутствие должного внимания со стороны руководителей трестов к этой работе, плохую материальную базу институтов, необеспеченность их оборудованием (особенно в части полужаководских установок), реактивами, литературой; указывалось также, что институты плохо связаны с заводами, что отсутствует кооперативная работа с другими институтами и нет обмена опытом между предприятиями и самими институтами.

Особенно ярким было выступление представителя Плещеекого канифольно-мыльного завода (г. Фартушный), рассказавшего о том ненормальном положении, в котором находится заводская лаборатория. Директор завода даже не понимает назначения этой лаборатории; в лаборатории нет приборов, реактивов, и люди измеряют «на палец» и на вкус. Вопрос о заводских лабораториях подвергся подробному обсуждению как на пленуме, так и в секциях.

На конференции была подчеркнута необходимость участия научно-исследовательских институтов в составлении планов развития промышленности, необходимость организации сильных проек-

тных групп в институтах. Конференция вынесла решение о прикреплении некоторых заводов к институтам для научно-технического обслуживания. Вместе с тем выявилась острая необходимость создания в системе Наркомлеса завода лесохимического машиностроения, а для подготовки кадров — лесохимического вуза.

На пленуме был заслушан доклад проф. Жеребова об образовании древесины; при этом выявилось большое значение проработки подобного рода теоретических вопросов; если мы познаем самый процесс образования древесины — древесинетез, — то нам легче затем разработать технологические процессы, связанные с химическим разложением дерева. Чрезвычайный интерес вызвал своей простотой и убедительностью доклад на пленуме проф. Тищенко о получении камфоры синтетическим путем из скипидаров. Доклады акад. Шкателова о составе живицы и канифоли и проф. Арбузова о получении аллоцимена из альфа-пинена были прослушаны с большим вниманием.

В этих докладах молодые научные работники могли видеть живой пример того, как надо ставить научную работу.

В своем докладе на пленуме проф. Крестинский подчеркнул значение научного исследования в области терпенов для лесохимии.

Обширный доклад на пленуме сделал доцент Шарков об итогах научно-исследовательской работы по гидролизу древесины и перспективах по развитию этого дела у нас.

Научный доклад, но одновременно имеющий и большой практический интерес, в свете решений XVII съезда партии о механизации угляжения сделал доцент Козлов (УралНИЛХИ) о современных углевыжигательных печах, основанных на новейшей теории и технике. Большой интерес вызвал доклад т. Ливеровского (ЛенНИЛХИ) о газификации древесного топлива. Здесь были подчеркнуты большие возможности по улавливанию ряда ценных химических продуктов (уксусной кислоты, метилового спирта, фенолов, альдегидов) как побочных продуктов газогенераторов в Ижевске и в «Белом Бычке». О результатах больших достижений в области пластификации и облагораживания древесины говорил в своем богатом по содержанию докладе Ив (ЦИЛХИ).

Заслушаны были также сообщения о способе выдвливания живицы из осмола (г. Агентов) и о проблемах развития терпентинных промыслов (акад. Вотчал). Заслуживает большого внимания доклад т. Коган (институт им. Карпова) «Каталитический синтез и лесохимии». Здесь были подробно изложены успехи в области катализа по синтезу уксусной кислоты, метилового спирта, ацетона и др.

Прекрасный доклад по научному содержанию, имеющий большую практическую перспективу, сделала С. С. Ермолаева (ЦНИЛХИ). Доклад выявил возможность непосредственного получения ацетатной пленки, лаков из древесины (опилок).

После заслушания этих 16 докладов на пленуме по ним были развернуты широкие прения в секциях. На секциях кроме того были заслушаны специальные доклады: 1) по термическому разложению дерева (9 докладов), 2) по смолистым веществам (6 докладов), 3) по гидролизу и целлюлозе (10 докладов); 4) по пластификации древесины (8 докладов) и по подсочке (6 докладов). Особо оживленные прения были в секции гидролиза целлюлозы и секции термического разложения древесины.

С особым интересом обсуждались результаты работы Череповецкого гидролизного завода — доклад т. Медведева (ЛенНИЛХИ) и т. Зубковой (ЦНИЛХИ) о биохимической переработке древесных гидролизатов.

Интересен был доклад проф. Казанского (УралНИЛХИ) о непосредственном получении лимонной кислоты из опилок биохимическим путем.

Были заслушаны доклады проф. Жеребова и инж. Розенберга (Институт бумаги) о новых методах производства целлюлозы. Инж. Мирлис (ЛенНИЛХИ) и т. Гордон (ЦНИЛХИ) сообщили о результатах работ по получению фурфурола из отходов древесины.

В секции пирогенетического разложения развернулись оживленные прения по докладу инж. Грум-Гржимайло (ГУМП). При обсуждении этого доклада рассматривались данные о работе стандартных реторт на Ашинском заводе; при этом разгорелись страстные споры и это естественно, ибо необходимо было определить, какие аппараты для обугливания древесины следует ставить на заводах сухой перегонки дерева.

Секция признала наиболее совершенным аппаратом циркуляционную углевыжигательную печь, предложенную В. Н. Козловым. Было постановлено произвести испытание печи в 1934/35 г.; вместе с тем было указано, что практически себя наиболее зарекомендовали американские стандартные реторты (постановление принято большинством против одного); печь Грума признана совершенным углевыжигательным аппаратом, но требующим окончательного испытания и доработки.

Значительный интерес вызвал доклад зам. химическим цехом Ашинского завода т. Иванова, рассказавшего о тех недостатках и болезнях, которые переживает он лесохимический гигант, и почему его лихорадило в I квартале. Докладчик указал на ряд конструктивных недостатков в ап-

паратуре, на недочеты в освоении завода на отсутствие планового снабжения материалами, отсутствие достаточно квалифицированных кадров. Заводская лаборатория работает совершенно неудовлетворительно вследствие плохого руководства, отсутствия кадров, оборудования. Это был живой доклад с места, иллюстрированный фактами освоения нового завода. Весьма интересны были доклад технорука Михайловского завода т. Елисеева и сообщение т. Чистова (ЦНИЛХИ) о работе и обследовании Михайловского завода. Выявилось, что данные Ашинского и Михайловского заводов позволяют уже увереннее проектировать и строить новые сухоперегонные (экстракционные) заводы.

Доклады т. Деревягина и т. Угрюмова показали, что большие перспективы открываются при рациональной переработке древесных смол на пек и флотационные масла, фотопродукты и т. д.

Секция заслушала доклады т. Насакина о рациональной переработке дистиллатов — жижки (продуктов сухой перегонки дерева) и т. Гуревича о рационализации формалинового производства. Представители Дмитриевского и Ривидского заводов указывали на необходимость укрепления и усиления заводских лабораторий и научной проработки вопросов с производстве растворителей.

Оживленные прения происходили в секции подсочки, когда обсуждался вопрос об удлинении периода подсочки до 150 дней в году. Доклады представителей научно-исследовательских институтов Озолина (ЦНИЛХИ), Бурылова и Пономарева (УНИЛХИ), т. Орлова об опытных работах по подсочке вызвали большой интерес.

В секции смолистых веществ обсуждались доклады проф. Тищенко «О получении камфоры», проф. Крестинского «Обзор работ, выполненных по исследованию скипидоров и хвойных эфирных масел в 1932/33 г.», т. Пирятинского «К вопросу о составе русских скипидоров», акад. Шкателова «О составе живицы и канифоли из обыкновенной сосны» и т. Туховицкого «Характер свойства экстракционной канифоли». Также были заслушаны доклады т. Курыгина «О производстве канифольного мыла» и т. Сергеева (Брасовский завод ЦНИЛХИ) «О рациональном способе хранения живицы и ее переработке». Все эти доклады обсуждались с особой активностью. В этой же секции заслушано было также информационное сообщение представителя Института лакокраски.

В секции пластификации были заслушаны доклады т. Ив, Матвеева, Баума, Лекторского (ЦНИЛХИ) об изучении процесса пластификации цельной и измельченной древесины, о влиянии на пластификацию отдельных химических реагентов,

которыми пропитывается древесина и после чего она делается водоустойчивой, огнестойкой, кислотостойкой. Выяснено поведение отдельных компонентов древесины при нагреве и давлении. В докладе т. Николотова был освещен вопрос о производстве изоляционных плит из отходов древесины. Интересные данные были сообщены проф. Максоровым (НИЛОС — баркалант) о проводимых ими работах по усовершенствованию процесса пластификации различных материалов. В докладе инж. Витт (УралНИЛХИ) были приведены данные

об исследовании процесса получения экзобрикетов из опилок и брикетов из угольной мелочи.

Первая научная конференция проделала большую работу. Работа конференции дала богатый материал; ее труды будут руководством для хозяйственников, инженеров и техников, проектантов; изучая эти материалы, мы должны быстрее проектировать и строить новые заводы, осваивать новейшую технику, обогащать лесохимию новостями науки для создания мощной лесохимической индустрии.

**РАБОТНИКИ НАУКИ И ТЕХНИКИ!
УДАРНОЙ РАБОТОЙ
КРЕПИТЕ ТЕХНИЧЕСКУЮ
И КУЛЬТУРНУЮ МОЩЬ
СТРАНЫ ПРОЛЕТАРСКОЙ ДИКТАТУРЫ**

О техническом получении абиетиновой кислоты

В. В. Шкателов

Абиетиновая кислота в западноевропейской и американской литературе известна давно. Получали ее из еловой живицы (*Pinus Abies L.*), из французской и американской канифоли, а также из живицы австрийской сосны обычно действием на спиртоводный раствор (около 75°) крепкой соляной кислоты. Так, Дювернуа, первый описавший свойства абиетиновой кислоты, констатировал, что она хорошо кристаллизуется в острых треугольных пластинках. Из русского материала впервые из вологодской живицы эта кислота была получена автором этой статьи, который описал ее свойства¹ и назвал β-сильвиновой.

Позднее Мах получил ее из австрийской сосны и описал ее как новую, самостоятельную смоляную кислоту, на что автором было напечатано возражение «О тождестве абиетиновой кислоты с одним из изомеров сильвиновой»² с изображением и измеренных кристаллов как Маха, так и автора. Впоследствии Везе и Дюпоном в их капитальном труде о смолах были помещены рядом изображения двух кристаллов Маха и Шкателова, как тождественные между собой. После этого в литературе появилось много работ по смоляным кислотам и в частности по абиетиновой³, но все они сводятся к получению ее из первоначальной кислоты, обычно находящейся в большинстве хвойных, действием кислот — соляной, серной, даже уксусной. Многие даже находили ее и непосредственно в смоляных материалах, в том числе автор заметил ее присутствие в смоле лиственницы, а иногда и в канифоли, очевидно перегретой, так как основная смоляная кислота действием сильного нагревания канифоли также переходит в абиетиновую. Но все описанные способы получения абиетиновой кислоты требуют спирта и дают малый выход; кроме того повидимому происходят какие-то побочные реакции, обуславливающие сильное окрашивание жидкости и массы в желто-бурый цвет с сообщением ей особого, не совсем приятного запаха.

Кроме того полученные кристаллы, даже при нескольких кристаллизациях из спирта, сохраняют желтоватый оттенок и затем на воздухе до-

вольно быстро изменяются, принимая темножелтый цвет.

Процесс этот зависит от окисления и поглощения кислорода воздуха и сопровождается прибавкой в весе.

Изменившиеся в желтый цвет кристаллы представляют уже новое вещество, некристаллизующееся и выделяющее при нагревании и плавлении воду при сильном вспучивании массы и образующие под конец темную канифоль, выделяющую при плавлении особый тяжелый запах.

Заводским путем абиетиновую кислоту готовят тем же спиртово-солянокислым способом. Полученную при нагревании с соляной кислотой спиртовую жидкость охлаждают, а выделившиеся мелкие кристаллы для очищения промывают на холоду более крепким и чистым спиртом, пока кристаллы не сделаются белыми. После этого их высушивают. Кристаллы получают с содержанием абиетиновой кислоты в 95—96%, затратив большое количество спирта как на растворение, так и на промывку. Способ этот применяется исключительно к канифоли, представляющей собой, как известно, продукт переработки сырой живицы; при этом канифоль требуется для хорошего выхода более или менее лучшего качества.

Вновь выработанный автором способ относится к первоначальному сырому материалу — живице. После многочисленных опытов, дающих более или менее удовлетворительные результаты, пришлось остановиться на следующем.

Живицу, как при переработке на канифоль и скипидар, расплавляют, фильтруют и перегоняют с паром обычным путем. После выгонки из нее почти всего скипидара, перед окончательным довариванием ее перепускают в другой куб¹ с самостоятельным холодильником и одновременно с паром пропускают в куб по трубке, доходящей до дна куба, газообразный хлористый водород. Уже при температуре в 110° действие хлористоводородного газа бывает успешно. По опытам температуру поднимали и до 125° и выше и получали одинаковый результат. Некоторый избыток сконденсировавшейся воды не влиял на ход реакции. Хлористый водород получается тут же из поваренной соли и крепкой серной кислоты в особом свинцовом кубике, нагреваемом глухим паром. При этом с паром отгоняется еще небольшое количество остаточного скипидара, имею-

¹ О составе русской смолы из *Pinus silvestris*, ЖРФХО, 1888 г. и о химическом составе смол (диссертация, Москва, 1889 г.).

² О тождестве абиетиновой кислоты с одним из изомеров сильвиновой кислоты. ЖРФХО, 1897 г.

³ Основная, первоначальная кислота, содержащаяся в живице и канифоли, автором была названа α-сильвиновой, а та, что теперь всеми называется абиетиновой, была описана как β-сильвиновая.

¹ Употребление одного куба повело бы к порче скипидара, так как в кубе всегда остается на стенках смола с соляной кислотой, кроме того в том же кубе пришлось бы отгонять бензин и получать канифоль из абиетинового раствора.

ТЭХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

щего однако запах пиевого. Этот скипидар не может идти в общую массу, а потому составит особый низший сорт для различных употреблений (для лаков, красок и др.).

После того как такой скипидар заметно не будет отгоняться, еще горячую массу перепускают в особый закрытый чан, снабженный лезом на гидравлическом водяном запоре, восходящим холодильником и механической мешалкой. В чане ежечас же постепенно прибавляют до 20—25% бензина при постоянном перемешивании. Бензин даже почти не испаряется и быстро смешивается с массой, которая остается некоторое время жидкой. Затем (иногда вдруг, а чаще при постепенном дальнейшем охлаждении) вся масса превращается в кристаллический, медоподобный продукт, который при этом вновь сам собой нагревается, как это наблюдается при кристаллизации пересыщенных растворов. Пуская в ход мешалки, однородную, полужидкую, кристаллическую массу перепускают в центрифугу¹ непрерывной, направленной в центр струей. Когда масса совершенно побелеет, то ее немного пробеливают холодным бензином², а затем для окончательного выделения бензинового раствора и удаления соляной кислоты пропускают тепловатую воду. На стакане центрифуги получается плотная белая почти совершенно сухая нелипкая масса, на ярком свете сверкающая мелкими кристаллами. Такая масса по определению содержит до 96—97% абиединовой кислоты. Оттек после отстаивания кислой воды переваривают в том же кубе и получают обратно бензин, а в остатке — канифоль обычного качества.

Полученная таким образом кристаллическая белая масса под микроскопом состоит исключительно из типичных кристаллов абиединовой кислоты. Если эти кристаллы растворить в спирте при нагревании и оставить охлаждаться, то осаждаются крупные треугольные кристаллы, обладающие той чрезвычайной особенностью, что они очень прочны (как и первоначальная масса мелких) на воздухе; находясь в течение нескольких месяцев на воздухе, не желтеют, при плавлении не выделяют воды и вообще не показывают каких-либо

¹ Обычную сахарного производства с 900—1000 оборотами в минуту.

² Бензин на холоду мало растворяет абиединовую кислоту.

признаков окисления, тогда как кристаллы, полученные обычным путем, весьма быстро изменяются и при нагревании плавятся, образуя красную пенистую массу, выделяющую воду. Очевидно, что образующийся при действии спирта и соляной кислоты хлористый этил является каким-то катализатором, заставляющим изменяться абиединовую кислоту и способствующим быстрому ее окислению, оставаясь в ней непосредственно или в минимальных количествах в продуктах воздействия соляной кислоты.

Полученная таким способом абиединовая кислота, обладающая свойством не изменяться, при упаковке и хранении, не потребует особой заботы и может, подобно сахарному песку, перевозиться в мешках.

В заключение должен упомянуть, что нечто подобное описанному процессу было предложено Дюпоном и напечатано им в его капитальной труде о живице и канифоли.

Желая опровергнуть мнение, что для изомерного превращения смоляных кислот в абиединовую, требуется вода, он пропускал в канифоль нагретую до 150° струю сухого хлористого водорода и получал абиединовую кислоту. Но, с другой стороны, также известно, что при простом нагревании канифоли до высоких температур канифоль дает значительные количества абиединовой кислоты, что также констатировано автором этой работы³.

Однако очистка такой абиединовой кислоты чрезвычайно затруднительна, и Дюпон нашел нужным взять патент на свой сухой способ получения абиединовой кислоты из канифоли.

По способу, предлагаемому в этой работе, для получения абиединовой кислоты не требуется более ценного заводского продукта — канифоли; эта кислота получается прямо из сырого материала — живицы, причем не требуется сухих хлористого водорода и живицы, так как в присутствии даже значительных количеств воды в кубе процесс идет успешно, лишь бы хлористо-водородный газ барботировал сквозь массу живицы. Кроме того получается огромный выход сразу чистой абиединовой кислоты.

³ Шкателов, О составе белорусской живицы. Записки Белорусской государственной с.-х. академии, т. IV, стр. 121.

Очистка уксусной кислоты на Ашинском заводе

И. Гольдман

Ацетицеллюлозная промышленность как главный потребитель уксусной кислоты

По данным статистики мировое производство уксусной кислоты в 1929 г. достигло 70—80 тыс. т в стопроцентном выражении, из которых одна Германия дала 20 тыс. т (см. «Энциклопедию Ульмана», 2-е изд., т. 4, стр. 642 и далее). Кто является главным потребителем этой уксусной кислоты? Ответ на этот вопрос можно получить следующим довольно сложным расчетом.

Мировое производство искусственного шелка достигло к 1929 г. 404 млн. англ. фунтов, из которых 6% составлял ацетатный шелк. Это значит, что к этому времени производство ацетатного шелка достигло 24,2 млн. англ. фунтов, или 11 млн. кг. Принимая во внимание удельный расход в 1,1 кг ацетицеллюлозы на 1 кг ацетатного шелка, мы получаем, что всего на ацетатный шелк было переработано около 12 тыс. т ацетицеллюлозы. Чтобы оценить размеры мирового производства ацетицеллюлозы, достаточно

полученную цифру в 12 тыс. т помножить на 1,7, так как на ацетатный шелк перерабатывается лишь около 60% общего количества ацетилцеллюлозы (см. «Энциклопедию Ульмана», II изд., I т. Acetylcellulose). Значит всего ацетилцеллюлозы было выработано в 1929 г. около 20 тыс. т.

Если принять как минимум удельный расход на 1 кг ацетилцеллюлозы в 1,5 кг уксусной кислоты в стопроцентном выражении, то окажется, что ацетилцеллюлозная промышленность израсходовала в 1929 г. около 30 тыс. т, что составляет 38—43% общемирового производства уксусной кислоты.

Но здесь необходимо добавить, что ацетилцеллюлозная промышленность переживает бурный рост, и размеры ее производства за последние три года (1929—1932) выросли в 1,5 раза с лишком. Это значит, что и процент потребления уксусной кислоты должен был соответственно вырасти и приблизиться к 60%, вследствие чего мы в лице ацетилцеллюлозной промышленности имеем самого крупного потребителя уксусной кислоты. Естественно, что и самое развитие производства уксусной кислоты начинает все больше и больше зависеть от развития ацетилцеллюлозной промышленности, и оба производства все теснее и теснее смыкаются друг с другом.

Новые методы исследования качества уксусной кислоты

А. Определение воды и гомологов. Применяя ледяную уксусную кислоту в производстве ацетилцеллюлозы, мы требуем, чтобы она содержала как можно меньше воды, т. е. чтобы концентрация ее была как можно ближе к 100%. Хорошая ледянка не должна быть ниже 99%. Таким образом содержащуюся в ледянке воду мы рассматриваем как вредную примесь, которую нельзя компенсировать простым количественным перерасчетом.

В нашей работе с ледянкой мы заинтересованы в точном определении ее концентрации. Обычные методы титрования дают удовлетворительные результаты лишь при условии очень тщательной работы.

Прямое титрование щелочью дает ненадежные результаты из-за летучести уксусной кислоты и трудности точно уловить конец титрования. Поэтому следует поступать так:

«Известное количество кислоты вводят в избыток нормальной щелочи в склянку с притертой пробкой, хорошо взбалтывают, дают жидкости постоять 15 минут и затем определяют избыток щелочи обратным титрованием нормальным раствором уксусной кислоты. Необходимо соблюдать обычные меры предосторожности, т. е. все растворы и дистиллированная вода должны быть совершенно свободны от углекислоты, и применяемая стеклянная посуда должна быть стойка к действию щелочи» (см. «Rayon Record», 1930 г., стр. 1089 и далее).

В производственных условиях удобнее пользоваться криоскопическим методом. Концентрацию ледянки легко определить по ее точке замерзания. Точность этого метода очень велика, и результаты более надежны, чем при титровании. Подробности, касающиеся этого метода, и полная таблица точек замерзания уксусной кислоты

различных концентраций приведены в журнале «Analyst» 51 т., 283 стр., 1926 г.

Ниже мы приводим таблицу точек замерзания и концентраций для химически чистой уксусной кислоты.

Таблица 1

Точки замерзания для уксусной кислоты (96—100%)

Точка замерзания в °	Концентрация в %	Точка замерзания в °	Концентрация в %
+ 10,0	95,9	13,2	98,0
+ 10,2	96,0	13,5	98,2
10,5	96,2	13,9	98,4
10,8	96,4	14,2	98,6
11,2	96,6	14,5	98,8
11,5	96,8	14,8	99,0
11,8	97,0	15,1	99,2
12,1	97,2	15,5	99,4
12,4	97,4	15,8	99,6
12,7	97,6	16,3	99,8
13,0	97,8	16,7	100,0

Из табл. 1 видно, что разница в концентрации на 1% дает разницу в точке замерзания на 1,5°. И наоборот, разница в точке замерзания на 1° соответствует разнице в концентрации на 0,6%. В нижеприведенной диаграмме (рис. 1) на оси абсцисс отложено содержание воды в процентах, а на оси ординат — температуры замерзания соответствующей кислоты.

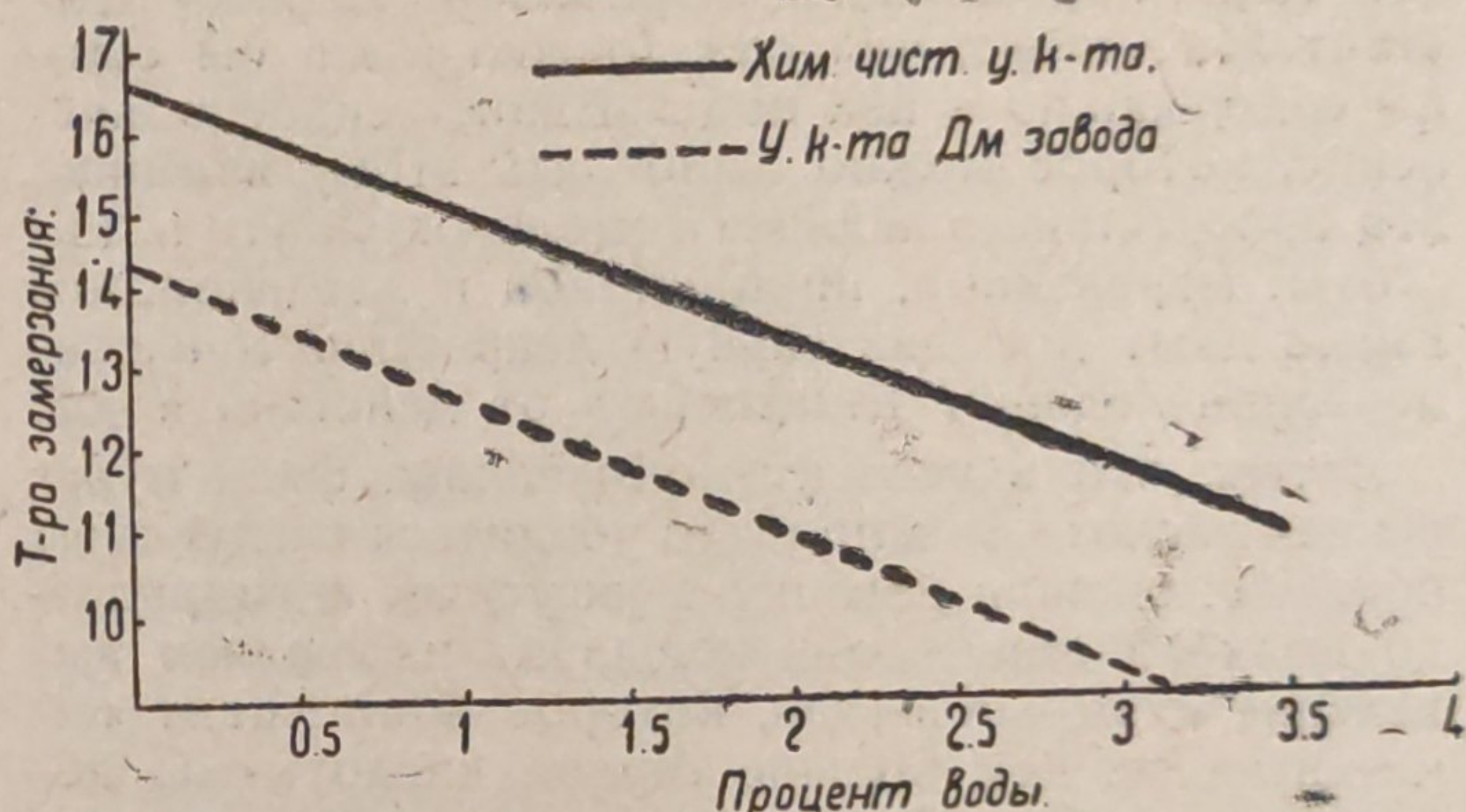
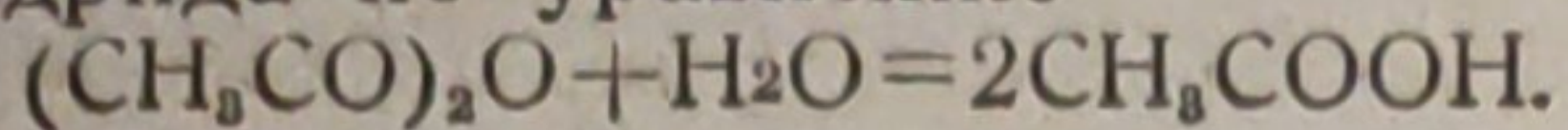


Рис. 1. Содержание воды в уксусной кислоте и точки замерзания

Из диаграммы видно, что температура замерзания уксусной кислоты есть линейная функция от количества содержащейся в ней воды для концентраций 96—100%. На этой диаграмме сплошная линия показывает поведение химически чистой уксусной кислоты по мере ее разбавления водой. Для сравнения мы привели на той же диаграмме характеристику кислоты, выработанной на Дмитриевском заводе в Кинешме (пунктирная линия). Объяснение разницы между обеими кислотами будет приведено ниже.

Когда мы на ацетатной станции пытались перейти на криоскопический метод определения концентрации ледяной уксусной кислоты, полученной из Кинешмы, то оказалось, что пользоваться вышеприведенной таблицей было нельзя, так как результаты получались на 1,5—2% ниже концентрации, полученной в результате тщательного титрования. Вопрос был для нас настолько важным, что нам пришлось предпринять специальное исследование причин этого расхождения между обоими методами.

Мы разработали новый метод прямого определения концентрации воды в ледяной уксусной кислоте (сообщение об этом методе подготавливается к печати), сущность которого сводится к определению теплового эффекта, происходящего от взаимодействия между водой в уксусной кислоте и приливаемым уксусным ангидридом. При этом происходит гидролиз уксусного ангидрида по уравнению



Эта реакция сопровождается выделением громадного количества тепла. Мы берем заведомый избыток уксусного ангидрида, так чтобы вся вода полностью вступила в реакцию и чтобы в системе остался избыток уксусного ангидрида. Обычно поступают так: 50 мл (см³) исследуемой ледяной уксусной кислоты смешивают с 25 мл концентрированного уксусного ангидрида (90%). Удобнее всего это делать в сосуде Дьюара, но можно это делать и в толстостенной стеклянной банке. После смешивания измеряют температуру массы и вводят 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Реакция между ангидридом и водой заканчивается через 1—2 мин., о чем судят по достижению максимальной температуры. Вычисляют температурную разность и делят ее на 9; полученное число показывает, сколько процентов воды содержалось во взятой ледянке.

С помощью этого метода мы могли убедиться, что точка замерзания дмитриевской ледянки действительно ниже, чем она должна была бы быть по содержанию в ней воды. Единственное объяснение, которое можно было дать этому явлению, это присутствие в ледянке гомологов уксусной кислоты: муравьиной, пропионовой и масляной, которые дают дополнительную депрессию точки замерзания ледянки независимо от действия воды.

В том, что в исследуемой ледянке была муравьиная кислота, можно было убедиться следующим образом: смешав ледянку с уксусным ангидридом до полного связывания воды, мы наблюдаем выделение пузырьков газа, которое происходит тем интенсивнее, чем больше серной кислоты мы добавили к смеси. Это выделялась окись углерода в результате распада муравьиной кислоты под влиянием действия серной кислоты в безводной среде. Реакция эта описана впервые Остом и Клейном (см. «Chem. Ztg.», 1908 г., стр. 815), а затем и Готтепротом (см. «Chem. Ztg.», 1914 г., стр. 588).

Кроме муравьиной кислоты в ледянке Дмитриевского завода содержались еще и другие гомологи уксусной кислоты, в чем легко было убедиться, так как после полного разрушения всей муравьиной кислоты точка замерзания еще не вполне точно соответствовала процентному содержанию воды в ледянке.

Когда мы укрепляли ледянку, добавляя к ней уксусного ангидрида, мы никогда не могли получить кислоту с точкой замерзания выше 15°. Это видно из табл. 2.

В табл. 2 приведены 9 определений точки замерзания дмитриевской кислоты, предварительно очищенной от муравьиной кислоты. К 100 мл ледянки добавлялось каждый раз по 1 мл уксусного ангидрида, давали массе прореагировать, после чего определяли точку замерзания укреплен-

Таблица 2
Точки замерзания укрепленной кислоты Дмитриевского завода (предварительно очищенной от муравьиной кислоты)

№ определений	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Точка замерзания . . .	13,8	14,0	14,3	14,5	14,7	15,0	15,15	14,9	14,7
Разность . . .	—	+0,2	+0,3	+0,2	+0,3	+0,3	+0,15	-0,25	-0,2

ной кислоты. Когда достигалось безводное состояние, мы могли установить максимальную точку замерзания в 15,2°. Дальнейшее прибавление ангидрида приводило к понижению точки замерзания, так как ангидрид уже больше не реагировал с водой, а оставался в растворе, давая соответствующую депрессию точки замерзания.

Если для такого опыта взять кислоту с примесью муравьиной кислоты, то картина получается неопределенная, так как ангидрид будет реагировать с муравьиной кислотой, как это видно из табл. 3.

Таблица 3

Точки замерзания ледянки Дмитриевского завода, не очищенной от муравьиной кислоты

№ определений	1	2	3	4	5	6	7
Точки замерзания . . .	10,6	11,1	11,6	12,1	12,6	13,0	13,4
Разность . . .	—	+0,5	+0,5	+0,5	+0,5	+0,4	+0,4

(Продолжение)

№ определений	8	9	10	11	12	13	14
Точки замерзания . . .	13,7	13,6	13,4	13,2	12,7	12,2	11,7
Разность . . .	+0,3	-0,1	-0,2	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5

В этой серии определений мы каждый раз прибавляли по 2 мл ангидрида, а не по 1 мл, как в предыдущей серии. Поэтому мы получили вдвое большую разность (0,5 вместо 0,25). Но в общем ходе изменения точек замерзания мы видим на протяжении 6 определений (6—11) отклонение от нормальной разности. Эти отклонения не могут быть иначе объяснены, кроме как влиянием муравьиной кислоты.

Очень легко подсчитать, что ледянка, исследованная во 2-й серии, должна была бы иметь в безводном состоянии точку замерзания 14,25, т. е. на 1° ниже, чем ледянка, очищенная от муравьиной кислоты в 1-й серии.

Б. Определение осмолющихся примесей. Обычно для проверки осмолемости уксусной кислоты производят испытание перманганатом. По существующему ОСТ 717 (чистая уксусная кислота) поступают так: «В 25 мл дистиллированной воды растворяют 1 мл испытуемой кислоты, прибавляют 2 мл химически чистой серной кислоты уд. вес 1,84 и 1 мл 0,1 нормального раствора мар-

ганцевокислого калия. Получающееся окрашивание не должно исчезать в течение 5 мин.»

Однако это испытание на практике не оправдывается, так как ледянка, полученная нами от Ашинского з-да, несмотря на то, что она по перманганату выдерживала требования ОСТ, тем не менее оказалась совершенно непригодной для ацетилирования. Оказалось, что осмоляемость Ашинской ледянки настолько велика, что ацетилцеллюлоза, полученная с этой кислотой, принимает совершенно черный цвет, вместо того чтобы оставаться бесцветной.

Проба анилином на присутствие фурфурола показала кроваво-красное окрашивание. Значит фурфурола в этой ледянке очень много. Но в некоторых партиях дмитриевской кислоты мы также обнаружили присутствие фурфурола, правда в незначительных количествах. Тем не менее с этой кислотой мы получили удовлетворительные результаты. Поэтому мы разработали специальный метод для проверки осмоляемости уксусной кислоты. Для этого берут в пробирке 1 мл испытуемой уксусной кислоты, приливают к ней 1 мл концентрированной серной (химически чистой) кислоты, хорошо взбалтывают и смотрят, изменяется ли цвет кислоты. Если кислота остается прозрачной без изменения цвета, то это — признак полного отсутствия осмоляющихся примесей в кислоте. Если же кислота остается прозрачной, но принимает розовый цвет, то в ней содержится небольшое количество осмоляющихся примесей, которые еще не мешают применить кислоту для ацетилирования. Если же кислота становится постепенно непрозрачной и цвет ее переходит через красный в темнофиолетовый и даже черный, то кислота совершенно непригодна, ибо она содержит много осмоляющихся примесей.

Для большей уверенности кислоту следует оставить на ночь или же подогреть на огне; тогда описанные явления наступают в очень резкой форме.

Проба на перманганат может быть использована лишь для оценки количества муравьиной кислоты, имеющейся в виде примеси в уксусной кислоте, но для определения осмоляемости уксусной кислоты она совершенно непригодна и должна быть обязательно заменена новой методикой с серной кислотой¹.

Суммируя все сказанное о методике исследования уксусной кислоты, мы можем сделать следующие выводы:

1. Термохимический метод с уксусным ангидридом является самым удобным и самым надежным методом для определения концентрации воды в ледянке. Присутствие гомологов, за исключением муравьиной кислоты, не мешает определению. В присутствии муравьиной кислоты результаты получаются преувеличенными.

2. Проба с концентрированной серной кислотой является прекрасным методом для открытия в ледянке осмоляющихся примесей¹.

3. Проба с анилином чересчур чувствительна, а с перманганатом слишком груба.

¹ Метод проверки осмоляемости при помощи серной кислоты применяется при испытании метилового спирта. См. ОСТ 999. Ред.

3. Очистка уксусной кислоты. Ашинский лесохимический завод вырабатывает кислоту непосредственно из жижки путем экстракции по методу Брюстера. Этот способ вошел лишь недавно в мировую производственную практику, а у нас он впервые был реализован в крупном масштабе на Ашинском заводе.

Концентрация уксусной кислоты в жижке до экстракции приблизительно равна 8%. После экстракции и отгонки от экстракта серного эфира получается так называемая черная кислота с концентрацией около 60%. Очистка черной кислоты сводится к тому, что ее подвергают дробной перегонке, в результате которой получают слабую головную фракцию (концентрация около 10%) и фракцию крепкой уксусной кислоты, концентрация которой постепенно поднимается с 70% до 100%, а затем опять падает с 100% до 90%. В кубе же остается довольно значительное количество смолы с примесью уксусной кислоты. Эта смола перекачивается из ректификационного куба в специальные аппараты для извлечения из нее оставшейся кислоты. Наиболее ценной является крепкая уксусная кислота, концентрация которой колеблется в пределах от 85 до 90%. Для окончательной очистки крепкую уксусную кислоту перегоняют с 1—2% перманганата калия в эссенционном кубе с серебряным шлемом и холодильником; последнее гарантирует отсутствие медных солей в уксусной кислоте. Готовая «чистая» кислота выпускается в виде 80%.

Для получения ледяной уксусной кислоты обычно собирают самые концентрированные погонь крепкой уксусной кислоты в отдельный сборник и, накопив их в достаточном количестве, перегоняют в эссенционном кубе с перманганатом через серебряный конденсатор. Так как обычно полученная таким образом ледянка не удовлетворяет ОСТ 717, то ее вторично перегоняют в эссенционном кубе с новым вводом перманганата. Так получали на Ашинском заводе «чистую» ледянку.

Однако качество этой «чистой» ледянки оказалось очень низким и, несмотря на то, что она почти полностью удовлетворяла требованиям ОСТ 717, ее невозможно было применять ни для специальных технических целей, ни для пищи, ни для медицинских целей. Главный ее недостаток — это очень сильная осмоляемость и резкий неприятный запах. При смешивании с водой обычно получалась опалесценция. При ацетилировании целлюлозы получалась черная масса наподобие дегтя. С анилином кислота давала кроваво-красное окрашивание, а с серной кислотой — непрозрачную черную жидкость.

Ничего подобного мы не наблюдали при испытании кислоты Дмитриевского завода. Последняя не давала никакого окрашивания с серной кислотой, не давала опалесценции при смешении с водой, не имела неприятного запаха и давала с анилином лишь слабое розовое окрашивание.

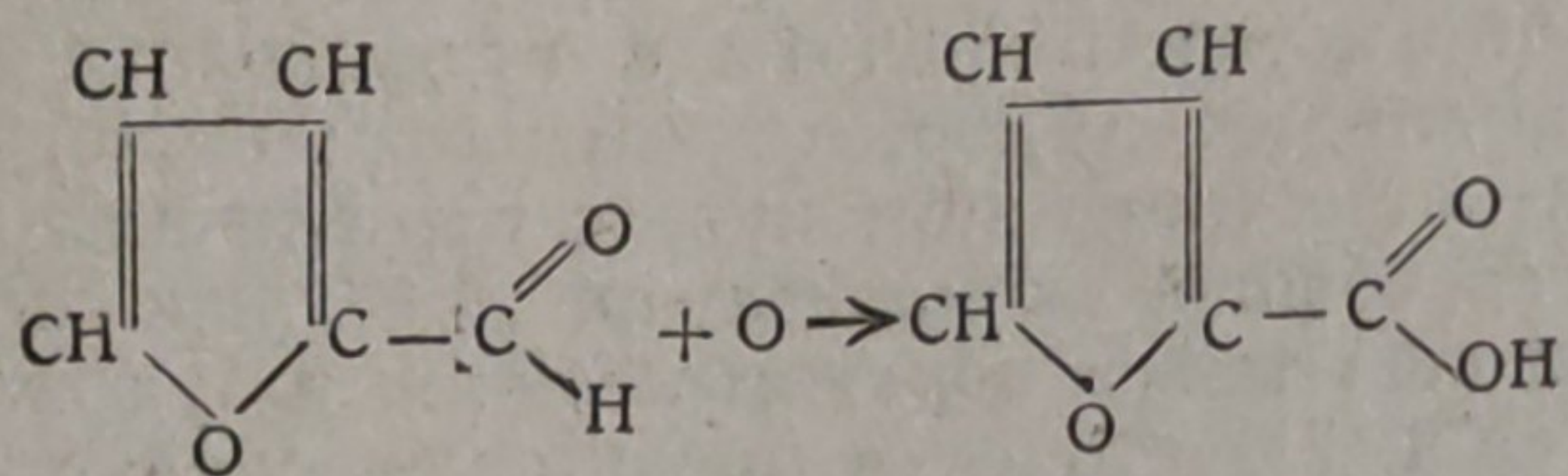
Мы поставили себе следующий вопрос: какова природа тех примесей, которые загрязняют кислоту Ашинского завода? Очевидно, что только после разрешения этого вопроса можно было вынести окончательное суждение о пригодности или непригодности

метода Брюстера для получения химически чистой уксусной кислоты.

Могут ли гомологи уксусной кислоты быть теми примесями, которые портят качество кислоты Ашинского завода? На этот вопрос мы отвечаем отрицательно. Порошковый метод, применяемый на Дмитриевском заводе, отнюдь не гарантирует меньшее количество гомологов в уксусной кислоте, чем это имеет место в экстрактной кислоте Ашинского завода. Дело в том, что при нейтрализации жижки мы связываем не только уксусную кислоту, но также и муравьиную, пропионовую и масляную, так что при разложении порошка серной кислотой мы получаем вновь смесь уксусной со всеми гомологами. Из того, что кислота Дмитриевского завода не ведет себя подобно кислоте Аши, можно заключить, что причина плохого качества последней не в присутствии гомологов. Тем более, что осмоляемость безусловно нельзя отнести за счет гомологов.

Присутствие в кислоте Аши большого количества фурфурола, открываемого с помощью анилина, является самым главным отличительным признаком этой кислоты. Это совершенно естественно, если вспомнить, что в жижке мы имеем около 1% фурфурола. Порошковый метод очень просто разрешает вопрос об отделении фурфурола от уксусной кислоты. Иначе обстоит дело при экстрактом методе, когда почти весь фурфурол экстрагируется вместе с уксусной кислотой.

Чтобы избавиться от фурфурола, проще всего его окислить в пироглизовую кислоту.



Как альдегид, фурфурол очень легко окисляется. Полученная пироглизовая кислота также легко окисляется. Отщеплением CO_2 она дает фуран, кипящий при 32° и имеющий запах хлороформа.

Кроме фурфурола в экстрактной кислоте несомненно имеются еще и другие осмоляющиеся примеси. Исследовать их природу — слишком сложная задача, и мы ограничились решением следующего вопроса: можно ли окислением разрушить все осмоляющиеся примеси и при следующей дробной перегонке очистить уксусную кислоту от продуктов окисления?

Для этого мы сначала определили окисляемость крепкой уксусной кислоты, полученной после первой ректификации. Она оказалась равной 0,9%, считая по весу перманганата. Тогда мы взяли избыток перманганата (1,5% по весу уксусной кислоты), медленно разогрели в колбе кислоту, полчаса кипятили ее с обратным холодильником, после чего подвергли ее дробной перегонке.

Перегнанная уксусная кислота не показала присутствия осмоляющихся примесей (не дала реакции с серной кислотой). Неприятный запах все же не исчез. Этот опыт показал, что путем правильно проведенного окисления можно разрушить все осмоляющиеся

примеси в уксусной кислоте, которая после этого вся перегоняется так, что ни в головной, ни в хвостовой фракции не получается осмоляющихся загрязнений.

Второй опыт мы провели с недостатками перманганата (0,5% против требуемых 0,9%). При перегонке мы получили среднюю фракцию, чистую от осмоляющихся примесей, головная же и хвостовая фракции показали окрашивание при добавке серной кислоты. В этом опыте окисление прошло очень скоро, что легко было заметить при осветлении уксусной кислоты в стеклянной колбе.

Этот опыт позволяет предположить, что при неполном окислении осмоляющихся примесей часть последних осмоляется и становится менее летучей, благодаря чему средняя фракция получается свободной от осмоляющихся примесей. Только в конце перегонки, когда под влиянием перегрева осмолившаяся масса начинает диссоциировать, опять получается загрязненный дистиллят.

Таким образом мы различаем две формы смол в уксусной кислоте: смолу в собственном смысле слова и смолообразующие вещества «смологены». Первая не перегоняется, но при перегреве способна диссоциировать, выделяя смологены. Последние легко перегоняются, а при действии катализаторов (серная кислота, бисульфаты и др.) образуют смолу, причем умеренно высокая температура ускоряет процесс осмоления.

Эта гипотеза оказалась весьма полезной и существенно помогла нам при разрешении вопроса об очистке уксусной кислоты.

Первый вывод, который мы сделали из этой гипотезы, был следующий:

1. Невозможно хорошо очистить уксусную кислоту, исходя непосредственно от черной кислоты, так как в последней слишком много смологенов. Очевидно, что не имеет смысла окислять очень сильно загрязненную черную уксусную кислоту, но было бы очень полезно ввести в черную кислоту какой-либо катализатор, который ускорил бы процесс осмоления. Последний протекает также и без помощи катализаторов во время отгонки головной фракции, но для этого требуется весьма длительный срок.

Осмоление происходит не только внутри куба для перегонки, но также и в ректификационной колонке, в конденсаторе и по всей линии, по которой собирают первый ректификат. Периодическая очистка куба от смолы имеет несомненно большое значение для обеспечения правильного хода очистки кислоты во время ректификации. Но остающиеся загрязнения внутри колонки и в трубопроводе, соединяющем колонку со сборником для ректификата, могут также служить источником загрязнения ректификата. Между тем их невозможно периодически очищать.

На основании первого вывода мы пришли к следующему заключению:

2. Для улучшения процесса очистки уксусной кислоты необхо-

димо прибегнуть к повторной ректификации. Очевидно, что первый ректификат, окисляемость которого равна приблизительно 1%, может быть подвергнут перед повторной ректификацией окислению перманганатом. При этом можно брать не все 100% потребного перманганата, а лишь 50% его. Окисление идет очень быстро, и получающийся уксуснокислый марганец очевидно способствует ускорению процесса осмоления оставшихся неокисленных смологенов. В результате мы при ректификации будем иметь первую фракцию, более или менее сильно загрязненную смологенами, муравьиной кислотой и теми примесями, которые сообщают кислоте неприятный запах. Эта же первая фракция будет наименее концентрированной с содержанием уксусной кислоты около 80%.

Следующая, вторая фракция будет уже вполне очищенной от всех вышперечисленных примесей, как-то: от смологенов, от муравьиной кислоты, от воды и от примесей, сообщающих кислоте неприятный запах. Это будет высококачественная ледянка.

Только в самом конце повторной ректификации может вновь появиться загрязненная фракция, по причинам совершенно очевидным.

Базируясь на этих выводах, мы решили проверить в заводских условиях, может ли повторная ректификация уксусной кислоты действительно дать высококачественную ледянку и каковы будут выхода головной, средней и хвостовой фракций.

Опыт был поставлен следующим образом. В предварительно очищенный ректификационный куб была загружена крепкая уксусная кислота (первый ректификат) в количестве 17 т. Концентрация кислоты была 92%. После загрузки в куб был введен перманганат в количестве 0,5% от взятой кислоты, т. е. 85 кг.

Первый период ректификации длился 24 часа; флегму давали 1:8. Всего собрали в головной фракции 4 т кислоты, из них только перая тонна была загрязнена осмоляющимися примесями, остальные 3 т, хотя и были чисты, но концентрация их была недостаточна, а именно около 90%.

Второй период ректификации длился также около 24 час., флегму давали 1:4 и 1:3. Отогнана была главная фракция в количестве 12,8 т совершенно чистой ледянки. Контроль качества ректификата производили каждые полчаса, причем испытывали кислоту на действие концентрированной серной кислоты, на анилин и на точку замерзания. Точка замерзания очень быстро поднялась до 16,3°, долго держалась на этой цифре и только к концу снизилась до 15—14°. Очевидно в конце пошли гомологи. Когда ректификат начал давать реакцию с серной кислотой, ректификация была прекращена.

Полученная ледянка не содержала окисляющихся примесей и хорошо выдерживала пробу на перманганат. 5 см³ кислоты, разведенной в 15 см³ воды, смешивали с 5 см³ 1/20%-ного раствора перманганата (1:1000). Через 10 мин. характер окрашивания оставался без изменения т. е. фиолетовый оттенок не переходил в малиновый цвет.

Полученные результаты блестяще опровергли ложный взгляд некоторых лесохимиков на природу экстрактной кислоты. На основании этого опыта мы имеем полное право утверждать, что и из экстрактной кислоты можно получить хорошо очищенную, самую идеальную, химически-чистую, стопроцентную уксусную кислоту, без содержания малейших следов каких бы то ни было примесей.

Повторная ректификация дает целый ряд преимуществ перед однократной ректификацией. Эти преимущества сводятся к следующим 6 пунктам:

1. Легко соблюдать чистоту ректификационной колонны и всего трубопровода до сборника.
2. Можно вести ректификацию с предварительным окислением примесей в сырце.
3. Приходится значительно реже очищать ректификационный куб от скопляющихся смол.
4. С головной фракцией легко отгоняются примеси, сообщающие кислоте неприятный запах, а также и муравьиная кислота.
5. Увеличивается выход ледянки, вполне очищенной и с максимальной концентрацией уксусной кислоты.
6. Можно обходиться без эссенционных кубов при условии замены медных трубопроводов для дистиллята серебряными.

Пример работы периодически действующих колонн Дмитриевского завода, где с одной ректификации получается сравнительно чистая кислота, в данном случае не является показательным, так как, во-первых, период ректификации на Ашинском заводе в несколько раз короче, чем на Дмитриевском, и следовательно смологены не успевают осмоляться и, во-вторых, качество «черной» кислоты по содержанию смолистых примесей несравненно ниже, чем сырец Дмитриевского завода, и следовательно даже при одном и том же периоде ректификации получится кислота худшего качества.

Поэтому необходимо Ашинскому заводу рекомендовать переход к повторной ректификации, которая, как показала теория и практика, безусловно гарантирует выпуск высококачественной кислоты.

Как реализовать перевод Ашинского завода на повторную ректификацию? Какие трудности встретятся при этом и как их обойти? Эти вопросы составят предмет следующей статьи.

От редакции. Затрагиваемый автором вопрос об очистке уксусной кислоты является актуальным для промышленности сухой перегонки древесины, в особенности в связи с очисткой сырья, получаемого по новому методу экстракции уксусной кислоты из жижки. Поэтому вопрос этот подлежит всестороннему изучению. Работу т. Гольдмана нужно рассматривать как один из многих вариантов возможных в данном случае методов очистки кислоты, не считая вопрос решенным. В самом предложении т. Гольдмана об очистке уксусной кислоты путем повторной ректификации нет ничего нового и метод давно применяется в практике лесохимических производств, но пока не испробованы другие методы, нельзя считать вопрос окончательно решенным в пользу повторной ректификации. Многие положения автора—об образовании смологенов, о влиянии недостаточного количества марганца на превращение летучих примесей в нелетучие, а также о новом методе определения количества воды—являются вопросами сырыми, подлежащими дальнейшей проработке. Редакция ждет отклика на статью т. Гольдмана со стороны работников Ашинского и Дмитриевского заводов.

Стеарат древесины

(Из работ Ленинградского лесохимического института)

Н. Я. Солечник

Получение эфиров древесины производилось уже неоднократно различными исследователями и имело двоякую цель: либо изучение взаимной связи между собой отдельных составных частей древесины, либо получение новых, технически ценных продуктов, пригодных для изготовления пластических масс. Наиболее подробно было изучено метилирование¹ и ацетилирование² древесины.

Метилирование древесины, произведенное Урбаном с целью установления наличия химической связи между целлюлозой и лигнином, показало, что в древесном комплексе составные части древесины ведут себя иначе, чем в изолированном виде. В то время как метилцеллюлоза и метилпентозаны растворимы в хлороформе, а метиллигнин нерастворим, при метилировании цельной древесины получался продукт реакции, который давал в растворе хлороформа и лигниновую и целлюлозную части. Отсюда совершенно ясно, что этерификацию древесины следует изучать не только на отдельных ее компонентах, но (и главным образом) на цельной древесине.

В позднейшей работе Сюида³ указывается, что для полного растворения в ацетилирующей смеси требуется предварительное дегуммирование древесины⁴, т. е. удаление из нее пентозан.

Вряд ли можно считать, что присутствие пентозан создает при ацетилировании затруднения чисто механического порядка. В дегуммированной древесине процент ацетила был равен после ацетилирования 37—40, в зависимости от условий ацетилирования, а в недегуммированной 35—37, в то время как первый продукт на $\frac{2}{3}$ растворялся в хлороформе (при работе в смесителе Пфлейдера на 90—92%), а второй продукт вовсе не растворялся. Так как изолированные пентозаны сами дают нацело растворимые в хлороформе диацетаты, то можно думать, что плохая растворимость ацетатов древесины, полученных без предварительного дегуммирования, зависит от наличия химической связи между пентозанами и целлюлозой. Эта связь обуславливает наличие соединения с очень большим коэффициентом полимеризации, чем и объясняется его плохая растворимость, так как известно, что чистый, мало деполимеризованный триацетат клетчатки также почти ни в чем не растворим.

По этой причине вряд ли можно ожидать получения из цельной древесины вполне однородных, растворимых в доступных технике растворителях ацетатов (хлороформ непригоден к технике из-за сильного физиологического воздействия, для растворения в ацетоне и метилацетате

требуются деполимеризованные вторичные, т. е. частично омыленные ацетаты). Это тем более вероятно, что ацетат ксилана даже после сильного омыления нерастворим в ацетоне¹.

В настоящей работе мы поставили себе задачей получение эфира древесного комплекса стеариновой кислоты, имея в виду высокие гидрофобные свойства ее соединений².

Кроме выяснения условий получения стеаратов древесины и изучения их свойств, что в силу новизны этого вопроса само по себе представляет интерес для техники, в процессе работы изучались стеараты отдельных составных частей древесины: целлюлозы, лигнина и пентозан.

Ввиду сравнительной экспериментальной сложности проведения этерификации с хлорангидридом стеариновой кислоты, предварительно ряд вопросов, о которых будет сказано ниже, выяснялся на ацетатах ксилана и ацетатах целлюлозы Кросса.

Экспериментальная часть

Ацетилирование целлюлозы Кросса. Первым вопросом, подлежащим выяснению, было сравнительное изучение растворимости ацетата ксилана, ацетата чистой клетчатки и ацетата целлюлозы Кросса, состоящей из клетчатки и пентозан. Отношение к органическим растворителям ацетатов чистой целлюлозы, многократно изученное³, резюмируется следующим образом. Получаемые в обычных условиях триацетаты клетчатки (первичные ацетаты) с содержанием 62,5% связанной уксусной кислоты и ниже растворимы в хлороформе или в смеси хлороформа со спиртом (90:10); для достижения растворимости в ацетоне и метилацетате требуется частичное омыление триацетата до содержания CH_3COOH от 54 до 58%, что одновременно сопровождается деполимеризацией ацетатов. Возможно достижение указанной растворимости и за счет одной только деполимеризации⁴.

При ацетилировании ксилана мною был получен диацетат⁵, растворимый в той же смеси хлороформа со спиртом, что указано выше для триацетата клетчатки. Омыление диацетата ксилана до содержания CH_3COOH — 44% (диацетат содержал 55,5% CH_3COOH) не давало возможности получить ацетат ксилана, растворимый в ацетоне, однако растворимость в хлороформе у полученного вещества сохранялась.

Для ацетилирования была приготовлена целлюлоза Кросса путем шестикратного хлорирования

¹ См. ниже об омылении ацетата ксилана.

² О свойствах стеарата клетчатки см. Н. Я. Солечник и Н. Н. Мотовилова, Поверхностная этерификация бумаги, „Бум. промышл.“ № 10, 1933 г.

³ Н. Я. Солечник, Получение ацетилцеллюлозы для электроизоляционных лаков, „Журнал прикл. химии“ № 1 за 1933 г.

Там же, см. библиографию по ацетилцеллюлозе.

⁴ Pringsheim und Schapiro, — Cellulosechemie, 9, 80 (1928).

⁵ Работа печатается в журн. „Лесохим. промышл.“.

¹ См. „Cellulosechemie“, 7, 73 (1926).

² W. Fuchs, 61, 978 (1928); O. Horn. Ber., 61, 2542 (1928).

³ H. Suida und Fisch, Über Azetylholz, über die Bindung der Inkrusten und über einen neuen Weg zur Trennung der Holzbestandteile Ber., 61, 948 (1928) и „Monatshefte für Chemie“, стр. 687 (1929).

⁴ Дегуммирование по способу A. Friedrich'a и I. Diwald'a 4-кратн. обр. в течен. 48 час. при перемешивании 20-кратн. колич. 5%-ного NaOH.

осиновых опилок для полного удаления лигнина. После каждого хлорирования опилки промывались 3%-ным горячим раствором едкого натра.

Полученная целлюлоза Кросса содержала 17% пентозан и подверглась ацетилованию в условиях, указанных в табл. 1.

Таблица 1

№ опы- тов по пор.	Количество целлюлозы Кросса в г	Количество CH_3COOH в г	Количество H_2SO_4 в г	Кол. уксусного ангидрида в г	Условия предвар. обработки	Условия ацетилирования	Количество омыляющей смеси в г	Состав омыляющей смеси	Условия омыления	Результаты ацетилирования	% уксусн. кислоты в ацетате	Выход ацетата в %	Растворимость в ацетоне
1	5	20	0,37	14	1/2 часа при 15°C	3 часа при 28—30°C	5,5	0,37 г H_2SO_4 и 5,1 г 55%-ной CH_3COOH	+2 часа при 12°C	После ацетилирования остались прозрачные сильно набухшие волокна	54,20	114	Неполная
2	5	20	0,37	14	1 3/4 часа при 16—18°C	9 час. при 28—29°C и 42 час. при 14°C	5,5	То же	42 часа при 14°C	То же	53,95	Неопределен	То же
3	5	20	0,37	18	1 час при 16°C	9 час. при 30°C и 48 час. при 14°C	Омылению не подвергался			То же	Не определен	То же	Не определен

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что в условиях обычного ацетилирования (был поставлен контрольный опыт с линтером) из целлюлозы Кросса нельзя получить полностью растворимого в ацетоне вторичного ацетата. Кроме того при ацетилировании первичный ацетат, несмотря на энергичное перемешивание, полностью не растворялся в ацетилирующей смеси, но в конце даже весьма энергичного ацетилирования (9 час. при 30°C и 48 час. при 14°C) в ацетилирующей смеси оставались сильно набухшие, прозрачные волокна. Сироп получался светлый, розоватого цвета, очень густой. Содержание связанной уксусной кислоты в 1-ом и 2-ом ацетатах равно 54%, и получается повидимому как средняя величина за счет присутствия различных ацетатов с более высоким и более низким содержанием уксусной кислоты. Это обстоятельство и заставляет высказать изложенное в вводной части этой статьи предположение о наличии химического соединения в целлюлозе Кросса (и разумеется в древесине) между ксиланом и целлюлозой с высоким коэффициентом полимеризации, что затрудняет растворимость ацетилированной целлюлозы Кросса в ацетилирующей смеси. Косвенно это подтверждается почти полной бесцветностью сиропа после ацетилирования (обычный сироп золотисто-желтого цвета) и его высокой вязкостью.

Растворимость в ацетоне кроме того не могла бы быть достигнута также из-за нерастворимости в нем как первичного, так и омыленного ацетата ксилана.

Получение стеаратов компонентов древесины. Стеарат ксилана, полученный и описанный мною в статье об эфирах ксилана¹, получается действием на сухой ксилан (1 весовая часть) 11 частями хлорангидрида стеариновой кислоты в присутствии 10 частей хинолина при нагревании в течение 15 мин. при 145°C. Продукт растворим в чистом бензоле и представляет собой коричневый порошок, плавящийся при +48°C.

При получении в указанных условиях имеет состав $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{OH})(\text{OC}_{17}\text{H}_{35}\text{CO})_3$ (80,22% стеариновой кислоты).

Стеарат целлюлозы, также детально изученный мною в предыдущем году², получается действием хлорангидрида стеариновой кислоты на сухую клетчатку в присутствии пиридина при температуре 100—115°C² и в присутствии хинолина при температуре 145°C³. В первом случае в качестве разбавителя применяется бензол, а во втором ксилол.

Стеарат целлюлозы представляет собой аморфную коричневую массу, растворимую на 35—40% в бензоле. Стеарат целлюлозы очень мало гигроскопичен, даже при весьма небольших степенях этерификации. При замещении в клетчатке всего половины одного гидроксильного радикала стеариновой кислоты ее гигроскопичность составляет всего 2%.

Для получения стеарата из целлюлозы Кросса были взяты следующие условия: целлюлозы Кросса 1 весовая часть, пиридина 20 весовых частей, хлорангидрида стеариновой кислоты 20 частей, ксилола 50 частей.

Смесь была прогрета при 115—117°C в течение 8 час. на масляной бане. Выход стеарата целлюлозы после реакции составлял около 600%. Растворимость в бензоле — 37,16%, содержание $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ —82,46% (в среднем из 2 опытов + 0,03%). Кроме бензола продукт растворялся (частично) в пиридине, бензине и ксилоле.

Свойства стеарата целлюлозы Кросса таким образом существенно не отличаются от стеарата чистой клетчатки, как это имело место в ацетатах.

Аналогичная же рецептура была применена и для этерификации лигнина. Самый лигнин был получен мною из экстрагированных в течение 8 час.

¹ Поверхностная этерификация бумаги (см. журн. „Бум. промышл.“ № 10 за 1933 г.)

² Способ Grün und Wittka: „Z. f. angew. Chemie“, 34, 645.

³ Способ Pringsheim, Lorand и Wardir. Die höheren Fettsäureester der Cellulose, „Cellulosechemie“, XIII, 7, 126 (1932).

¹ Получение ацетата и стеарата ксилана (печатается в „Лесохимической промышленности“).

спирто-бензольной смесью (1 : 1) еловых опилок. Лигнин выделялся по методу Кенига. Условия получения стеаратов лигнина приведены в ниже-следующей табл. 2.

Таблица 2

№ опыта по пор.	Количество реактивов на 1 г лигнина	Условия проведения реакции	Условия очистки стеарата лигнина	Выход в %	Содержание связанной стеариновой кислоты	Растворимость в орган. растворит.	Примечание
1	10 г пиридина, 20 г хлорангидрида стеариновой кислоты, 40 см ³ ксилола	4 часа при 135°Ц	Экстракция в аппарате Сокслета спиртом в течение 8 час.	230	Не опред.		Цвет стеарата лигнина светло-коричневый
2	20 г пиридина, 40 г хлорангидрида стеариновой кислоты, 40 см ³ ксилола	7 час. при 135°Ц	То же	296	39,46	Растворимость (частич.) в спирто-бензоле и пиридине	
3	То же	12 час. при 130—135°Ц	То же	260	Не опред.		

Как видно из табл. 2, стеарат лигнина представляет собой коричневый порошок, частично растворимый в спирто-бензольной смеси. Содержание связанной стеариновой кислоты, определенное весовым способом Кита¹, получено равным 39,46%.

Таким образом все главные компоненты древесины в изолированном из древесины виде могут быть превращены в эфиры-стеараты различной степени этерификации.

Полной растворимости в органических растворителях удалось достигнуть лишь для стеарата ксилана, да и то по видимому за счет деполимеризации его в самом процессе выделения из древесины кипящей щелочью (по Сальковскому).

Что касается стеарата лигнина и целлюлозы Кросса, то в отношении их достигнута лишь такая же растворимость в органических растворителях, каковой обладает и стеарат чистой клетчатки, т. е. порядка 35—40%.

Получение стеарата древесины. При получении стеаратов из цельной древесины было взято 2 направления в работе: 1) получение стеарата из тонко измельченной березовой древесины (в виде опилок 0,5 мм), с целью получения возможно более полно замещенных продуктов (высокой степени этерификации), максимально растворимых в органических растворителях или набухающих в них, могущих служить сырьем для пластических масс, и 2) получение стеаратов на поверхности более крупных кусков древесины с целью создания гидрофобной пленки, препятствующей поглощению влаги и способной поэтому в той или иной степени предохранять древесину от заражения грибами. Опыты ставились на сосновой древесине как наиболее интересной в данном случае.

Условия этерификации, а также результаты этих опытов, проведенных по первому варианту, т. е. с мелкими опилками, приводятся в табл. 3.

Таблица 3

№ опытов по пор.	Состав этерифицирующей смеси на 1 г березовых опилок	Условия этерификации	Условия очистки стеарата древесины	Выход в %	% стеариновой кислоты в стеарате	Растворимость в бензоле	Температура плавления по Ц	Примечание
1	10 см ³ пиридина, 20 см ³ хлорангидрида стеаринов. кислоты, 40 см ³ ксилола	3 часа при 135—140°Ц	Экстракция горячим метанолом 8 час. в аппарате Сокслета	386	I—72,97 II—71,00	I—25,08 II—25,38		Не обработанные предварительно березовые опилки
2	То же	8 час. при 135—140°Ц	То же	502	I—73,39 II—73,37	I—39,20 II—38,82		
3	То же	8 час. при 135—140°Ц	То же	592	75,70	41,82	240°	Опилки были предварительно обработ. 2 суток на 5%-ной NaOH при 15°Ц
4	То же	4 час. при 135—140°Ц	То же	479	72,94	29,62		

Из таблицы видно, что этерификация древесины, взятой в виде опилок, приводит уже через 4 часа к образованию стеаринового эфира, на 25% растворимого в бензоле. В случае предвари-

1) G. Kita, F. Mazume, I. Sakurada und T. Nakaschima, „Kunststoffe“, 16, 42—43 (1916).

тельного дегуммирования опилок 5% NaOH (опыт 4) растворимость в бензоле несколько увеличивается, достигая 30%. При этом увеличивается и выход (с 386% до 479%), хотя процент связанной C₁₇H₃₅COOH остается тем же (72—73%). Эта сторона вопроса остается не совсем ясной,

так как с увеличением выхода должна была бы увеличиться и степень этерификации (т. е. процент связанной $C_{17}H_{35}COOH$). При 8-часовом нагревании выхода достигают уже 502% для необработанных предварительно опилок и 592% для дегуммированных. Растворимость в бензоле стеаратов, полученных 8-часовой обработкой, достигает 39—41%. Теплостойкость образцов вопреки ожиданию оказалась очень высокой. Так, образец № 3 расплавился только при 240°C, хотя признаки обугливания появились при 200°C.

В дальнейшем был поставлен опыт по повышению растворимости полученных стеаратов в бензоле, путем обработки их бензолсульфоновой кислотой¹, приготовленной мною действием 20 г концентрированной H_2SO_4 на 300 см³ бензола в течение 10 час. при нагревании. Для опыта было взято 1,5 г стеарата, полученного в опыте № 3 (табл. 3), растворимого на 41,8% в бензоле. Стеарат был прогрет при 80°C с 30 см³ бензолсульфоновой кислоты в течение 1 часа, при этом наблюдалось растворение его. После добавки избытка ацетона выпал осадок (40% от навески), который оказался нацело растворимым в бензоле. Ацетонный раствор был выпарен в вакууме.

Коричневый остаток (оставшиеся 60% от навески) также оказался растворимым в бензоле полностью. Таким образом нагреванием стеарата древесины с бензолсульфоновой кислотой был получен растворимый в бензоле продукт.

При испарении бензольных растворов в остатке остаются коричневого цвета пластинки или (в зависимости от толщины) пленки невысокой механической прочности. Гигроскопичность такой пленки при 2-суточном выдерживании над водой оказалась равной 0,3%, т. е. очень небольшой, а водопоглощение—3,3%.

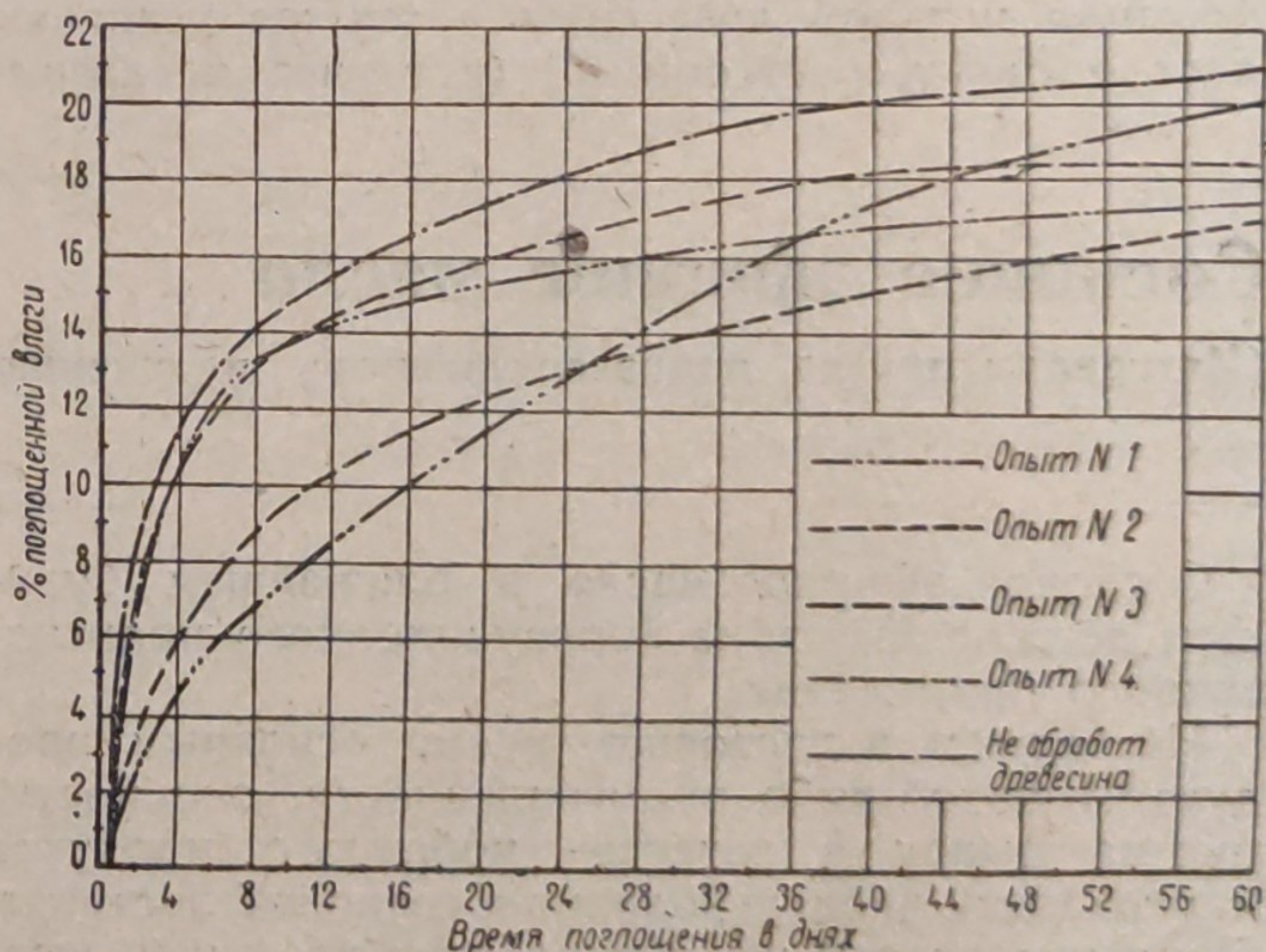
Для работы по второму варианту, т. е. с получением поверхностной пленки, была взята, как уже указывалось, сосновая древесина в виде кусков размером 20×10×3 мм. Этерификация велась по тому же методу, который был принят для этерификации мелких древесных опилок (см. выше). Результаты этерификации таких кусков сосновой древесины приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, мною были подобраны условия этерификации для получения небольших степеней замещения. Это было сделано с целью предупредить ожидаемое при больших степенях этерификации падение механической прочности древесины. Предполагалось, что получаемый «выход» древесины после этерификации, зависящий разумеется от степени ее, характеризует не среднюю величину для всего образца (ясно, что внутри кусков древесины реакция либо вовсе не прошла, либо прошла в очень слабой степени), а присоединение стеариновой кислоты к поверхностным слоям древесины, т. е. характеризует «поверхностный» этерифицированный слой. Образцы этерифицированной древесины после сушки при 107°C были поставлены в эксикатор, где была создана подходящей концентрации H_2SO_4 атмосфера 80%-ной относительной влажности. Образцы были выдержаны в эксикаторе около 3 месяцев, причем взвешивались каждые 3—4 дня (в первые дни через день). Постоянный вес был получен уже

Таблица 4

№ опытов по пор.	Состав этерифицирующей смеси на 10 г сосновой древесины	Условия этерификации	Условия очистки стеарата древесины	Выход стеарата древесины после этерификации в %
1	Пиридина 30 см ³ , ксилола 25 см ³ , хлорангидрида стеариновой кисл. 25 см ³	15 мин. при 115—118°C	Экстракция метанолом 8 ч. в аппарате Соколета	123
2	Пиридина 15 см ³ , ксилола 25 см ³ , хлорангидрида стеариновой кисл. 25 см ³	15 мин. при 115°C	То же	111,8
3	Пиридина 15 см ³ , ксилола 25 см ³ , хлорангидрида стеариновой кисл. 25 см ³	30 мин. при 115°C	То же	109
4	Пиридина 15 см ³ , ксилола 23 см ³ , хлорангидрида стеариновой кисл. 25 см ³	3 мин. при 115°C	То же	112

через 2 месяца. Гигроскопичность древесины, этерифицированной в условиях, приведенных в табл. 4, характеризуется следующей диаграммой:



Из диаграммы видно, что этерифицированные образцы после 8-дневного выдерживания начинают поглощать влагу медленнее, чем необработанная древесина. В дальнейшем эта разница сохраняется и в результате 2-месячного выдерживания во влажной атмосфере этерифицированные образцы поглощают на 3—4% влаги меньше, чем необработанная древесина. Эта цифра относится ко всему весу взятой древесины; что же касается «поверхностного» слоя, то можно предполагать, что он, как более этерифицированный, поглотил влаги гораздо меньше. В дальнейшем фитопатологические опыты¹ должны окончательно подтвердить это, после чего уже можно будет говорить, о практическом использовании этих результатов.

¹ Заражение древесины грибами происходит с поверхности древесины и требует достаточного увлажнения этой поверхности.

¹ См. „Cellulosechemie“ № 2 за 1928 г., стр. 16.

Резюме

В процессе работы, путем отдельного изучения сложных эфиров (ацетатов и стеаратов) компонентов древесины, а также эфиров целлюлозы Кросса и цельной древесины, выяснено, что этерификация цельной древесины протекает иначе и дает иные продукты реакции, чем этерификация отдельных изолированных составных частей древесины, вследствие чего, наряду с изучением эфиров компонентов древесины, необходимо главным образом манипулировать с цельной древесиной.

При действии ацетилирующей смеси обычного состава целлюлоза Кросса не ацетируется до конца из-за присутствия в ней пентозан. Последующее омыление первичных ацетатов, полученных из целлюлозы Кросса, не дает полностью растворимых в ацетоне вторичных ацетатов, что вероятно будет препятствовать получению растворимых в ацетоне ацетатов из древесины без предварительного дегуммирования. Причиной этому повидимому является наличие между целлюлозой и пентозанами древесины химического соединения с высоким коэффициентом полимеризации. При действии хлорангидрида стеариновой кислоты (в присутствии третичных аминов) на изолированные компоненты древесины они дают сложные эфиры, частично (тристеарат целлюлозы, стеарат лигнина) или полностью (стеарат ксилана), растворимые в бензоле и спирто-бензоле. Этерификация цельной древесины в тех же условиях дает продукт, растворимый (в случае предвари-

тельного дегуммирования) в бензоле на 40%. Стеарат древесины получается с выходом до 600% от веса древесины (из березовых опилок), содержит 72—75% связанной стеариновой кислоты. Такое высокое содержание связанной химически $C_{17}H_{35}COOH$ придает этерифицированной древесине весьма гидрофобные свойства. Полученный стерат имеет гигроскопичность 0,3%, а водопоглощение 3,3%. Несмотря на то, что полученный стеарат древесины содержит такой большой процент связанной стеариновой кислоты, имеющей низкую температуру плавления, температура плавления самого стеарата очень высока (240°C), что делает его чрезвычайно ценным для техники (сравнительно например с бензилцеллюлозой, которая при 100°C становится мягкой).

Стеарат древесины, приготовленный из измельченных опилок, должен будет найти себе техническое применение как сырье для пластических масс. Из областей, которые могут быть заинтересованы в пластмассах с подобными свойствами, можно указать электроизоляционную технику. При обработке хлорангидридом стеариновой кислоты кусок древесины на поверхности их образуется гидрофобный слой эфира, который даже при низких степенях замещения (в пересчете на целлюлозу $\frac{1}{3}$ одного гидроксила) затрудняет поглощение воды древесиной.

Окажется ли этого действия достаточно для предохранения древесины от заражения грибами, должны будут показать фитопатологические опыты.

Сосновое эфирное масло

(Материалы по его производственному получению и качественной характеристике)

Ф. Солодкий

Сосновое эфирное масло в ближайшем будущем должно выйти на дорогу широкого промышленного применения.

Не являясь в настоящее время основным продуктом какой-либо промышленности, оно поступает на рынок в качестве побочного продукта переработки хвои на волокно и сосновый экстракт. Промышленности же переработки хвои как лесосеочного отхода предстоит безусловно большое развитие.

Поэтому уже теперь необходимо готовиться к использованию этого продукта, имеющего в своем составе согласно скудным исследовательским данным ряд высокоценных химических компонентов.

Уже и сейчас за свои, главным образом ароматические качества оно расценивается раз в 10 дороже скипидара, продукта, близкого ему по природе.

Ароматическое же свойство эфирного масла насколько ценно, настолько и нестойко и подвержено изменениям. По крайней мере в сравнительно однородных условиях его выработки, именно перегонкой простым водяным паром, оно, как нам пришлось убедиться, может быть получено и с чрезвычайно приятным запахом свежей хвои и с неприятным сивушным или пригорелым запахом.

Скипидар, получаемый в таких же мягких условиях, никогда не претерпевает столь резких изменений.

Видимо в хвое, где происходит процесс ассимиляции, образуются наиболее нестойкие первичные продукты, требующие осторожного и умелого обращения с собой.

Сейчас нельзя сказать, происходит ли порча запаха масла от изменения его собственных составных частей или других веществ хвои. Несмотря на то, что на сегодня описано действительно огромное количество эфирных масел, и сейчас все же ведутся широкие изыскания новых источников этих душистых веществ, потребность в которых будет расти вместе с общим ростом культуры и благосостояния. Как раз по сосновому эфирному маслу, в настоящее время, пожалуй, одному из наиболее доступных, работы прекратились уже лет 20 назад. А нужно иметь в виду, что химия терпенов настолько ушла за последнее время вперед, что эти старые данные почти потеряли цену, ибо мало достоверны приемы анализа, применявшиеся в то время.

Большие работы по сосновому эфирному маслу проделаны Г. В. Пигулевским. Но и эти работы направлены на освещение большого и чрезвы-

чайно трудного вопроса об образовании и превращениях секрета хвои. Составу эфирного масла уделено в них мало внимания, и сведения в этой части безусловно недостаточны¹.

На опытном щелочно-экстракционном заводе Лесотехнической академии (при ст. Васкелово) в первое время его работы в (1932 г.) был проведен ряд опытных отгонок эфирного масла из сосновой лапки.

Здесь приведены результаты этих опытов, а также некоторые данные по составу получившегося масла. Приведен также упрощенный анализ 2 образцов масла с другого завода, где процесс добывания отличается большей длительностью отгонки.

Следующие статьи будут посвящены более детальному анализу.

Полузаводское получение масла

Сырье (сосновая лапка), состоящее главным образом из хвои побегов и веточек не толще 1 см, заготавливалось на свежих вырубках, почти исключительно с молодняка лет до 20. Работа производилась летом с 7 июня по 19 июля, причем от рубки деревьев до поступления лапки в переработку проходило в среднем 2—4 дня.

Ввиду того что лабораторией завода было обнаружено почти удвоение выхода масла при дроблении хвои, привезенная с вырубок лапка подвергалась измельчению на обычной ручной соломорезке с 2 ножами, причем большая часть хвоинок оказывалась перерезанной по крайней мере надвое.

Для того чтобы надробить на одну загрузку в среднем 720 кг, требовалась 4-часовая работа 4 человек на соломорезке. Загрузка аппарата занимала 0,5 часа, разогрев до начала отгонки 1 час, отгонка 3 часа и выгрузка 0,5 часа. Прекращалась отгонка при выходе масла 5 см³ на литр конденсата.

Сосновый экстракт и хвоя дальше не использовались и шли в отброс.

Аппарат, применявшийся для перегонки, является варочным аппаратом завода, предназначенным в основном для щелочной экстракции осмола. По конструкции он пред-

ставляет собой упрощенный вариант аппаратов Субейрана, Прине, Рутовского и Кондрацкого. О размерах и особенностях его дает представление прилагаемый рисунок (рис. 1).

Таблица 1

Выход масла

№ гонки м. ч. дата	Загруз. хвои в кг	Продолж. гонки		Выход масла в см ³	Уд. вес масла	Выход масла в г	Масла в % к загруз. хвое
		час.	мин.				
Июнь							
7	280	3	—	1 115	0,874	974,5	0,34
20	720	3	15	2 080	0,870	1 809,6	0,25
21	720	2	50	2 040	0,870	1 774,8	0,24
22	540	3	05	1 200	0,870	1 044	0,19
23	720	3	05	2 110	0,870	1 835,7	0,25
24	780	2	30	2 100	0,870	1 827	0,23
27	720	3	—	1 820	0,870	1 583,4	0,22
28	720	3	20	1 900	0,870	1 653	0,22
29	720	3	25	1 800	0,870	1 566	0,21
30	720	3	05	1 800	0,870	1 566	0,21
Июль							
.	660	3	—	1 500	0,870	1 305	0,19
6	680	2	55	1 800	0,770	1 566	0,22
7	720	3	—	1 750	0,870	1 522,5	0,21
8	720	3	—	1 620	0,870	1 409,4	0,19
9	720	3	—	2 000	0,870	1 740	0,24
11	660	3	—	1 600	0,867	1 387,2	0,21
12	570	3	—	600	0,867	520,2	0,09
13	690	3	—	1 400	0,867	1 213,8	0,17
14	660	2	40	1 140	0,867	988,3	0,14
15	675	2	30	1 600	0,867	1 327,2	0,19
19	690	3	—	1 785	0,867	1 547,5	0,22

Средний выход масла 0,23%.

Таблица эта показывает, 1) что выхода колебались от 0,14 до 0,34%, в среднем 0,23%; 2) что удельный вес масла колеблется от 0,867 до 0,874; 3) что продолжительность отгонки в среднем составила 3 часа.

Для суждения о характере отгонки масла приводим измерения количества масла в конденсате, произведенные взятием литровых проб конденсата через каждые 30 минут.

Таблица 2

Характер отгонки масла

№ гонки	Выход с начала гонки	Количество масла на 1 000 см ³ конденсата в см ³ через					
		30 м.	1 ч.	1 ч. 30 м.	2 ч.	2 ч. 30 м.	3 ч.
1	—	20	20	20	15	10	10
2	20	10	10	20	20	10	5
3	—	20	26	10	8	8	5
4	44	34	10	5	5	5	—
5	—	40	42	8	2	2	—
6	30	16	14	14	12	8	5

Примечание.

Выход масла в первые три гонки измерялся грубо в измерительном цилиндре, с точностью делений в 20 см³. При второй гонке шла неравномерная струя отгона, почему получились несколько несоответствующие цифры, в первый час отгона выход меньше, чем во второй. Пробы выхода масла в три последующие гонки измерялись точно по бюретке.

Для одной из варок были измерены общие количества конденсата за истекшее до измерения время и содержание в нем масла. Здесь таким образом мы можем судить о накоплении масла и водного дистиллята по времени.

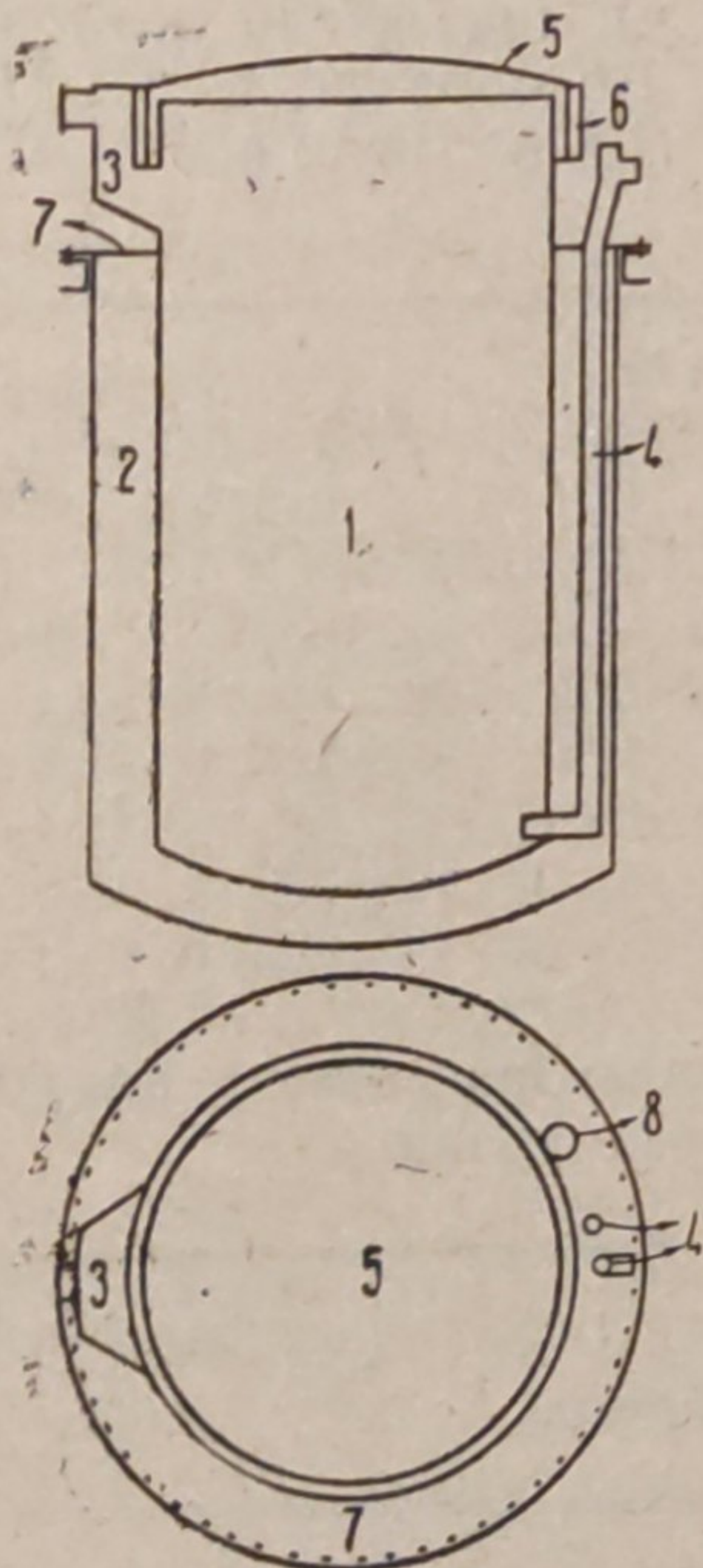


Рис. 1. 1—внутренний сосуд для загрузки хвои, 2—наружный сосуд, играющий роль парообразователя и водяной бани, 3—пароотвод к холодильнику, 4—барботер, 5—крышка внутреннего сосуда, 6—водяной затвор, 7—кольцеобразная крышка наружного сосуда, 8—предохранительная труба

¹ Об эфирных маслах см. например проф. Б. Рутовский, Эфирные масла, 1931; Акад. Демьянов, Нилов и Вильямс, Эфирные масла, их состав и анализ, 1933; Gilde-meister und Hoffman, Die ätherischen Öle, 3 тома; Sem-mler, Die ätherischen Öle, 4 тома.

БЕЛАРУСЬКІ
ТЭКНАЛАГІЧНЫ ІНСТЫТУТ
ІМ С. М. КІРАВА
БІБЛІЯТЭКА

Выход масла в отношении к общему количеству конденсата

Продолжительность гонки 3 часа. Наблюдения производились через каждый час гонки.

I проба (первый час гонки)

Общее количество конденсата . . . 33 650 см³
 масла 1 150
 Выход масла от общ. колич. конд. . . 3,41 %

II проба (второй час гонки)

Общее количество конденсата . . . 43 415 см³
 масла 415
 Выход масла от общ. колич. конд. . . 1,04 %

III проба (третий час гонки)

Общее количество конденсата . . . 39 720 см³
 масла 220
 Выход масла от общ. колич. конд. . . 0,55 %

Общий выход масла 1 785 см³; % масла от конденсата за 3 часа—1,5%.

Загружено лапки 690 кг.

Процент отогнанного масла от веса хвои 0,22.

Дробление лапки было поставлено нами на основании следующего лабораторного опыта.

Лабораторная работа по влиянию дробления хвои на выход эфирного масла

Взята сосновая хвоя с живого дерева.

В двухлитровую колбу загружено 280 г. Масло отгонялось с водяным паром из паровика. Первый раз хвоя загружена неизмельченная вместе с веточками.

Масла в приемнике:

через 20 мин. 0,5 см³
 " 60 " 0,6 "

Продолжительность гонки 1 час. Дальше прибавление масла уже не происходило. Та же самая хвоя была выгружена, измельчена ножницами и вновь загружена в колбу на отгонку.

Последующая гонка:

Через 10 мин. . . . 0,3 см³ Через 40 мин. . . . 0,6 см³
 " 20 " 0,4 " " 50 " 0,7 "
 " 30 " 0,5 " " 60 " 0,7 "

Общий выход масла из загруженной хвои до измельчения и после измельчения 1,3 см³, что составляет 0,4% от хвои, из них 0,18% до измельчения и 0,22% после.

Конечно, с одной стороны, мы не могли рассчитывать при нашем способе производственного дробления на такую же его степень, как при лабораторном опыте (хотя при соответствующих механических приспособлениях можно добиться даже и высшей степени).

С другой стороны, возможно, что мы не столько увеличиваем выход, сколько ускоряем отгонку, облегчая выход масла из перерезанных вместилищ. Как бы то ни было, но дробление увеличивает продуктивность аппарата, хотя и увеличивает трудоемкость производства.

Надо думать, что в переработке хвои нужно идти путем механизации. Именно дробить хвою, но максимально механизировав этот процесс. Как известно, для получения волокна хвоя после варки подвергается обработке, заключающейся в разделении ее на отдельные волокна. Быть может удалось бы производить эту операцию до отгонки масла и тем достигнуть высших выходов, избежав усложнения процесса. Вместе с тем должно повыситься и качество масла. Ухудшение качества

масла (порча его запаха) скорее всего и происходит из-за длительности отгонки и происходящего вследствие этого разложения некоторых веществ хвои. По крайней мере на нашем заводе масло всегда получалось натурального ароматического запаха, а образцы масла с другого завода, где масло отгонялось в течение 12—24 час., имели запах далеко не приятный.

Упрощенный анализ двух последних образцов соснового эфирного масла дал следующие результаты:

а) Удельный вес (весами Вестфал-Мора):

1-й образец $d_{20} = 0,859$; 2-й образец $d_{20} = 0,860$.

б) Температуры вспышки:

1-й образец 42°; 2-й образец 43°.

в) Вращение плоскости поляризации:

1-й образец $\alpha_D = -0,87$; $\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = 0,295$; $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 0,863$;

2-й образец $\alpha_D = -2,47$; $\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = 1,799$; $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,118$.

г) Кислотное число:

1-й образец: к. ч. = 0,0; 2-й образец: к. ч. = 0,0.

д) Число разницы (эфирное):

1-й образец: ч. р. = 1,30; 2-й образец: ч. р. = 1,73.

е) Показатели преломления:

1-й образец: $n_D^{20} 1,47360$; $n_\gamma - n_\alpha = 0,01750$;

2-й образец: $n_D^{20} 1,47183$; $n_\gamma - n_\alpha = 0,01747$.

ж) Разгонка под атмосферным давлением

№ фракций	Кип	Содерж. в %	№ фракций	Кип	Содерж. в %
1	158—160	8,8	1	158—160	6,8
2	160—164	39,8	2	160—164	39,3
3	164—170	31,5	3	164—170	31,2
4	170—210	12,2	4	170—190	13,8
5	210—240	6,5	5	Остаток	8,1
6	Остаток	1,1	6	Потери	0,8
7	Потери	0,1			

з) Вращение и показатели преломления отдельных фракций

1-й образец

№ фракций	α_D	$\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
1	+ 2,77	1,44	1,14	1,47055	0,01841
2	+ 1,74	2,73	1,27	1,46926	0,01871
3	- 2,08	1,18	1,02	1,47173	0,01713
4	- 9,65	1,74	1,12	1,47586	0,02817
5	—	—	—	1,48375	0,01866

2-й образец

№ фракций	α_D	$\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
1	+ 1,29	2,37	1,14	1,46946	0,01691
2	- 0,31	0,14	0,89	1,47966	0,01692
3	- 4,06	1,62	1,13	1,47075	0,01701
4	-11,90	1,80	1,13	1,47536	0,01795

Определение содержания гидроксильных групп по Церевитинову.

1-й образец. Два определения в масле после сушки в течение суток над плавленным Na_2SO_4 — 3,67% и 3,43%. После дополнительной сушки над безводным CaCl_2 и KOH — 3,68%. Среднее из трех определений — 3,59%, или, пересчитывая на спирты состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ — 32,5%.

2-й образец. Два определения в тех же условиях дали соответственно 3,49% и 3,58%; среднее — 3,54%, или в пересчете на спирты состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 32,4%.

Разгонка под атмосферным давлением масла, полученного на опытной установке.

№ фракций	Кип	%	№ фракций	Кип	%
1	до 157	16,4	4	167—172	6,8
2	157—160	31,6	5	Ост.	10,2
3	160—167	35,0			

Определение содержания гидроксильных групп по Церевитинову после разгонки паром масла, полученного на нашей опытной установке, показало, что в основной, легколетучей части масла отсутствуют гидроксильные группы и что в хвостовой части их содержится 1,43%, что соответствует примерно 12% спиртов состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Нетрудно видеть, во-первых, что низкокипящих углеводородов во всех маслах, даже в отгонявшихся из хвои в течение 12—24 час., очень много (80—90%), причем пиненная фракция до 160° в масле с установки ЛТА (отгонка из хвои в течение 3 час.) много выше, чем в маслах, полученных длительной отгонкой; во-вторых, что удельный вес масла не выше, чем у скипидаров (0,85—0,86), в то время как по Рутовскому и Пигулевскому он выше 0,9; в-третьих, что так называемое „эфирное число“ у обследованных нами масел во много раз ниже, чем по данным Рутовского (1,3—1,7 против 44—46), а кислотное число равно нулю против 7.

Надо полагать, что масло, константы которого приведены у Рутовского, — продукт случайный, скорее всего подвергшийся сильному окислению на воздухе.

Можно также видеть, что пиненные фракции вращают плоскость поляризации вправо, а фракции выше кипящих терпенов — влево. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что содержание гидроксильных групп в сыром масле очень велико, что конечно не может быть объяснено наличием одних терпеновых высокомолекулярных спиртов, так как всех высококипящих фракций около 20%. Безусловно в масле имеются спирты низшего молекулярного веса, чем $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Наличие низкомолекулярных спиртов подтверждается и фактом низкого содержания гидроксильных групп в перегнанном паром масле Васкеловского завода.

В силу того, что эти спирты 1) должны переходить с первыми погонями масла, 2) должны плохо растворяться в углеводородах масла вследствие относительного значительного содержания гидроксильных групп и 3) по той же причине довольно хорошо растворяться в воде — они очевидно окажутся в воде дестиллята.

Нужно думать, что даже простой промывкой масла водой можно в значительной степени освободить его от спиртов. В то же время из конденсационной „подскипидарной“ воды, получаемой в большом количестве в производстве, можно добыть ряд растворенных в ней веществ, кстати сказать, довольно приятно пахнущих.

Калькуляция себестоимости эфирного масла на Васкеловском опытном заводе дает следующие цифры:

Статьи расхода	Количество	Сумма в руб.
Заготовка в лесу и доставка на завод лапки на суточную работу при 3 сменах	2 160 кг	90
Дробление	—	39
Отгонка	—	63
Накладные расходы	—	45
Всего	—	287

Выход масла 4,74 кг. Стоимость 1 кг = $\frac{237}{4,74} = 50$ руб.

Стоимость чрезмерно высока и может быть значительно снижена в случае использования соснового экстракта и волокна.

В работе принимали участие лаборанты М. И. Новикова и Т. П. Васьковская. В экономических подсчетах — бухгалтер И. С. Залевский.

Гидролизу древесины—широкий промышленный размах

Эмес

Опытная работа Череповецкого гидролизного завода и полузаводской установки при Ленинградском научно-исследовательском лесохимическом институте показала, что проблема гидролиза древесины с технической стороны полностью разрешена.

Совершенно очевидно, что в условиях социалистического хозяйства всякая хозяйственная проблема, получившая свое техническое разрешение, должна быть претворена, в случае ее экономической рентабельности, в живое, практическое дело.

В этом смысле гидролиз древесины относится к числу тех новых для СССР производств, промышленная организация которых имеет широкое народнохозяйственное значение.

В основу организации в промышленных масштабах совершенно нового для СССР производства—гидролиза древесины—должны быть положены следующие экономические факторы:

а) Емкость внутреннего рынка, главным образом с точки зрения определения того места, которое могла бы занять продукция гидролиза—этиловый спирт—в общем балансе технического и питьевого спирта.

б) Сырьевая база как фактор, определяющий объем производства спирта, возможную производственную мощность отдельных предприятий и географию их размещения.

в) Влияние промышленного развития гидролиза древесины на направление отдельных лесопромышленных производств, в первую очередь лесопиления, отходы которого являются важнейшим видом сырья для гидролиза.

г) Экономическая эффективность гидролиза с точки зрения возможной стоимости единицы продукции, объема капитальных затрат и сроков амортизации затраченных капиталов.

В свете этих основных организационно-экономических предпосылок, возможность промышленной организации гидролиза древесины представляется в таком виде:

а) **Потребление спирта в СССР.** Производство спирта в СССР, несмотря на свои значительные размеры, оказывается крайне недостаточным для удовлетворения широких нужд промышленности.

Рост народного хозяйства, главным образом тяжелой и химической промышленности, достигнутый к 1934 г., и те масштабы индустриализации и химизации страны, какие приняты на годы второго пятилетия, должны совершенно естественно повлечь за собой огромное увеличение технического потребления спирта.

Среди примерно 150 производств, в которых спирт находит себе применение в качестве растворителя, горючего и т. п., следует особо иметь в виду такие ответственные нужды, как производство синтетического каучука, авто-тракторная промышленность и оборона страны.

Ежегодная потребность только 4 строящихся и частично действующих предприятий С. К. составит при пуске их на полную мощность около 90% всей выработки, намечавшейся в 1933 г.

Еще большими масштабами будет измеряться потребление спирта в качестве топлива для моторов внутреннего сгорания. Здесь должно найти свое отражение то обстоятельство, что спирто-содержащие смеси могут сберечь до 20% расходуемых калорий и что спирт может рассматриваться в основном как местное топливо, в то время как нефть и ее продукты требуют для переброски их на огромные расстояния значительных средств. Поэтому ясно, что намечающееся увеличение автотракторного парка повлечет за собой крупный спрос на технический спирт.

Таковы вкратце перспективы потребления спирта для технических целей.

Общее потребление технического спирта для 1934 г. оценивается с увеличением против 1933 г. почти в 2 раза.

В 1937 г. увеличение отпуска спирта на технические цели в абсолютных количествах превысит в три раза отпуск 1933 г.

Таким образом если бы даже можно было игнорировать тот факт, что раз найдены технические способы получения спирта из непищевого сырья, то содержание затрат на расширение производственной мощности спиртовой промышленности должно иметь иное разрешение, то и в этом случае для гидролизного спирта остается широкое место.

б) **Проблема сырья в спиртовой промышленности.** Нет необходимости приводить какие-либо особые пояснения того положения, что в условиях социалистического хозяйства, в выборе путей развития спиртовой промышленности, решающим моментом должна явиться необходимость максимального освобождения продовольственных ресурсов страны.

Достаточно сказать, что для выполнения программы 1933 г. требовалось, наряду с другими культурами, свыше 2,5 млн. т сельскохозяйственных продуктов.

К этому надо прибавить, что винокуренные предприятия, работающие на пищевом сырье, должны ориентироваться на значительный радиус

действия, что они должны затрачивать средства на гужевую доставку своего сырья, иногда за 50—60 км, на хранение этого сырья в специальных помещениях и т. д. Потери происходят и оттого, что снабжение спиртом ряда районов (Север, Урал и др.) вызывает значительные транспортные расходы, так как винокуренные предприятия в подавляющей своей части расположены в южных сельскохозяйственных районах.

В этих условиях широкая промышленная организация производства спирта из других видов сырья, прежде всего на технические цели, приобретает особо актуальное значение.

Опыт Череповецкого гидролизного завода уже на первых порах его работы показал с предельной технической ясностью, что древесина является как раз тем видом сырья, который с наибольшей эффективностью способен заменить в производстве спирта пищевые продукты.

Правда, науке известны и другие возможности получения спирта. В частности окончательно разрешена проблема использования для этой цели сульфитных щелоков, получаемых в виде отходов при целлюлозном производстве. На этой базе строится завод при Сясьском комбинате. Аналогичные заводы будут построены во втором пятилетии на Каме и Балахне; этим в сущности исчерпываются возможности производства спирта из сульфитных щелоков, так как рентабельность такого рода предприятий возможна лишь при крупных размерах производства.

В стадии изучения находится гидролиз верхнего слоя торфа. Однако ограниченные выходы спирта и огромный радиус сбора сырья делают рентабельность этого производства весьма проблематичной.

Крайние трудности встречает также возможность синтетического получения спирта из этилона и карбидкальция: это производство связано с огромным расходом серной кислоты и электроэнергии.

И совершенно иные перспективы с точки зрения сырьевой базы имеет гидролиз древесины.

Сырьем для гидролиза может являться древесина трех родов: 1) опилки, 2) рейки, обрезки, торцы и т. п., 3) фаутный лес.

Если даже исходить из того, что последние две группы сырья требуют предварительного измельчения и что опытная работа основана пока только на опилках, то и в этом случае ежегодное количество опилок, получаемых в виде отходов на лесопильных заводах, дает возможность организации гидролиза древесины в самых широких промышленных масштабах. Надо иметь в виду, что одна лесопильная рама дает количество опилок, достаточное для производства минимум 1 000 л спирта в сутки. Это значит, что только 72 рамы, вводимые в действие в 1933—1935 гг. на 9 заводах (не ниже 6 рам) могут дать до 2,5 млн. декалитров спирта. Но лесная промышленность располагает уже сейчас десятками заводов от 4 рам и больше. Привлечение отходов этих предприятий для гидролиза дало бы возможность уже в ближайшее время довести производство спирта из этого сырья до крупных размеров.

За использование всей этой массы отходов для гидролиза говорят следующие соображения:

а) Стоимость отходов лесопильного производства при существующих условиях, когда единственное применение, которое, как правило, они себе находят (в качестве топлива для паросиловых установок), крайне невысока и никакого серьезного влияния на стоимость спирта из этих отходов оказать не может.

б) Отходы лесопильного производства поступают равномерно в течение почти целого года (в среднем 300 рабочих дней), и следовательно при работе на этом сырье отпадает проблема сезонности, которая при переработке сельскохозяйственных продуктов вызывает значительные затраты на строительство специальных помещений для хранения сырья.

в) Отходы древесины, идущие для гидролиза, должны перерабатываться на месте и поэтому отпадает другое затруднение, имеющее место в производстве спирта из пищевого сырья, — подвозка его на значительные расстояния.

г) Наконец четвертый фактор — география размещения гидролизных заводов — обеспечивает скорейший вывоз продукции их производства в потребляющие районы, так как лесопильные предприятия, с которыми гидролизные заводы ближайших лет будут кооперироваться, находятся непосредственно у линий железных дорог.

Таким образом совершенно ясно, что отходы лесопромышленных производств относятся к числу наиболее эффективного сырья для производства спирта. Более того, едва ли при данном уровне наших знаний найдется какое-либо другое сырье, которое по своей эффективности могло бы конкурировать с древесными отходами. Баланс отходов лесопильных предприятий с точки зрения определения возможного объема гидролизного производства можно представить следующими приближенными расчетами:

Одна лесопильная рама, особенно на крупных новых и реконструированных предприятиях, распиливает в среднем 45 пл. м³ сырья в смену при 7-часовом рабочем дне. Принимая полезный выход в 65% — максимальный выход, судя по практике 1933 г. и прошлых лет — отходы составят 35% распиливаемого сырья, или 15,75 м³ плотной древесины, распределяющегося примерно так: опилок 13%, или 5,85 м³, реек, обрезков и т. п. 22%, или 9,9 м³. Количество отходов при работе в 3 смены составит: опилок 17,5 м³, прочих отходов 29,7 м³; учитывая, что 10% опилок может быть добавлено к прочим отходам, сжигаемым в топках, для гидролиза останется 15,75 пл. м³ опилок в сутки. В переводе на вес, принимая удельный вес древесины в 0,75, это составит 11,8 т. Считая влажность опилок в 50%, а выход спирта из 1 т абсолютно-сухих опилок в 180 л, количество спирта, могущего быть полученным из опилок одной лесопильной рамы в сутки, составит: $11,8 \times 0,50 \times 180 = 1\,062$ л; допуская в процессе освоения этого производства возможность других потерь, следует исходить из 1 000 л в сутки.

Следовательно при 300 рабочих днях в году и переработке путем гидролиза только одних опилок запасы их обеспечат:

На 4-рамном заводе	$300 \times 1\,000 \times 4 =$	1 200	гл спирта в год
" 6 "	$300 \times 1\,000 \times 6 =$	1 800	" " "
" 8 "	$300 \times 1\,000 \times 8 =$	2 400	" " "
" 12 "	$300 \times 1\,000 \times 12 =$	3 600	" " "

Однако на гидролиз могут и должны быть пущены не только опилки, но все количество отходов лесопильных предприятий.

В этом случае приведенный расчет изменится следующим образом: из общего количества отходов (35%, или 15,75 м³ в смену) примерно $\frac{1}{3}$ должна пойти для паросиловых установок.

Таким образом количество отходов, свободных для гидролиза при работе в 3 смены, составит: $15,75 \times 0,67 \times 3 = 31,65$ м³ плотной древесины.

При тех же нормах удельных весов (0,75) в переводе на вес это составит: $31,65 \times 0,75 = 28,7$ т.

Принимая во внимание так же, как и для опилок, влажность в 50%, а выход спирта в 180 л, получаем: $28,7 \times 0,50 \times 100 = 2\,133$ л спирта в сутки; допуская так же, как и в первом случае, потери в размере около 5—6%, следует ориентироваться на 2 000 л в сутки.

При этих условиях:

Завод на 4 рамы даст	$2\,000 \times 300 \times 4 = 2\,400$	гл в год
" " 6 " "	$2\,000 \times 300 \times 6 = 3\,000$	" " "
" " 8 " "	$2\,000 \times 300 \times 8 = 4\,800$	" " "
" " 12 " "	$2\,000 \times 300 \times 12 = 7\,200$	" " "

Следует лишь иметь в виду, что для отдельных предприятий приведенный расчет будет иметь те или иные отклонения. На экспортных лесопильных заводах, где полезный выход, как правило, не превышает 50—55%, запасы отходов окажутся еще большими и, наоборот, на предприятиях, где имеет место переработка известной части более крупных отходов, на различные изделия из древесины (ящики, стройдетали и т. п.) возможные запасы отходов могут оказаться меньше на 5—6%.

Но уточнение приведенных расчетов, для такого рода предприятий,— это уже дело конкретной действительности.

в) Гидролиз древесины как экономический фактор внутри лесной промышленности. Совершенно очевидно, что промышленная организация гидролиза древесины должна повлечь за собой некоторые сдвиги в экономике лесной промышленности и прежде всего в экономике лесопильного производства.

В настоящее время хозяйственная практика лесопильных заводов исходит из того, что отходы, раз они не имеют никакого применения, а стало быть и никакой, якобы, ценности, подлежат уничтожению в максимально возможных размерах.

Достаточно сказать, что на отдельных заводах 2—3 года назад сооружались специальные мусоросжигательные печи (Пестовский завод, Западно-двинский комбинат), на других приходилось затрачивать специальные суммы на вывоз отходов за пределы заводских территорий.

В качестве аргументов для этого обычно ссылались (и это было обосновано) на то, что отходы захламляют территории заводов, ограничивая размеры биржи сырья и пиломатериалов, и создают серьезную угрозу противопожарной безопасности. С организацией гидролиза указанная точка зрения превращается в свою противоположность: отходы становятся для лесопильного производства своего рода продукцией, имеющей определенную ценность, а в практике хозяйственного развития лесопиления это будет означать, что созданы новые условия, стимулирующие ра-

циональное использование отходов, в каких бы видах они ни были получены, причем ущерб, причиняемый захлаплением территорий, автоматически будет ликвидирован.

Не менее важным является и то обстоятельство, что гидролиз древесины, требующий значительных количеств пара, повлечет за собой реконструкцию паросилового хозяйства. Этот участок для многих предприятий является «узким местом». Ограниченная мощность паровых котлов и всякого рода двигателей, высокая степень морального и физического износа установок и крайне несовершенная схема использования механической силы — довольно обычные явления для ряда заводов. Кооперирование гидролиза древесины с лесопилением даст возможность совершенно иной, наиболее рациональной организации паросилового хозяйства.

Наконец гидролиз древесины открывает широкие перспективы использования фаутного леса. Эта категория древесины как сырья для производства спирта дает возможность строить заводы (гидролизные) огромной мощности, а чем больше мощность гидролизного завода, тем ниже стоимость его продукции.

Выходит следовательно, что промышленная организация гидролиза древесины не только не связана с каким-либо ущербом для нормальной деятельности и дальнейшего развития других лесопромышленных производств, но, наоборот, широкая организация гидролиза повлечет за собой самые благоприятные последствия для отдельных отраслей лесной промышленности, в первую очередь лесопиления.

г) Экономическая эффективность гидролиза. Гидролиз древесины в качестве важнейшей хозяйственной проблемы получает свое наиболее яркое отражение в важнейшем показателе — себестоимости продукции.

Анализ данных, образующих в своей совокупности стоимость 1 декалитра спирта, приводит к выводу, что заводская себестоимость 1 декалитра гидролизного спирта по сравнению со стоимостью спирта из пищевых продуктов будет ниже:

для завода мощностью в	2 400 гл на	22%
" " " "	5 000 " "	36%
" " " "	10 000 " "	44%

По сравнению со стоимостью спирта по отдельным винокурным трестам гидролизный спирт, в соответствии с мощностью его предприятий, будет дешевле в 2—3 раза.

Для большей ясности интересно проследить удельные веса отдельных элементов себестоимости (см. табл. на стр. 23).

Эти данные показывают, что производственная зарплата, цеховые и общезаводские расходы падают на единицу продукции в тем меньших размерах, чем больше мощность предприятий. В себестоимости продукции технологический пар и вспомогательные материалы составляют половину всех затрат. Это обязывает при проектировании с наибольшей тщательностью подходить к конструктивным особенностям аппаратуры, технологическому процессу и схеме использования технологического пара.

Удельный вес в % на 1 декалитр

Статьи расходов	Мощн. 2 400 гл	Мощн. 5 000 гл	Мощн. 10 000 гл
I. Основные материалы . . .	8,3	10,5	11,8
II. Вспомогательные материалы	16,9	21,2	23,9
III. Энергия и пар	22,2	27,3	30,3
IV. Производственная зарплата	12,8	9,3	7,2
V. Цеховые расходы	26,5	22,4	20,6
VI. Общезаводские расходы . .	16,1	12,9	10,2
VII. Исключаются отходы на удешевление (лигнин) . .	2,8	3,6	4,0
Итого . . .	100	100	100

Это станет еще более понятным, если рассмотреть приведенные статьи расходов по отдельным элементам:

I. Основные материалы. Сюда входит стоимость опилок. В приведенной культуре они оценены из расчета 2 руб. за 1 м³ в плотном виде. На 1 кг это составит 0,4 коп. В насыпном виде, т. е. в том виде, в каком опилки выходят из лесопильной рамы, это составит примерно 1 руб. за 1 м³ (вес 1 м³ примерно 250 кг).

В производстве спирта стоимость опилок на 1 декалитр спирта будет одинаковой для предприятий разной мощности.

II. Вспомогательные материалы. К расходам по этой статье относятся затраты на серную кислоту, мел и другие предметы. Расходные коэффициенты этих вспомогательных материалов, приведенные на 1 декалитр, основаны на проектных данных и одинаковы для предприятий разной мощности. Поэтому затраты по этой статье также одинаковы, причем цены на вспомогательные материалы взяты справочные с учетом транспортных и прочих расходов.

III. Энергия и вода. Решающее значение здесь имеет технологический пар. Для Череповецкого завода, производство которого пользуется острым паром (без регенерации тепла) и затрачивающего поэтому значительное количество пара на 1 декалитр, стоимость его в 3 раза больше, чем для предприятий большей мощности, потому что на этих последних расход пара будет в 2,5 раза меньше, причем и стоимость его будет несколько ниже, чем на Череповецком заводе. В стоимость пара входит здесь стоимость топлива, амортизация паросилового хозяйства, зарплата и т. д.

Электроэнергия и вода образуют незначительную сумму. Здесь учтено, что чем больше мощность предприятия, тем несколько ниже расход электроэнергии, но в то же время меньше ее стоимость.

IV. Производственная рабсила. Гидролиз древесины относится к числу производств, в которых соотношение между мощностью различных предприятий и трудовыми затратами в них крайне различно. Завод в 10 000 гл превышает по своей мощности завод в 200 гл в 50 раз, а годовой фонд зарплаты производственных рабочих (без начислений) в первом случае больше лишь в 2 с лишком раза.

Поэтому и получается, что на заводе мощностью в 2 400 гл в год зарплата производственных рабочих на 1 декалитр в 9 раз меньше, чем на

заводе мощностью в 200 гл в год, на заводе в 5 000 гл в год она будет меньше в 17 раз, а на заводе в 10 000 — в 20 раз меньше.

V. Цеховые расходы. В эту группу расходов входит зарплата цеховой администрации, вспомогательных рабочих и МОП, содержание зданий, амортизации, текущий ремонт и т. п. Чтобы судить о соотношении между отдельными элементами затрат, интересно проследить следующие данные:

Статьи расходов	2 400 гл	5 000 гл	10 000 гл
	удельный вес в %		
Основная зарплата с начислениями	31,4	25,1	18,5
Текущий ремонт	19,2	19,2	23,3
Амортизация	44,2	51,0	54,5
Прочие расходы (охрана труда, освещение и т. п.)	5,2	4,7	3,8
Итого . . .	100	100	100

По основной зарплате в цеховых расходах, относящейся главным образом к ИТР, здесь сказываются те же причины, что и в отношении производственной рабсилы. Чем меньше мощность завода, тем большая доля зарплаты пойдет на единицу продукции, причем если ее удельный вес в общей сумме цеховых расходов резко снижается по мере увеличения мощности предприятий, то отчисления на амортизацию, наоборот, последовательно возрастают как по абсолютным количествам, так и в относительном выражении.

Для завода мощностью в 10 000 гл удельный вес амортизации в цеховых расходах составит уже 54,5%, а цеховой зарплаты лишь 18,5%.

При установлении таких значительных отчислений на амортизацию приходится считаться с тем, что аппаратура гидролизных заводов, подвергающаяся существенному воздействию кислот, совершенно не изучена. Срок ее службы может оказаться меньше, чем какого-либо другого оборудования. Поэтому и нормы отчислений приняты в среднем для оборудования в 9%, для зданий и сооружений в 3%. Срок амортизации оборудования составит таким образом 11 лет.

Эта же установка принята и в отношении текущего ремонта. Данные, которые позволяли бы знать, как ведет себя кислотоупорное и прочее оборудование в производственных условиях, отсутствуют. Поэтому нормы текущего ремонта установлены в 2,5% от стоимости оборудования.

VI. Общезаводские расходы. И по этой статье зарплате принадлежит значительный удельный вес.

В этом не трудно убедиться из следующих данных:

Статьи расходов	2 400 гл	5 000 гл	10 000 гл
	удельный вес в %		
Зарплата с начислениями	45,5	40,9	35,4
Прочие	34,5	39,1	64,6
Всего . . .	100	100	100

От этого и получается, что удельный вес обще-заводских расходов в общей стоимости продукции составляет:

для завода в 2 400 гл	16,1%
" " " 5 000 "	12,9%
" " " 10 000 "	10,2%

VII. Отходы на удешевление себестоимости. При гидролизе древесины наряду с основным продуктом — этиловым спиртом, — как сказано было выше, — возможно получить ряд дополнительных предметов (скипидар, фурфурол и др.). Однако поскольку в заводских условиях это еще не проверено, они в калькуляции не приняты во внимание вовсе. Учтены лишь отходы от производства — лигнин. По своей калорийности во влажном виде он приближается к опилкам, поэтому и стоимость его принята одинаковой.

Из всех этих данных следует прийти к выводу, что наиболее приемлемыми типами гидролизных предприятий являются предприятия мощностью в 5 000 — 10 000 гл, причем в себестоимости продукции этих предприятий (технологический пар и вспомогательные материалы составляют больше половины всех затрат. Это обязывает при проектировании предприятий с наибольшей тщательностью подходить к конструктивным особенностям аппаратуры, технологическому процессу и схеме использования технологического пара.

Задача заключается в том, чтобы изыскать возможности дальнейшего снижения этой части расходов.

Все эти данные показывают, что спирт из древесины дает серьезнейший экономический эффект.

На экономии в одной только стоимости спирта, не считая других продуктов, возможных к получению в процессе гидролиза, завод мощностью в 5 000 гл окупает себя в 3¹/₂ года, а завод мощностью в 10 000 гл — в 2¹/₂ года.

Прибавьте к этому все, что было сказано о гидролизе с точки зрения удовлетворения потребностей в техническом спирте, замены продовольственных ресурсов отходами древесины и нако-

нец с точки зрения того значения, какое имеет гидролиз для отдельных лесопромышленных производств, — и картина экономической эффективности гидролиза в широком народнохозяйственном значении станет совершенно ясна.

Отсюда собственно и основной вывод. Лесная промышленность должна форсировать строительство гидролизных заводов при всех лесопильных предприятиях, где это окажется возможным. Необходимо уже сейчас приступить к строительству гидролизных заводов, в первую очередь на севере, Нижней Волге, Урале, Восточной Сибири, Карелии, Ленинградской области и т. д.

Промышленная организация гидролиза древесины должна проходить на следующей основе:

1. При всех вновь строящихся лесопильных предприятиях, отходы производства которых достаточны для организации гидролизного завода эффективной мощности, должны быть построены заводы по гидролизу древесины.

2. Организация гидролизных заводов при существующих предприятиях должна ориентироваться на использование всякого рода отходов и сопровождаться реконструкцией паросилового хозяйства.

В соответствии с этим в первом случае в проекты нового строительства должны быть внесены соответствующие изменения, во втором — проектирование должно быть основано на материалах конкретного изучения данного объекта (лесопильного завода, его территории, силовых установок, запасов отходов и т. п.).

Разумеется, строительством гидролизных заводов при лесопильных предприятиях не исчерпываются ни задачи, ни возможности в этой области. Гидролиз древесины следует также развивать на базе фаутного леса, огромные запасы которого в лесном фонде СССР открывают буквально совершенно необозримые перспективы для развития гидролиза.

Реализация этих перспектив — такова ближайшая и ответственная задача большевиков лесохимической промышленности.

ПЕРЕВОДЫ И РЕФЕРАТЫ

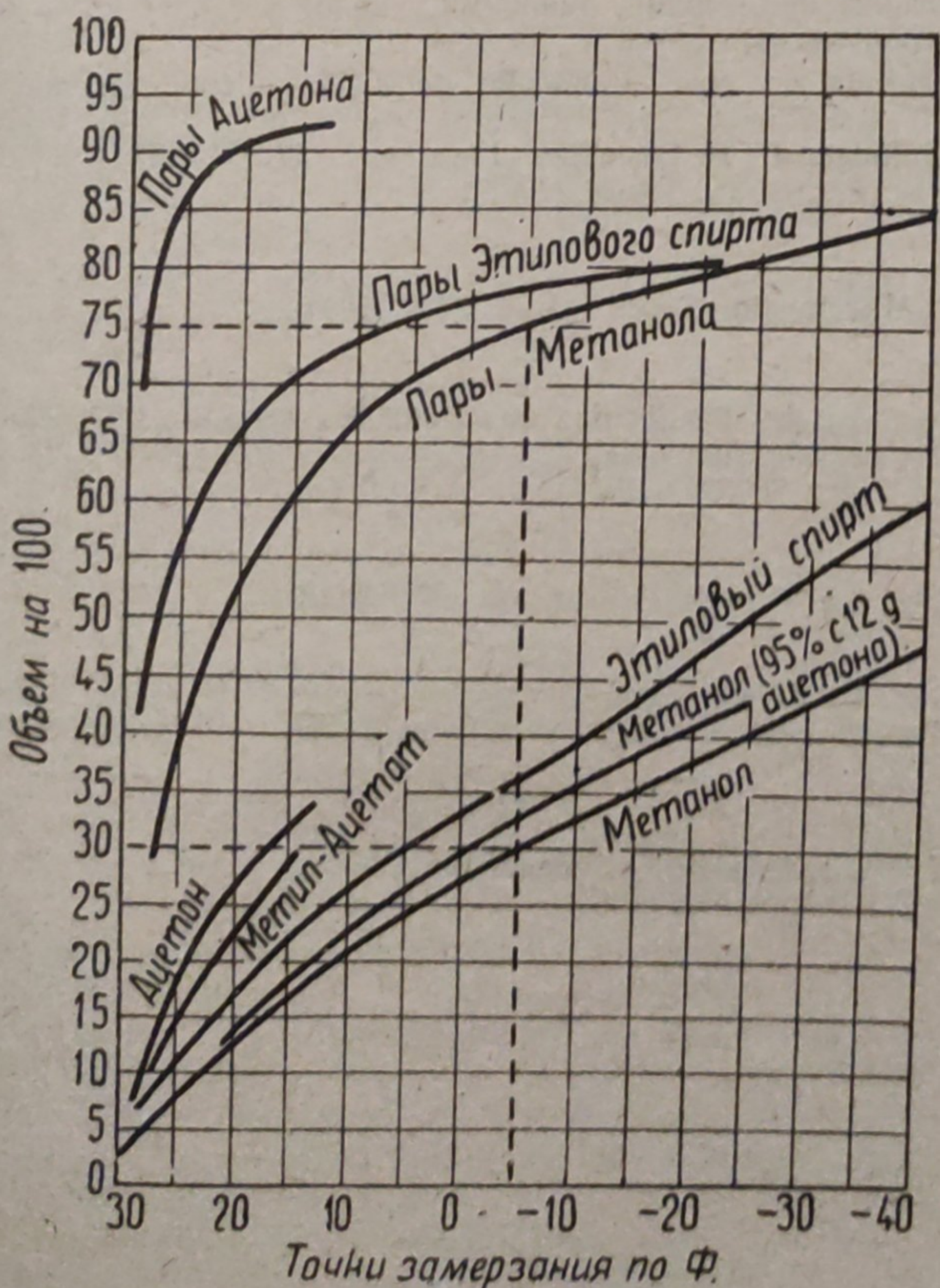
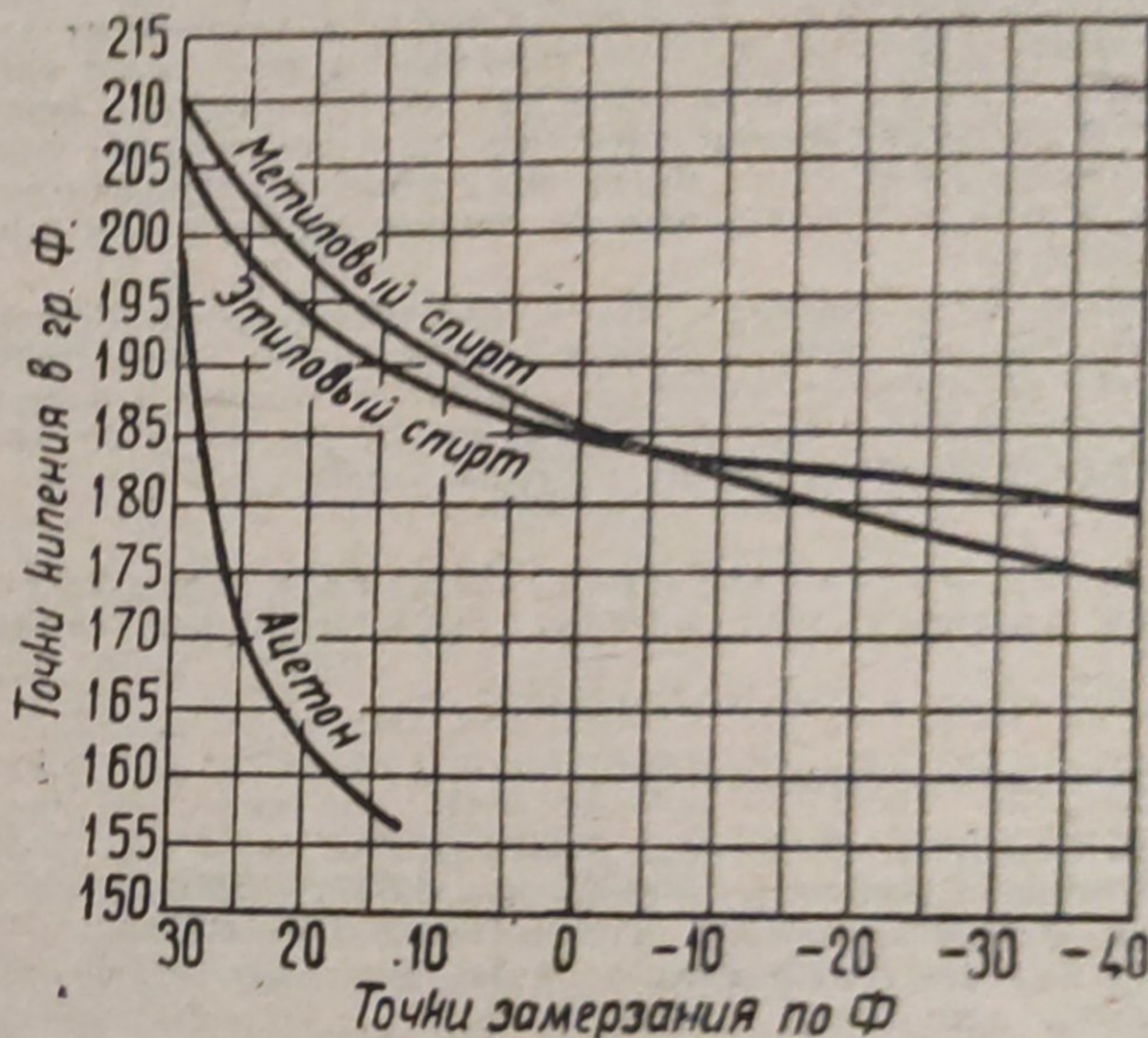
Сравнение метанола с другими противодействующими замерзанию средствами

Т. С. Albin «Chem. Metall. Eng.», октябрь, 1933.

Метанол как противодействующее замерзанию средство пока еще не нашел большого применения ввиду того, что он недостаточно изучен, а также вследствие некоторых его отрицательных химических свойств, которые еще до сих пор окончательно не выявлены. Полагают, что ядовитость метанола часто затрудняет его распространение, так как применение сильно ядовитых веществ воспрещено законом. С другой стороны, некоторые фабриканты, изготавливающие метанол на заводах сухой перегонки дерева, выпускали продукцию очень низкого качества, что также не могло способствовать его распространению. Ввиду затруднений, возникающих при распространении плохо очищенного метанола, группа специалистов по сухой перегонке древесины твердых лиственных пород выработала и предложила для случаев применения в качестве противодействующего замерзанию средства новую техническую характеристику метанола. Дополнительно к этому объединенным Лесохимическим институтом была предложена техническая характеристика метанола с предупреждением, что ее, как правило, должны придерживаться все те, кто распространяет этот продукт в качестве средства, противодействующего замерзанию.

Предложенная техническая характеристика метанола (до разбавления его с водой), применяемого в качестве средства, предохраняющего от замерзания: 1) содержание метанола по Траллесу не ниже 97%; 2) цвет светлый, как вода; 3) смешивае-

мость: смешивается с водой во всех отношениях без помутнения; 4) содержание ацетона не больше 2 объемных процентов при 97% крепости; 5) содержание сложных эфиров до-



Состояние равновесных растворов и паров противодействующих замерзанию средств при различных точках замерзания

Точки замерзания противодействующих замерзанию растворов

жно быть не более 0,5% в пересчете на метилацетат; 6) аллил, не меньше 80 см³, определяемых абсорбцией брома; 7) анализ согласно методов, предписанных Бюро промышленного использования алкоголя, рекомендуемых для исследования метилового спирта, при применении его как денатурирующего средства.

Ценность метанола как средства, противодействующего замерзанию, зависит конечно от степени понижения точки замерзания воды в холодильной системе мотора.

Длительность действия в этом отношении метанола зависит от медленности его испарения во время работы машины. Из приложенных диаграмм видна большая аналогия между метанолом и этиловым спиртом, с одной стороны и ацетоном — с другой и одинаковые влияния примесей, содержащихся в древесном метаноле, в том числе метилацетата.

Свойства противодействующих замерзанию растворов. В верхней части диаграммы (рис. 1) показано равновесие между паровой и жидкой фазами при различных точках замерзания. Очевидно, что чем больше концентрация спиртов в парах, тем больше их испарение. Кривые в нижней части диаграммы показывают состояние противодействующих замерзанию смесей, необходимых для получения указанного понижения точки замерзания. Раствор метанола при температуре -5°F¹ должен содержать примерно 30% метанола, тогда как пар в равновесии с этим раствором при кипении будет содержать 75% метанола. Три кривые на диаграмме (рис. 2) показывают точки кипения различных, противодействующих замерзанию смесей. Необходимо отметить, что при всех концентрациях вплоть до температуры -25°F концентрация метанола в парах ниже чем концентрация пара этилового спирта.

¹ Градусы Фаренгейта переводятся в градусы Цельсия по формуле: $t^{\circ}\text{F} = \frac{5}{9}(t - 32)^{\circ}\text{C}$.

Концентрация слабых растворов уксусной кислоты

Проф. д-р В. Доминик. Журнал „Pvzemysy Rolohy“, 1932 г.

В своей очерке, посвященном вопросу концентрации слабых растворов уксусной кислоты, автор, давая обзор известных уже методов концентрации как порошкового, так и методов экстракции указывает на возможность концентрации слабых растворов уксусной кислоты и путем вымораживания из них воды.

По расчетам автора в холодильных установках средних размеров 1 квт-ч позволяет отнять у окружающей среды около 3000 кал тепла. На выделение 1 кг воды в форме льда требуется 79 кал; следовательно с помощью 1 квт-ч можно выделить из раствора 38 кг воды. Для выделения же 38 кг воды в виде пара требуется $536 \times 38 = 20370$ кал, т. е. практически 3 кг хорошего угля. Следовательно при цене 1 квт-ч втрое выше цены 1 кг угля уже является вопрос, не было ли бы в данном случае рентабельнее выделение воды из раствора путем вымораживания. Практически целесообразно было бы комбинировать оба метода выделения воды из слабых растворов уксусной кислоты.

Далее автор указывает, что в тех случаях, когда обеспечен сбыт сложных эфиров уксусной кислоты, выгоднее слабую жижку обрабатывать спиртом, в частности этиловым, и получить этилацетат, чем избегается необходимость в сложных операциях по концентрации уксусной кислоты.

Список патентов, относящихся к концентрации водных растворов уксусной кислоты

По статье проф. д-ра В. Доминик.

Перегонка и ректификация

- E. Deperrois.** Франц. пат. 601156 (1924).
Grassell Chemical Co. Франц. пат. 607571 (1925).
G. Malaguzzi—Valeri. Франц. пат. 538173 (1921).
Société des Etablissements Barbet. Англ. пат. 238566 (1925). Швейц. пат. 119468 (1925).
Société des Produits chimiques de Bois. Герм. пат. 413832 (1922). Франц. пат. 556892 (1922).
C. Mariller, L. Granger. Герм. пат. 350690 (1920).

Экстракция с отгонкой растворителя от уксусной кислоты

- Agfa.** Герм. пат. 302672 (1915). Австр. пат. 72460 (1915). Австр. пат. 75732 (1916). Швейц. пат. 70768. (1915).
H. Dreyfus. Англ. пат. 283702 (1926).
Bayer. Герм. пат. 312539 (1916). Герм. пат. 314943 (1916). Австр. пат. 89808 (1921).
T. Göering. Герм. пат. 28664 (1883).
I. G. Франц. пат. 633817 (1927). Англ. пат. 295238 (1927).
Soc. An. des Distilleries des Deux Sèvres. Франц. пат. 636825 (1927). Англ. пат. 273744 (1926). Англ. пат. 239992 (1927). Англ. пат. 300246 (1928).
H. Suida. Англ. пат. 255047 (1926). Франц. пат. 618954 (1926). Швейц. пат. 122529 (1926).

Экстракция с отгонкой уксусной кислоты из экстракта

- I. G.** Франц. пат. 633817 (1927).
H. Suida. Герм. пат. 434501 (1925). Канад. пат. 264780 (1926). Канад. пат. 264781 (1926). Франц. пат. 594925 (1925).
H. Suida. Герм. пат. 422073 (1924). Амер. пат. 1624810 (1927). Канад. пат. 259147 (1926). Англ. пат. 218271 (1924).
H. Suida. Герм. пат. 424666 (1924). Амер. пат. 1624811 (1927). Канад. пат. 255146 (1926). Англ. пат. 218272 (1924).
H. Suida. Герм. пат. 451179 (1925). Амер. пат. 1621441 (1927). Канад. пат. 236553 (1926). Англ. пат. 230447 (1925).

H. Suida. Канад. пат. 274719 (1927). Англ. пат. 275158 (1927). Франц. пат. 634202 (1927). Австр. пат. 109173 (1927).

H. Suida. Англ. пат. 255043 (1926). Швейц. пат. 122068. (1926).

H. Suida. Амер. пат. 1624812 (1927). Франц. пат. 504961 (1925).

H. Suida. Англ. пат. 255047 (1926). Франц. пат. 618954 (1926). Швейц. пат. 122529 (1926).

H. Suida. Франц. пат. 639112 (1927).

Экстракция путем связывания уксусной кислоты солями и получение уксусной кислоты нагреванием кислых солей

Harburger chemische Werke. Герм. пат. 292959 (1915). Датск. пат. 21175 (1916). Шведск. пат. 421/2 (1917).

Holverkohlungsindustrie. Франц. пат. 652965 (1928). Канад. пат. 285930 (1928).

Holzverkohlungsindustrie. Франц. пат. 652957 (1928). Канад. пат. 285928 (1928).

Holzverkohlungsindustrie. Франц. пат. 652966 (1928). Канад. пат. 285929 (1928).

Экстракция посредством связывания уксусной кислоты поглощающими веществами.

S. Behrens. Герм. пат. 281093 (1914).

Bayer. Герм. пат. 310992 (1916).

Holzerkohlungsindustrie. Герм. пат. 472399 (1924).

Обработка жидкой кислоты веществами, связывающими воду.

Griesheim. Герм. пат. 23071 (1909).

Holzverkohlungsindustrie A. G. Франц. пат. 651944 (1928). Бельг. пат. 350179 (1928).

Перегонка со вспомогательными средствами

Agfa. Герм. пат. 282263 (1914).

G. Glock. Герм. пат. 130439 (1901). Швейц. пат. 16508 (1902).

G. Glock. Герм. пат. 140220 (1902).

I. Rohrmann. Герм. пат. 61754 (1891). Швейц. пат. 5432 (1891)

S. Rohrmann. Герм. пат. 66761 (1892).

Société des Etablissements Barbet. Франц. пат. 620332 (1925). Швейц. пат. 125707 (1927).

Haworth a. Nelson Ltd. Герм. пат. 281827 (1926). Франц. пат. 637389 (1927).

H. Suida. Герм. пат. 422073 (1924). Амер. пат. 124810 (1927). Канад. пат. 251147 (1926).

Перегонка веществами, дающими с водой азеотропическую смесь

Fabrique de soie artificielle de Tubize. Герм. пат. 435220 (1923). Амер. пат. 1660418 (1928). Англ. пат. 213914 (1924).

A. Golodetz a. B. Benediks. Герм. пат. 286425 (1911).

I. G. Англ. пат. 294626 (1928).

L. Maeckwald. Герм. пат. 172931 (1904).

Soc. An. des Distilleries des Deux Sèvres. Англ. пат. 226822 (1924). Франц. пат. 605208 (1925). Герм. пат. 469823 (1924). Амер. пат. 1668380 (1928).

Soc. An. Peragil. Франц. пат. 623680 (1926).

Soc. E. Coppée et Co. Франц. пат. 558875 (1922).
Soc. E. Coppée et Co. Англ. пат. 228832 (1923). Франц. пат. 565265 (1923).

Soc. des Produits chimiques de Clamecy. Англ. пат. 269927 (1927). Франц. пат. 628785 (1926).

М. Д.

По поводу брошюры «Ближайшие задачи подсочного промысла на Севере», изд. Северного краевого издательства, 1934 г.

А. А. Бессер

Терпентинное производство в его существенной форме базировалось до сего времени на краткосрочной подсочке сосновых насаждений, но развитие этой формы с достаточной ясностью говорит о невозможности в полной мере удовлетворить нужду в канифоли и терпентинном масле практикующимся ныне способом, связанным с использованием лесосек, поступающих в рубку в ближайшие 5—6 лет. Ведение лишь краткосрочной подсочки не дает уверенности в надлежащем темпе рационализации терпентинного хозяйства и необходимого стимула для его развертывания, поэтому наряду с системой краткосрочной подсочки на очередных лесосеках вводится система устройства длительных подсочных хозяйств.

В южных зонах, в зонах с теплым и умеренным климатом возможна система организации многолетних подсочных хозяйств с интенсивными методами воспитания насаждений, с мерами ухода за лесом, с однообразным методом подсочки всех деревьев, с расчленением их на группы и сроки вырубок и т. д. В более северных зонах и в частности в Севкрае применима упрощенная система с включением под подсочку спелых и припевающих сосновых насаждений.

Такой порядок уже принят для сосновых насаждений Украины и ЦЧО, где намечен охват всех спелых насаждений (61—100 лет) 20- и 17-летней упрощенной многолетней подсочки.

Несмотря на все принятые меры мы все же имеем значительное недовыполнение производства сырья — живицы — в минувшей пятилетке.

Где кроется причина трудности угнаться за все возрастающими темпами, требующими огромного развития добычи живицы?

Оценивая цифры мирового производства продуктов терпентинного хозяйства, иностранные экономисты и деятели подсочки замалчивают значение развивающегося у нас производства канифоли и скипидара и все еще продолжают уверять, что терпентинный промысел в наших широтах и на нашей сосне не может существовать. Отражение такого взгляда мы видим у автора книги «Терпентинные масла» французского ученого Г. Дюпона, крупнейшего лесохимика. На карте, помещенной на 12 стр. этой книги («Страны, где растут хвойные деревья») весь наш Союз примерно от УССР до северной границы Казакстана значится как «области, покрытые сосной и елью, где добывание живицы невозможно». А между тем в 1933 г. мы уже стали в первые ряды в мировом производстве живицы по территориальному охвату. Климатические факторы мы победили, но помимо географической широты, причины, не зависящей от воли человека и суживающей потенциальные возможности значительного извлечения терпентина из наших обширных сосновых насаждений, есть целый ряд моментов, способствующих повышению производственных показателей, имеющих непосредственную связь с правильной постановкой дела подсочки. Качество работы, поднятие средней производительности карры с учетом территориальных особенностей, каждодневная практическая проверка всех стадий работы, организация вздымщиков и сборщиков в бригады, выработка с ними подекадных планов, рациональная расстановка рабочих по роду работ, закрепление основных кадров рабочей силы и улучшение их культурно-бытового положения, боевой темп, вятый с самого начала образования производственных участков, техническое вооружение промысла кадрами, технико-административный инструктаж рабочих участков,

переход к сдельной норме за количество производственных вздымков, выдача премий за высокую производительность и за высокое качество работы, социалистическое соревнование — вот основные этапы ударнической работы в организации промыслов. Борьба за поднятие производительности создает условия, при которых главнейший фактор — климат — может быть сведен до минимума.

Работники подсочного хозяйства часто указывают на нерентабельность подсочки на севере, ссылаются на трудность освоения сосновых насаждений вследствие климатических условий, на слабую производительность северной сосны, на необходимость переключения подсочки с севера на юг Союза, на уменьшение срока эксплуатации лесосек до 1—2 лет, на невозможность создания там длительных подсочных хозяйств и, между прочим, на преждевременность включения в текущую пятилетку фонда добычи еловой живицы — вредная и недопустимая теория.

С капиталистической точки зрения рентабельность, прибыль действительно являются основным фактором развития производства. Это мерило не подходит для социалистического хозяйства, где развитие производства не подчинено конкуренции и обеспечению капиталистической прибыли, а идет по пути защиты интересов общенародного хозяйства, по принципу планового руководства и непрерывного подъема материальных и культурных условий трудящихся.

Интересы общенародного хозяйства говорят о необходимости всемерного внедрения подсочки именно на севере, где сконцентрированы наши основные массивы, без вовлечения которых мы не в состоянии широко развить терпентинное производство. Сосновые леса юга и средней полосы РСФСР даже при интенсивнейшем в них хозяйстве еле покроют в ближайшее время 25% потребности нашей промышленности в канифоли и терпентинном масле.

Вот почему все внимание должно быть направлено к проблеме освоения подсочкой сосновых, а также и еловых насаждений севера.

Ячейка ВНИТО треста Севхимлес указала нам путь, как надо браться по-большевистски за изыскание новых возможностей увеличения фонда канифоли и терпентинного масла.

Определение новых путей, зостренное внимание к методам наибольшего продуцирования карры, к увеличению смолоэффективности сосны, к развитию промышленной подсочки ели, сбору новых видов канифолесодержащего сырья (серы-барраса просмоленной стружки, еловой серки) — все это указывает на большой интерес работников Севкрая к вопросам применения более действительных и совершенных методов подсочки в условиях сурового климата, улучшения техники и обеспечения правильной организации труда на терпентинных промыслах. В выпущенной ячейкой ВНИТО треста Севхимлес брошюре освещены три кардинальных вопроса: 1) возможности интенсификации подсочки сосны, 2) возможности освоения подсочкой неэксплуатируемых сосновых насаждений и 3) подсочка ели.

В главе «Повышение производительности труда и продуктивности карры» помещены: показатели работы вздымщика и сборщика, объединенных в одном лице, борьба за работу острым инструментом путем внедрения на промыслах института точильщиков, учащенные подновки, комбинированная карра, подсочка по старым каррам, полуподновками, сбор серы-барраса и снятие просмол-стружки со старых карр.

Вторая глава — «Освоение длительной подсочкой неэксплуатируемых сосновых насаждений», — к сожалению носит декларативный характер и не указывает методов освоения лесов длительной подсочкой в условиях севера.

Наибольший интерес представляют главы: «Подсочка ели» и «Сбор и переработка еловой серки».

Изданная Северным краевым издательством брошюра В. Ф. Ивинского «Подсочка ели» освещает работу,

произведенную трестом в 1932 г. при подсочке ели на опытных участках каррой «рыбья кость» (предложение В. Ф. Ивинского); получились настолько удовлетворительные результаты, что применение ее в промышленном масштабе несомненно даст толчок к увеличению общего сбора живицы.

Эти опыты представляют интерес для производства пластических масс.

Подсочка ели для получения еловой баррасирующей живицы в усах и в направляющем желобке упомянутой выше карры может дать баррас с содержанием терпентинного масла до 10—12%. Попутная эксплуатация еловых насаждений даст возможность значительно увеличить фонд терпентинного масла.

Анализ елового барраса, произведенный Государственным научно-исследовательским институтом пластических

масс и искусственных смол в Ленинграде дал следующие показатели:

В скипидаре, отогнанном от барраса, установлено содержание пинена в количестве 23% и β -пинена — 47%. Сатурацией можно из данного скипидара выделить около 53% твердого борнилхлорида, что приблизительно соответствует количеству этого продукта, получающегося обработкой живичного соснового скипидара среднего качества. Таким образом скипидар из елового барраса примерно равен по качеству живичному сосновому, и для целей производства камфоры институт считает еловый скипидар вполне пригодным. Количество скипидара в баррасе было около 8%.

Будем надеяться, что дальнейшая проработка всех затронутых книгой ячейки ВНИТО треста Севхимлес вопросов даст в ближайшее время эффект в смысле изыскания тем подсочки сосновых и еловых лесов севера.

СПРАВОЧНЫЙ ОТДЕЛ

Публикация о выдаче авторских свидетельств на изобретения.

№ 32492 (кл. 120, 5, 11) А. Жидкова, Ю. Жвирблянского и С. Герасимова (спр. о перв. № 106261 от 28 марта 1932 г.). Способ получения спиртов и кислот из жомовой воды, отличающейся тем, что упаренную жомовую воду нейтрализуют известковым молоком и нагревают до 140—150° в автоклаве, выходящие же из последнего пары, с целью получения метилового спирта, направляют на ректификацию, из остатка же, после его разложения серной кислотой, отгоняют уксусную кислоту и затем под вакуумом молочную кислоту при помощи перегретого водяного пара (стр. 53 и 84).

Публикация о выдаче справок о первенстве заявок («Вестник Комитета по изобретательству» № 10 за 1933 г.).

- № 134674 (кл. 10в, 2) от 11 сентября 1933 г. И. Д. Шор — на способ получения топливных брикетов.
- № 134414 (кл. 121, 1933 г.) от 5 сентября 1933 г. С. П. Скрыльникову — на способ получения активированного угля.
- № 134909 (кл. 12о, 25) от 16 сентября 1933 г. О. О. Шамаль — на способ изготовления искусственной камфоры.

4. № 134189 (кл. 12г, 2) от 31 августа 1933 г. С. П. Насакину — на способ переработки подсмольной воды.

5. № 134232 (кл. 12г, 12) от 1 сентября 1933 г. Н. П. Клячину — на способ получения уксусной кислоты разложением древесного порошка.

Публикация о выдаче справок о первенстве заявок

„Вестник Комитета по изобретательству“ № 11, 1933 г. № 135418 (кл. 10 а, 34; 17 е, 7) от 27 сентября 1933 г.

А. И. Цветкову — на водо-воздушный холодильник.

№ 136248 (кл. 12 л, 3) от 16 октября 1933 г. Т. З. Рудному и А. Я. Шейнману — на установку для улавливания газов и летучих растворителей.

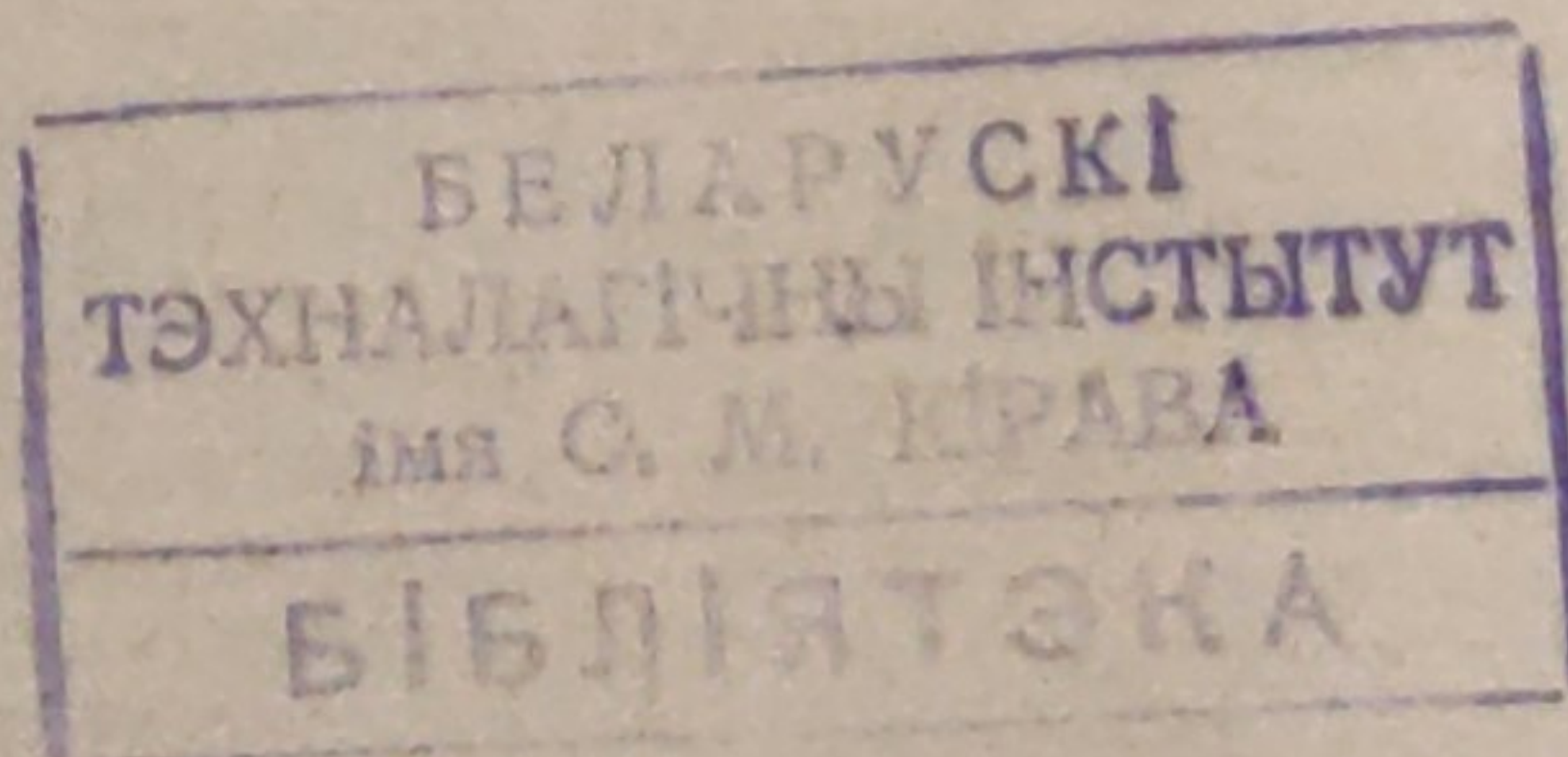
№ 136119 (кл. 120,5) от 15 октября 1933 г. Б. М. Белову и И. А. Хургину — на способ получения этилацетата.

№ 13614 (кл. 120,5) от 15 октября 1933 г. Г. А. Дмитриеву и А. Д. Маликову — на способ выделения глицерина, полученного путем сбраживания сахаросодержащих растворов.

№ 135626 (кл. 120,10) от 3 октября 1933 г. Н. Н. Рябову — на способ получения ацетата.

№ 135513 (кл. 12 ч, 1) от 1 октября 1933 г. В. Н. Козлову и С. П. Насакину на способ обугливания древесины.

№ 136081 (кл. 12 ч, 1) от 13 октября 1933 г. И. В. Филиповичу — на способ обработки смолы и другого сырья растворителями.



Редколлегия: Я. М. ЧЕРНЯХОВСКИЙ (отв. редактор), С. П. НАСАКИН (зам. отв. редактора), Д. М. МАКСИМОВ, проф. И. В. ФИЛИПОВИЧ, проф. Л. П. ЖЕРЕБОВ, проф. В. Н. КРЕСТИНСКИЙ, А. Л. ПИРЯТИНСКИЙ, проф. В. Н. КОЗЛОВ, Д. А. ЕРЕЦКИЙ, Я. Ф. КАНЕВСКИЙ

Издатель: ГОСЛЕСТЕХИЗДАТ

Уполномоченный Главлита № В—83274

Техред Г. В. КОНДЗЕРОВСКИЙ.

Формат 62×88¹/₈

Объем 3¹/₂ печ. л. Печ. зн. в печ. л. 60 000. Тираж 2 500. Сдан в набор 22/III 1934 г. З. Т. 244. Подписан к печати 20/IV 1934 г.

Интернациональная (39) тип. Мособлполиграф, ул. Скворцова-Степанова, 3

**ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА на 1934 год
НА ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ
ТЕХНИКО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ И
ПЛАНОВО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ**

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Орган Главного управления лесохимической промышленности „Союзлесхим“

Журнал „**ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**“ борется за выполнение промфинплана заводов, предприятий и подсочных промыслов лесохимической промышленности и рассчитан на членов ИТС, инженеров, техников, хозяйственников, экономистов, плановиков, преподавателей и студентов вузов, а также на производственный актив предприятий и промыслов лесохимической промышленности.

„**ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**“ освещает: жизнь заводов лесохимии, подсочных промыслов и борьбу их за промфинплан; технико-экономические результаты; проектирование и строительство новых предприятий и подсочку; ацето-метиловое производство; канифольно-терпентинное и канифольно-экстракционное производство; газификацию древесины, гидролиз древесины, пластификацию древесины и использование отходов; строительство новых предприятий, работу научно-исследовательских институтов, критику и библиографию.

Подписная плата: год—15 р., полгода—7 р. 50 к.

Подписка принимается Гослестехиздатом, Москва, Рыбный пер., 3 (тел. 1-28-41), общественными организаторами подписки на предприятиях и повсюду на почте.

Общественные организации предприятий и промыслов лесохимической промышленности!

Выделяйте общественных организаторов подписки, проводите на предприятиях распространение лесных технических журналов среди рабочих и ИТР.

РАСЧУТЫ
ОТДЕЛ
№ 3315
50
2

ПЕЧАТЬ—ОСТРЕЙШЕЕ ОРУДИЕ, при помощи которого партия ежедневно, ежечасно говорит с рабочим классом на своем, нужном ей языке.
И. Сталин.

ИТР, РАБОЧИЙ, ЗАПОМНИ!

Лесной технический журнал повышает твою квалификацию и помогает тебе в борьбе за успешное выполнение техпромфинплана.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА на 1934 г.

НА ЛЕСНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ ГОСЛЕСТЕХИЗДАТА:

„ЛЕСНАЯ ИНДУСТРИЯ“ (б. Лесопромышленное дело) — ежемесячный руководящий журнал Наркомата лесной промышленности в области экономики, политики и организации всех отраслей лесной промышленности.

Рассчитан на руководящие кадры лесной промышленности, хозяйственников, экономистов, плановиков, инженеров, преподавателей, студентов и научных работников.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА: год—21 р., полгода—10 р. 50 к.

„ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО и ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ“ — ежемесячный руководящий журнал Наркомлеса в области механизации, рационализации и организации лесозаготовок и сплава.

Рассчитан на инженеров, техников, руководителей и других работников лесозаготовительных и сплавных трестов, леспромхозов, лесхозов, леспромхозов, сплавных контор и участков.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА: год—18 р., полгода—9 р.

„БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ“ — ежемесячный руководящий научно-технический и производственно-экономический журнал в области бумажно-целлюлозной промышленности.

Рассчитан на инженеров, техников, плановиков, экономистов, хозяйственников и учащихся, а также на актив производственной общественности.

Кроме того—на потребителей бумажной продукции: полиграфическое, издательское, табачное и другие производства.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА: год—18 р., полгода—9 р.

„ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ“ — ежемесячный технико-производственный и планово-экономический журнал лесохимической промышленности.

Рассчитан на инженеров, техников, экономистов, производственников, хозяйственников, преподавателей, студентов вузов, а также на работников среднего звена лесохимической промышленности

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА: год—15 р., полгода—7 р. 50 к.

„МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДЕРЕВА“ (быв. „Лесопиление и деревообработка“) — ежемесячный производственно-технический журнал, разрабатывающий вопросы производственно-технических, научно-исследовательских работ всех отраслей деревообделывающей промышленности: фанерной, мебельной, лесопильной и специальные производства.

Рассчитан на инженеров, техников, проектировщиков, руководителей трестов и предприятий, научно-исследовательских работников, преподавателей и студентов вузов.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА: год—12 р., полгода—6 р.

„ДЕРЕВООБРАБОТКА“ — новый ежемесячный массовый технический журнал Наркомлеса и ОЗОТ деревообрабатывающей промышленности.

Журнал рассчитан на мастера, бригадира и квалифицированного рабочего всех отраслей деревообрабатывающей промышленности, а также на членов и актив ЗОТовских ячеек.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА: год—4 р. 80 к., полгода—2 р. 40 к.

„ЛЕСОРУБ и СПЛАВЩИК“ (бывш. „Лесосплав“) — ежемесячный массовый производственно-технический журнал Наркомлеса, ЦК профсоюза леса и сплава и ОЗОТ.

Журнал борется за техпромфинплан и освоение лесорубами и сплавщиками механизмов на лесозаготовках и лесосплаве.

Рассчитан на лесоруба, сплавщика, бригадира и всех рабочих, занятых на лесозаготовках и сплаве.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА: год—4 р. 80 к., полгода—2 р. 40 к.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ: Гослестехиздатом, Москва, Рыбный пер. 3, комн. 64 (тел. 1-28-41), общественными организаторами подписки на предприятиях и повсюду на почте.

Общественные организации каждого предприятия лесной промышленности, лесо- и фанеро-завода, мебельной фабрики, леспромхоза, лесхоза, сплавучастка, запани, промысла, выделяйте общественных организаторов подписки, проводите среди рабочих и ИТР распространение лесных технических журналов.

ГОСЛЕСТЕХИЗДАТ