05
1468

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

1

ГОСЛЕСТЕХИЗДАТ МОСКВА 1939

Scanned by TapScanner

05
1468 1-6

Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

БЕЛОРУССКОГО ЛЕСОТХНИЧЕСКОГО
Отдел
Шифр
Инв.
БИБЛИОТЕКА

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ и ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ
ОРГАН НАРОДНОГО КОМИССАРИАТА ЛЕСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

РЕДАКЦИЯ
Москва, Рыбный, 3. Тел. 2-69-22

№ 1 ЯНВАРЬ 1939

ГОД ИЗДАНИЯ ВТОРОЙ

Содержание

По ленинскому пути 2
Л. В. Гордон—О работе Центрального научно-исследовательского института лесохимической промышленности (ЦНИЛХИ) в 1938 и 1939 гг. . . 5

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

П. Н. Одинцов — Влияние методов получения лигнина на его химическую природу 10
Н. В. Чалов — Выходы лесохимикатов при газификации древесины в виде щепы в генераторах типа AVG 18
С. Н. Ушаков, И. И. Матвеев и О. Б. Ив. — Феноллигниновые смолы . . . 23
П. А. Бобров, М. Ф. Саненкова, В. А. Курдюмова, Р. И. Андрейчикова—Оксикислоты лиственных древесных смол 32
А. А. Деревягин, З. М. Володуцкая — О составе фракций при закреплении кустарного спирта 35
В. И. Шарков — О химическом составе древесной коры 41

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

Р. И. Андрейчикова и М. А. Атабекова—Получение пищевой уксусной кислоты при помощи хромового ангидрида 46
Д. И. Элькин—Получение ацетона из подсмольной воды 50

ОБМЕН СТАХАНОВСКИМ ОПЫТОМ

Н. М. Вишневский—Стахановцы Киевского лесохимического завода 53
В. Л. Агентов—Новая система заготовки осмола на Плесецком заводе . . . 55
Н. Н. Камелов — Стахановец Лукьянов 57

ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

М. П. Гронский — Практические исследования формования древесных плит на опытной установке с вакуумфильтром 58
П. Н. Хухрянский—Пропитка древесины ели сахаром 63

РЕФЕРАТЫ

С. Г.—Крекинг канифоли 65
С. К.—О новом методе расщепления некоторых эфиров 66
С. Г.—Гидрогенизированная канифоль „стейбилит“ 66

ЗАЯВКИ И ПАТЕНТЫ

С. К.—Публикация о выдаче авторских свидетельств на изобретения за июль 1938 г. 67

БИБЛИОГРАФИЯ 67

Scanned by TapScanner

По ленинскому пути

Пятнадцать лет назад — 21 января 1924 г. — перестало биться пламенное сердце вождя и учителя всех трудящихся — Владимира Ильича Ленина, гениального стратега социалистической революции.

Жизнь Ленина вечно будет служить человечеству примером борьбы за народное счастье, примером беззаветной любви к трудящимся.

Ленин поднял против эксплоататоров могущественнейшее, всепобеждающее оружие пролетариата — учение Маркса и Энгельса. Он разоблачил и разгромил всех врагов марксизма, всех оппортунистов и предателей, пытавшихся выхолостить, извратить самое боевое, самое революционное и жизненное учение.

Ленин развил учение Маркса и Энгельса, обогатив его всесторонним научным анализом и объяснением экономических и политических явлений, обнаружившихся в эпоху империализма, разработкой новой, законченной теории социалистической революции, теории о возможности победы социализма в отдельных странах.

Ленин создал кадры пролетарских борцов-революционеров, воспитал и закалил их в борьбе с врагами марксизма. Он организовал партию большевиков — партию нового типа, вооружил ее марксизмом-ленинизмом, поставил ее в авангарде рабочего класса и трудящихся крестьян и двинул их на штурм капитализма. Под руководством гениального Ленина и его ближайшего соратника товарища Сталина трудящиеся массы капиталистической России совершили Великую Октябрьскую социалистическую революцию, отвоевав у мирового капитализма одну шестую часть земного шара.

Сломать старый, загнивший мир капитализма, уничтожить эксплоатацию человека человеком и построить новый мир свободного труда во имя блага и счастья народа — вот какой благодарной задаче посвятил всю свою жизнь Ленин. И потому так неизмеримо велика любовь к нему всех трудящихся. Ленин стоит над миром как ослепительно сверкающая вершина, к которой прикованы взгляды всего человечества, которая вселяет надежду угнетенным, освещает им путь к освобождению, к счастью, зовет вперед, к коммунизму.

Дело Ленина победило в нашей стране. От имени большевистской партии, выпестованной Лениным, товарищ Сталин дал историческую клятву неуклонно следовать учению Ленина, заветам Ленина: держать высоко и хранить в чистоте великое звание члена партии; хранить единство нашей партии, как зеницу ока; хранить и укреплять диктатуру пролетариата; укреплять всеми силами союз рабочих и крестьян; укреплять и расширять Союз Советских Социалистических Республик; крепить Красную армию, наш Красный флот; укреплять и расширять союз трудящихся всего мира — Коммунистический Интернационал.

Пятнадцать лет, прошедшие после II Всесоюзного съезда Советов, где товарищ Сталин дал эту историческую клятву, являются свидетелями неуклонного движения нашей партии, нашего государства, нашего советского народа по этому завещанному гениальным Лениным пути. Под руководством великого Сталина, большевистской партии и советского правительства трудящиеся Советского Союза одержали много блестящих побед. На голову разбиты в нашей стране все враги дела Ленина. В непримиримой борьбе против троцкистско-зиновьевско-бухаринской и буржуазно-националистической банды, в борьбе против этой подлой шайки двурушников, предателей революции, шпионов, вредителей и убийц, продавшихся иностранным разведкам и ставших агентами фашизма, еще более укрепилось единство нашей партии, еще выше поднялись авторитет и звание члена партии. Безграничны любовь и доверие народа к Коммунистической партии, к товарищу Сталину. Ярким доказательством этого является победа сталинского блока коммунистов и беспартийных на выборах в Верховные Советы СССР, союзных и автономных республик. Голосуя за этот блок, весь советский народ голосовал за Советское правительство, за партию большевиков, за великого Сталина, за дело Ленина — Сталина. Достигнуто полное

Scanned by TapScanner

морально-политическое единство советского народа. «В нашей стране сблизились и соединились в одно целое две великие силы: народ и коммунизм» (В. Молотов).

Непрерывно укрепляя диктатуру пролетариата и союз рабочих и крестьян, наша партия, советское правительство под руководством товарища Сталина, на основе ленинско-сталинской национальной политики создали нерушимую сталинскую дружбу, всеобщее взаимное доверие и любовь между всеми народами великого Советского Союза, которые под знаменем Сталинской Конституции живут счастливой, радостной жизнью.

За пятнадцать лет без Ленина трудящиеся массы идут по ленинскому пути под руководством большевистской партии, товарища Сталина. В борьбе за коммунизм они сметают со своего пути все и всякие препятствия, сокрушают всех врагов народа. Советский народ выполнил ленинский план построения социализма в нашей стране, разработанный и осуществленный гением великого Сталина. Отсталая, убогая, нищая страна за годы сталинских пятилеток преобразована в страну передовой индустрии, вооруженной новейшей техникой, в страну машинизированного коллективного сельского хозяйства, в страну могучую, независимую, имеющую непобедимую Красную армию, Красный морской флот, Красную авиацию, силу которых знают все враги Советского Союза. Высоко поднят международный престиж СССР как борца за мир во всем мире.

В СССР уничтожены все эксплоататорские классы. Остались класс рабочих, класс крестьян, советская интеллигенция. Остались труженики свободного социалистического государства рабочих и крестьян, завоевавшие себе право на труд, отдых, образование, материальное обеспечение в старости, при потере трудоспособности. Эти права записаны в великой Сталинской Конституции, поднявшей народы Советского Союза на вершину социалистической демократии, свободного творчества, культуры. Социализм прочно вошел в быт советского народа.

Ленинские заветы, ленинские планы осуществлены. Под руководством верного друга и ближайшего соратника Ленина — гениального вождя народов товарища Сталина — возведено великое, светлое здание социалистического общества. Создано государство нового типа, которое опирается на творчество всего народа. Навсегда уничтожены в нашей стране частная собственность на средства производства, эксплоатация человека человеком, угнетение. Советский народ навсегда избавлен от ужасов безработицы, нищеты, голода, вымирания.

Дело Ленина бессмертно. Оно живет и побеждает.

Оно живет в героической борьбе нашего народа за коммунизм, во всех делах и подвигах советских людей во имя процветания, могущества и славы социалистической родины. Оно живет в сердцах и мыслях всего передового и прогрессивного человечества, борющегося против капиталистического рабства и фашистского варварства.

Сила дела Ленина заложена в его учении, в марксизме-ленинизме, в революционной теории. Этим могучим оружием в совершенстве владеет партия Ленина — Сталина, ведущая трудящихся от одной победы социализма к другой. И этим всепобеждающим учением — марксистско-ленинской теорией — партия большевиков, ее ленинско-сталинский Центральный комитет, товарищ Сталин вооружают весь советский народ. «Краткий курс истории ВКП(б)» является огромным вкладом в сокровищницу марксизма-ленинизма, в дело вооружения нашего народа передовой теорией. Трудящиеся нашей страны с огромным воодушевлением встретили выход в свет этого замечательного труда, и каждый партийный и непартийный большевик приступил к его глубокому изучению, потому что

«Изучение истории ВКП(б) обогащает опытом борьбы рабочих и крестьян нашей страны за социализм.

Изучение истории ВКП(б), изучение истории борьбы нашей партии со всеми врагами марксизма-ленинизма, со всеми врагами трудящихся помогает овладевать большевизмом, повышает политическую бдительность.

Scanned by TapScanner

Изучение героической истории большевистской партии вооружает знанием законов общественного развития и политической борьбы, знанием движущих сил революции.

Изучение истории ВКП(б) укрепляет уверенность в окончательной победе великого дела партии Ленина — Сталина, победе коммунизма во всем мире»[1].

Пятнадцатилетие со дня смерти В. И. Ленина наша страна, советский народ встречают под знаком грандиозных побед социализма, торжества дела Ленина. Но эти победы не должны успокаивать нас, расхолаживать наш творческий энтузиазм. Вооружаясь марксизмом-ленинизмом, мы должны еще более повысить бдительность к происка м врагов, напрячь все свои силы в борьбе за достижение полного торжества коммунизма.

Вступая в шестнадцатый год жизни без Ленина, рабочие, колхозники, советская интеллигенция еще теснее сплотятся вокруг великого продолжателя дела Ленина — товарища Сталина, вокруг Коммунистической партии и советского правительства и удесятерят свои усилия для выполнения поставленных задач. Главная задача — укрепить трудовую дисциплину на производстве, увеличить производительность труда, добиться перевыполнения плана, а это значит увеличить богатство страны, еще более укрепить могущество и обороноспособность родины, поднять еще выше материальное благосостояние всего советского народа. Задача почетная и достойная трудящихся нашей счастливой родины. И нет никакого сомнения, что стахановцы, ударники, все честные труженики — партийные и непартийные большевики — выполнят ее с честью. Сметая со своего пути остатки вражеского охвостья, ликвидируя последствия вредительства, укрепляя дисциплину труда и борясь с дезорганизаторами производства, трудящиеся еще более повысят новую, социалистическую производительность труда, добьются перевыполнения плана.

Великие идеи Маркса — Энгельса — Ленина — Сталина торжествуют в СССР и вдохновляют трудящихся капиталистических стран на борьбу с капитализмом, фашизмом, угнетением. Вооруженный идеями марксизма-ленинизма, сплоченный вокруг большевистской партии и советского правительства, под руководством вождя и друга всех трудящихся товарища Сталина советский народ гордо идет вперед, к новым, всемирно-историческим победам.

---

[1] История Всесоюзной Коммунистической партии (большевиков), Краткий курс, стр. 4.

Scanned by TapScanner

О работе Центрального научно-исследовательского института лесохимической промышленности (ЦНИЛХИ) в 1938 и 1939 гг.

Л. В. ГОРДОН

Основные задачи ЦНИЛХИ сводятся к организации и выполнению научно-исследовательских работ по химической обработке и переработке древесины и по разрешению технико-экономических проблем, возникающих как в процессе текущей работы лесохимических предприятий, так и при разработке перспектив дальнейшего ее развития.

К настоящему времени значение института переросло рамки существующего профиля лесохимической промышленности и во многих вопросах является более широким, тесно связывая лесохимию с лесной промышленностью в целом (например пропитка древесины, специальные виды топлива для автотракторного парка) и с другими отраслями народного хозяйства (машиностроение, тяжелая промышленность, транспорт и др.).

Институт является почти единственным в мире, всесторонне охватывающим различные вопросы химической обработки и переработки древесины. Но только в условиях нашей страны институт имеет все возможности для организации и действительно комплексного разрешения важнейших народнохозяйственных проблем, так или иначе связанных с лесохимическими производствами.

Институт явился родоначальником некоторых новых лесохимических производств, в частности по облагораживанию древесины, по получению некоторых новых продуктов из древесных смол и по получению новых видов канифольных продуктов.

Однако в течение ряда лет институт вел свою работу в значительной мере оторванно от текущей работы промышленности и от разработки перспектив ее развития.

Этому способствовали многотемность планов, неактуальность многих разрабатываемых тем, некомплексное изучение вопросов и медленные темпы научной работы. Прямым следствием этого являлся часто неправильный выбор методов и направлений при разрешении важнейших вопросов лесохимии.

Отрыв от промышленности повлек за собой и задержку внедрения тех законченных работ, которые представляли интерес для промышленности.

Разумеется, что такая организация работ, такая «ориентация» являлась делом вражеских рук, которые были приложены к институту и лесохимической промышленности.

В результате всего этого ЦНИЛХИ лишь частично оправдывал свое назначение научного центра лесохимической промышленности, не давал тех результатов, которых можно было ждать от большого коллектива научных работников. Это относилось и к тематике, предназначаемой обеспечивать необходимыми показателями проектирование и новое строительство лесохимических предприятий, и к тематике, связанной с удовлетворением текущих нужд промышленности.

Вопросы приведения в порядок на научной основе технологического режима заводов, улучшения использования оборудования, повышения качества продукции и снижения потерь занимали небольшое место в планах работ института за прошлые годы.

Поворот работы института был начат после постановления февральско-мартовского пленума ЦК ВКП(б) от 1937 г. об упорядочении работ промышленности и борьбе с последствиями вредительства. Пленум особо подчеркнул задачи исследовательских институтов по регламентированию технологических процессов химических производств, по автоматизации процессов и созданию рациональных методов контроля производства. Однако более эффективно и реально этот поворот был осуществлен лишь в 1938 г.

В плане 1938 г. перестройка деятельности института и активизация его работы по оказанию технической помощи

Scanned by TapScanner

лесохимической промышленности отразились следующим образом: из плановых и внеплановых тем полностью или в большей своей части были направлены на помощь действующим предприятиям 25% всего числа тем, не считая ряда мелких заданий. Получение показателей для проектирования и материалов для оперативной работы промышленности (в том числе стандарты) предусматривалось в 40% тем. Перспективных работ было 25% и теоретических 10% от общего числа тем.

Значительная часть работ 1938 г. проведена институтом непосредственно на предприятиях. Кроме того, институт совместно с промышленностью участвовал в установлении твердых технологических режимов на заводах, что также имело свое значение в укреплении и развитии связи института с предприятиями.

Разумеется, всего этого еще не достаточно, и необходима серьезная работа по дальнейшему укреплению связи с промышленностью, с ее инженерно-техническими работниками и стахановцами. В частности еще не организованы подлинная связь института с заводскими лабораториями, методическое руководство их работой. В этом есть вина и отдельных работников некоторых заводов, проявляющих тенденцию к игнорированию института и оспариванию авторских прав его работников.

До сих пор ни отчеты о работах института, ни поставленная в достаточной мере информация о заграничном опыте не доходят по вине института до заводов, а между тем это явилось бы серьезным фактором как технической помощи предприятиям, так и повышения квалификации заводских работников.

До сих пор крайне слаба связь с Гипролесхимом, несмотря на взаимную заинтересованность в этой связи и Гипролесхима и института.

Таково положение. Что же дал, однако, институт в 1938 г. для промышленности?

Подавляющее большинство тем институтом выполнено.

Надо сказать, что в числе недовыполненных тем есть и весьма актуальные, как, например, брикетирование древесных опилок и древесноугольной мелочи — тема, имеющая большое народнохозяйственное значение. Однако и по этой теме получен ряд ценных материалов и ведется проектирование прессовых агрегатов промышленного типа. Далее, не закончена разработка мероприятий по переводу уксусно-экстракционных заводов на менее огнеопасные растворители, частично вследствие необходимости дооборудования Михайловского завода, где намечалось проведение соответствующих опытов, а также некоторые другие темы.

Из этих примеров видно, что институт в 1938 г. все же имел отдельные прорывные участки и должен в 1939 г. принять дополнительные меры по обеспечению нормальной работы.

Узким местом в работе 1938 г., как и прошлых лет, являлось в основном отсутствие удовлетворительной экспериментальной базы как в результате недостаточности борьбы за ее создание, так и недостаточного отпуска кредитов.

В 1938 г. институт работал в особо неблагоприятных условиях. Необходимая переброска института из Кунцево в Химки была проведена без достаточной подготовки и неорганизованно.

В результате этого институт вынужден был часть лабораторий оставить в Кунцево, что организационно чрезвычайно осложнило всю работу института.

Последствия этого будут еще долгое время ощущаться институтом, если не будет принято безотлагательных действенных мер помощи институту в организации лабораторных помещений и полузаводских установок, а также и жилых помещений в Химках.

Все же активная работа коллективов отдельных лабораторий института дала ряд важнейших законченных работ, дающих промышленности значительный экономический эффект или позволяющих создать новые лесохимические производства.

По канифольно-скипидарному производству

В первую очередь здесь необходимо указать законченную и внедренную уже на Нейво-Рудянском и Горьковском канифольно-терпентинных заводах работу по очистке живицы. Использование крайне простого метода, разра-

Scanned by TapScanner

ботанного в институте тт. Пирятинским, Быховским, Туховицким и Бейлиным и внедренного бригадой института при активном содействии технического персонала Нейво-Рудянского завода, дало возможность заводам систематически выпускать канифоль высших марок (WW и X). Достигаемое при этом повышение качества канифоли дает в пересчете на весь выпуск канифоли Главлесхимом в среднем 10 млн. руб. в год экономического эффекта. Помимо этого, осветленная канифоль дает потребителям возможность выпускать мыло, лаки и бумагу более высокого качества.

Закончена тема под руководством т. Туховицкого по замене бензина в канифольно-экстракционном производстве менее огнеопасными растворителями. Предложено три растворителя, дающих к тому же повышение коэфициента извлечения смолистых веществ из осмола, и определены мероприятия, необходимые для промышленного использования этих растворителей.

На Навлинском заводе проведена опытная выработка высокоплавкой смолы по методу тт. Пирятинского и Туховицкого из еловой серки, на основе чего в 1939 г. планируется промышленное производство этого нового продукта, необходимого для выработки граммофонных пластинок и для качественных лаков.

На заводе «Вахтан» смонтирована крупная полузаводская установка по осветлению экстракционной канифоли отбельными землями, и в ближайшее время будет приступлено к опытным работам.

Разработан метод комплексной переработки смолосодержащей древесины на смолистые вещества и волокно в одном процессе и выявлены основные показатели этого метода.

Таким образом, работы в области канифольно-скипидарного производства, продвижение которых тормозилось прежним научным руководством института, в 1938 г. выполнены полностью с высокими качественными показателями.

По термическому разложению древесины и переработке полупродуктов

Лаборатории института, обслуживающие промышленность сухой перегонки дерева, из года в год не выполняли своих заданий. Впервые в текущем году план работ по этой отрасли выполнен почти полностью. Одновременно с этим лаборатории имеют ряд положительных результатов по отдельным темам.

В частности разработан и проверен на Дмитриевском заводе метод получения пищевой уксусной кислоты с применением хромового ангидрида вместо перманганата, повышающий выход и улучшающий качество пищевой кислоты.

Закончена разработка непрерывного метода получения этилацетата из 50%-ной уксусной кислоты и непосредственно из жижки на колонке системы инж. Леонова.

Проработан и предложен к внедрению метод форэкстракции жижки дихлорэтаном или этилацетатом, повышающий качество уксусной кислоты-сырца.

Бригадой института в составе инж. Салтыкова и Алферовой выявлены причины больших потерь спирта при обеспиртовывании жижки на Ашинском заводе и предложены меры к их устранению, подтвердившие правильность внесенного ранее по этому вопросу предложения стахановки т. Кочкиной.

Разработаны и переданы Ветлужскому заводу промышленные методы переработки смолы на ингибитор (стабилизатор крекинг-бензинов), креолиновые масла для выработки креолина и на растворитель К, применяемый при экстракции канифольных продуктов из еловой серки, и др.

По моторному топливу

Проведены с положительным результатом опытно-промышленные работы по газификации древесины обращенным процессом в камерной печи для получения высококалорийного газа для автотракторного парка.

По облагораживанию цельной древесины

В 1938 г. успешно развивалась под руководством т. Матвеева работа по дальнейшему внедрению прессованной древесины типа «лигностон» в различные отрасли народного хозяйства. В частности окончательно доказана тех-

Scanned by TapScanner

ническая и экономическая целесообразность применения лигностона во вкладышах подшипников прокатных станов взамен бронзы и текстолита. Далее, получены положительные результаты по применению для деталей трущихся частей машин лигностона из древесины хвойных пород, что имеет очень большое значение в деле обеспечения сырьевой базы для производства лигностона. Последняя работа, однако, в крупном масштабе еще не проверена.

Следует отметить также работы по получению слоистого пластика на основе древесного шпона, доведенные до получения показателей для проектирования цеха. Этот материал проверен (с положительным результатом) во вкладышах подшипников прокатных станов, в шестернях и др.

Получена бакелитированная древесина, стойкая к горячей уксусной кислоте (в жидкой фазе), и изготовлены из нее краны, успешно работающие на Дмитриевском заводе.

Особо следует отметить успешно проведенные бригадой т. Алексич работы по огнестойкой пропитке древесины различных пород, причем выявлены показатели, достаточные для проектирования установок по приданию огнестойкости деталям из древесины.

Наконец, разработан метод пропитки антисептиками лиственничных брусьев для вагоностроения, дающий надежную защиту их от загнивания.

По древесноволокнистым материалам

Под руководством т. Теснер разработан ряд данных по технологическому режиму Новобелицкого завода и получены весьма интересные результаты по приданию древесным плитам огнестойкости, в том числе в комбинации с повышением водостойкости и биостойкости плит.

Также и по другим отраслям работы института получены по отдельным темам положительные результаты, указать которые нет возможности за недостатком места.

Тематический план работ института в 1939 г. в значительной своей части непосредственно вытекает из итогов работы в 1938 г. В плане работ 1939 г. из общего числа тем предусмотрено 30% тем по технической помощи действующим предприятиям, 40% тем по выявлению проектных показателей и получению материалов, необходимых для оперативной работы промышленности, 20% тем перспективных и 10% теоретических.

По существу плана следует отметить, что, помимо конкретизации задач отдельных тем и увязки их с определенными действующими или проектируемыми предприятиями, план предусматривает проработку ряда новых, актуальных для промышленности вопросов.

В частности в плане в полном объеме ставятся вопросы использования лесных отходов в целях получения топлива для автотракторного парка лесных районов.

Ряд тем предусматривает дальнейшее внедрение разработанных институтом методов (очистка живицы, винсол, пищевая уксусная кислота, формалин, вкладыши подшипников, колодки для стройинструментов и др.) и оказание технической помощи предприятиям по рационализации технологических процессов.

Нельзя не отметить в связи с этим задержку внедрения промышленностью ряда законченных институтом работ.

В 1936 г. закончена и подготовлена для внедрения тема по получению искусственных флотационных масел из скипидаров, в 1937 г. — по получению фурфурола из лиственной древесины, по пропитке древесины методом Бушери, по получению колодок для уровней и рубанков; в 1938 г. — по форэкстракции жижки и некоторые другие. Все эти темы до сих пор не продвигаются промышленностью. Необходимо добиться, чтобы по каждой законченной работе Главлесхим принимал конкретное оперативное решение с указанием порядка внедрения и ответственных за внедрение лиц и обеспечил соответствующее отражение этих решений при определении планов проектирования, строительства и т. д. В отношении некоторых работ более общего значения это относится к наркомату и в частности к техническому отделу Наркомлеса.

Впервые в плане института ставится тема по технико-экономическому

Scanned by TapScanner

обоснованию различных схем комплексного (химического и энерго-химического в связи с лесоэксплоатацией и лесообработкой) использования древесины и выбору методов такого использования применительно к конкретным условиям одного из лесных массивов.

Программы по отдельным темам 1939 г. частью согласованы с соответствующими заводами, частью будут согласовываться в ближайшее время.

Для выполнения плана 1939 г. нужно устранить те ненормальности в условиях работы, о которых было сказано выше, и привести кадровый состав в соответствие с объемом работ 1939 г.

Институт располагает к концу 1938 г. значительным коллективом научных работников, из которых ряд сотрудников показывает хорошие темпы и высокое качество научной работы; многие из них работают в институте уже в течение ряда лет. Все же институт нуждается в пополнении отдельных лабораторий инженерами и техниками с заводским стажем.

При напряжении всех своих сил, при овладении научными работниками марксистско-ленинской теорией. при дальнейшем повышении внимания к конкретизации и целеустремленности в работе и обеспечении условий действительно творческой работы научных сотрудников, а также при помощи наркомата и Главлесхима институт должен разрешить возложенные на него задания.

Всемерно развить бумажную и лесохимическую промышленность, особенно гидролиз древесины.

(Из тезисов доклада тов. В. Молотова на XVIII съезде ВКП(б).

Scanned by TapScanner

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

Влияние методов получения лигнина на его химическую природу

(Из работ Центрального научно-исследовательского лесохимического института)

П. Н. ОДИНЦОВ

Введение

За последнее время появилось много важных работ по химии лигнина, однако, несмотря на значительные успехи в этой области, строение лигнина до сих пор остается проблематичным. Отчасти это объясняется тем, что никто еще не имел в руках «чистого» препарата лигнина. Работать всегда приходится не с индивидуальным веществом, а со сложными смесями. До настоящего времени еще не имеется метода получения вполне однородных производных лигнина, растворяющихся гомогенно в органических растворителях. Не существует ни одного метода изолирования лигнина, при котором лигнин остается незатронутым. Какой бы мягкий метод ни применяли, полученный препарат уже не идентичен с природным лигнином.

Поэтому не приходится удивляться тому, что в настоящее время удовлетворительно не разрешен даже, казалось бы, простой вопрос о наличии в лигнине двойных связей. Если в 1925 г. Хэгглунд (1) мог сказать о существовании общей точки зрения на природу лигнина хотя бы в одном отношении, а именно, что в лигнине существуют двойные связи, то в настоящее время такого единства взглядов нет. К. Фрейденберг (2), обрабатывая лигнин тетраацетатом свинца, пришел к выводу, что количество двойных связей в лигнине ничтожно. То, что сухой газообразный хлор не оказывает заметного действия на древесину или на лигнин даже при 80°, по мнению Гибберта (3), является прекрасным доказательством отсутствия двойных связей. К противоположным выводам пришел Паули (4), который нашел, что при обработке лигнина и лигнинсодержащих веществ раствором иода в иодистом калии иод присоединяется к указанным веществам и количество присоединившегося иода приблизительно пропорционально содержанию лигнина. Иод не отщепляется тиосульфитом или сульфитом при обыкновенной температуре. Если вещество гидрировалось при помощи амальгамы натрия, то присоединения иода не происходило. Эти факты говорят за химическое присоединение иода по месту двойных связей. Кюршнеру (5) удалось найти метод бромирования лигнина парами брома в темноте, причем хорошо идет реакция присоединения брома к двойным связям, замещения же водорода не происходит. Реакция протекает настолько гладко, что автор считает возможным применить ее для количественного определения лигнина. На одну структурную единицу лигнина с молекулярным весом 417 приходится две двойных связи.

Если не решен вопрос о двойных связях, то еще меньше ясности внесено в главный вопрос химии лигнина — предсуществует ли лигнин в древесине и принадлежит ли он к ароматическому или алифатическому ряду?

Гильперт (6) показал, что в условиях выделения лигнина из древесины даже наиболее мягким методом — нагреванием древесины с диоксаном в присутствии хлороводорода в качестве «катализатора» по Ведекинду (7) — ксилоза и фруктоза гумифицируются, давая лигниноподобное вещество. Гильперт считает это доказательством углеводной природы лигнина, так как, по его мнению, лигнин есть продукт осмоления особо чувствительных сахаров.

Никитин и Орлова (8) находят, что с точки зрения Гильперта совершенно

Scanned by TapScanner

непонятно, как мягкая обработка древесины диоксаном приводит к получению лигнина того же состава, как и при обработке 42%-ной соляной кислотой. Авторы считают, что при получении лигнина по Ведекинду в присутствии 0,12% хлороводорода лигнин не мог образоваться из углеводов и что он предсуществует в древесине. Но эти опыты вряд ли могут поколебать позицию Гильперта, поскольку в этих условиях ксилоза все же немного осмоляется, и Гильперт говорит об особо чувствительных сахарах, которые обычными методами не могут быть изолированы. Не удивительно также, что 42%-ная соляная кислота дает продукт того же состава, как и обработка древесины диоксаном в присутствии хлороводорода. Процесс гумификации сахаров связан с потерей воды, и потому в безводной среде в присутствии следов кислоты он может итти столь же далеко, как и в присутствии водной сверхконцентрированной соляной кислоты. Фрейденбергу ([9]) удалось получить сплавлением лигнина со щелочью и окислением полученного продукта после его метилирования перманганатом выход ароматических веществ свыше 20%. На основании специальных опытов ([10]) им установлено, что в условиях сплавления бо́льшая часть ароматических веществ распадается и что если бы не было распада, то выход ароматических веществ должен был быть в два-три раза выше. Таким образом, работа Фрейденберга говорит о весьма большой вероятности ароматической природы лигнина. Эта точка зрения подтверждается и работами Гибберта ([11]), который получил из лигносульфоновых кислот сульфитного щелока путем обработки их щелочью до 8,6% ванилина, считая на лигнин, свободный от серы.

Повидимому, и сам Гильперт ([12]) уже не настаивает на своей первоначальной точке зрения. Хотя он и считает, что ароматическая природа лигнина мало вероятна, но все же указывает, что образование лигнина из еловой древесины сводится не к осмолению чувствительных сахаров, как фруктоза или ксилоза, а к осмолению более сложных соединений.

В прежних работах ([13]) на основании присоединения ртути к лигнину и к древесине при меркурировании их раствором ацетата ртути в абсолютном спирте, а также по данным ацетилирования и по цветным реакциям на лигнин в экстрактах при многократной обработке древесины водой при разных температурах нами было сделано заключение, что лигнин предобразован в древесине. Выделенный лигнин по своим химическим свойствам значительно отличается от гуминов, полученных действием пересыщенной соляной кислоты на глюкозу и целлюлозу. Сходство их поверхностное, и потому проводить параллель между лигнином и гуминами из сахаров нет серьезных оснований.

Из приведенных данных видно, что в химии лигнина имеется много противоречий. Отчасти они вызваны тем, что различные исследователи работали с лигнином, полученным в неидентичных условиях, и потому у них были трудно сравнимые результаты. Поэтому важно проследить, как изменяются свойства лигнина при выделении его разными способами из одного и того же растительного материала.

В данной работе была поставлена цель параллельного исследования препаратов лигнина, выделенных из древесины ели по Вильштеттеру, по Гильперту, варкой древесины с 0,5%-ной серной кислотой при 180°, щелочным способом и раствором хлороводорода в метиловом спирте. Кроме того, были исследованы гумины из ксилозы и фруктозы, полученные действием пересыщенной соляной кислоты при обычной температуре. Наряду с этим проведены исследования лигнина непосредственно в исходной еловой древесине и в древесине, обработанной домовым грибком в стерильных условиях в течение месяца.

Перечисленные препараты подвергались меркурированию и иодированию. Часть из них ацетилировалась, а также подвергалась рентгенографическим исследованиям.

Обсуждение полученных данных

При иодировании лигнинов и древесины раствором иода в хлороформе иод присоединяется к ним в незначительном количестве. Так, раньше нами было най-

Scanned by TapScanner

дено, что древесина присоединяет 1,4% иода, а лигнин Вильштеттера — 2,8%.

В настоящей работе препараты иодировались сначала раствором иода в хлороформе, а затем 5%-ным раствором иода в иодистом калии. Последняя операция применялась также для удаления ртути из продуктов меркурирования. Для сравнения тем же способом обрабатывались и исходные вещества. Такая двойная обработка иодом очень мало влияет на содержание иода в исходных препаратах. Ниже приводится количество иода (в процентах) в исходных веществах.

Древесина ели	1,7
Древесина сосны, обработанная грибком Coniophora cerebella	1,7
Лигнин Вильштеттера . . .	3,2
Кислотный лигнин, полученный при 180°	3,4
Лигнин по Гильперту . . .	2,7
Лигнин щелочный	1,9
Метаноллигнин	2,5
Гумины из фруктозы	3,5
„ „ ксилозы	4,4
„ „ глюкозы	14,9*
„ „ целлюлозы . . .	11,3*

Полученные данные не подтверждают указания Паули (4), что лигнины присоединяют большое количество иода по месту двойных связей. Кюршнеру (5) тоже не удалось достигнуть непосредственного присоединения иода к нитролигнинам. Если принять, что иод присоединяется по месту двойных связей, то даже для кислотного лигнина, полученного при 180° Ц и обладающего наибольшим иодным числом, одна двойная связь приходится на условный молекулярный вес, равный 7000.

Гумины из ксилозы и фруктозы по способности фиксировать иод стоят близко к лигнинам, но из этого нельзя делать вывод, как это будет показано ниже, что гумины и лигнин близки по строению.

Препараты лигнинов, подвергнутые меркурированию раствором ацетата ртути в абсолютном спирте, при последующем иодировании в тех же условиях, как и для исходных образцов, нацело замещают ртуть иодом. При этом, как видно из табл. 1, к лигнину присоединяется тем больше иода, чем дольше препарат подвергался воздействию раствора ацетата ртути.

Из табл. 1 видно, что лигнин в древесине более способен к реакции, чем выделенный лигнин, так как количество иода, присоединившееся к древесине, больше, чем это соответствует содержанию лигнина, если о его содержании судить по способности фиксировать иод выделенным лигнином. Древесина ели, подвергнутая разрушению домовым грибком в течение месяца, фиксирует больше иода, чем здоровая. Это объясняется повышением количества лигнина, что подтверждается повышением содержания метоксилов после действия домового грибка с 4,6 до 5,9%.

Лигнин Вильштеттера и выделенный по Гильперту пересыщенный соляной кислотой при низкой температуре реагируют почти одинаково.

Кислотный лигнин, полученный при 180°, фиксирует при одинаковых условиях несколько больше иода, что можно объяснить загрязнением его гуминовыми веществами, которые фиксируют иод в большем количестве, чем лигнин. Это предположение подтверждается низким содержанием метоксильных групп (10,3%), пониженным содержанием ацетильных групп в ацетилированных препаратах и высоким медным числом (23) этого лигнина. Щелочный лигнин, полученный при 130 и 160°, фиксирует одинаковые количества иода — немного меньше, чем кислотный лигнин. Метаноллигнин при меркурировании в течение 4,5 часа дает продукт, растворимый в абсолютном спирте и содержащий 13,25% ртути. По расчету этому содержанию ртути соответствует 9,2% иода.

Как видно из приведенных цифр, все лигнины ведут себя по отношению к меркурированию и последующему иодированию очень сходно.

Определение ацетильных групп по Ведекинду (14) в меркурированном в течение 4,5 часа лигнине Вильштеттера и лигнине, полученном разбавленной серной кислотой при 180°, дало 4,3% и соответственно 4,8%. Вычисление в предположении, что на каждый атом иода, а следовательно и ртути, прихо-

* Способ получения этих гуминов описан в нашей предыдущей работе (13).

Scanned by TapScanner

Таблица 1

Препараты	Количество иода в иодированных исходных веществах в %	Количество иода после иодирования меркурированных препаратов в %			Приращение количества иода, вызванное меркурированием, в %		
		I	II	III	I	II	III
Еловая древесина исходная	1,7	5,1	5,5	6,1	3,5	3,9	4,5
Еловая древесина, частично разрушенная домовым грибком	1,7	—	—	9,2	—	—	7,5
Сосновая древесина, частично разрушенная домовым грибком	1,7	—	6,8	—	—	5,2	—
Лигнин Вильштеттера	3,2	—	10,7	13,5	—	7,7	10,6
Лигнин по Гильперту	2,7	—	11,0	13,1	—	8,5	10,7
Кислотный лигнин, полученный при 180°	3,4	10,9	13,5	14,8	7,8	10,5	11,8
Лигнин щелочный, полученный при 160°	1,9	5,8	8,7	10,0	3,9	6,8	8,3
Лигнин щелочный, полученный при 180°	—	6,2	8,8	10,2	4,3	7,0	8,4
Гумины из фруктозы	3,5	17,7	19,2	20,7	14,7	16,3	17,8
„ „ ксилозы	4,4	6,4	9,7	11,3	2,1	5,5	7,2

Примечание. Римскими цифрами обозначены препараты, подвергнутые соответственно 1,5-, 3,0- и 4,5-часовому меркурированию.

дится одна ацетильная группа, дает 4% и соответственно 4,3%. Совпадение достаточно удовлетворительное, особенно, если принять во внимание, что к лигнину, полученному при 180°, примешано значительное количество гуминов.

Эти результаты говорят о том, что ртуть присоединяется не по месту двойных связей, а, вероятно, замещает водород в ароматическом ядре лигнина.

Типичная реакция меркурирования в абсолютном спирте идет с присоединением к двойной связи этоксила и меркуриацетатной группы ([3]). Определение этоксильных групп в продуктах меркурирования гуминовых веществ дало отрицательные результаты, следовательно, реакция идет здесь иначе.

Продукты меркурирования гуминовых веществ из фруктозы содержат 10,8% ацетильных групп. Считая, что на каждый атом иода, а следовательно и ртути, приходится две ацетильных группы, получим, что продукт меркурирования должен содержать 11,1% ацетильных групп. Отсюда следует, что в гуминах присоединение ртути идет по месту двойных связей и что к двойной связи присоединяются ацетильная и меркуриацетатная группы.

Ацетилирование лигнинов и гуминов приводит к препаратам с весьма различным содержанием ацетильных групп. Так, ацетилированный лигнин Вильштеттера содержит 18,3%; лигнин, полученный при 180°, — 17,9% и щелочный лигнин — 21,7% ацетильных групп.

Ацетилированные гумины из фруктозы содержат 11,1%, гумины из ксилозы — 9,7% и гумины из глюкозы ([13]) — 11,7% ацетильных групп.

Таким образом, при образовании гуминов из сахаров исчезает около $^4/_5$ всех гидроксильных групп, находившихся в исходных сахарах.

Несмотря на то, что в лигнине часть гидроксилов метилирована, все же число свободных гидроксилов в нем много выше, чем в гуминах из сахаров. Это показывает, что если даже предположить, что лигнин есть продукт гумификации сахаров, то эти сахара должны быть совершенно отличны от до сих пор известных, и всякие аналогии с ними следует отбросить.

Медные числа лигнинов и гуминов тоже весьма различны: лигнин Виль-

Scanned by TapScanner

штеттера — 7,4, лигнин щелочный — 14,6, лигнин кислотный, полученный при 180°, — 23, гумины из фруктозы — 58,3, гумины из ксилозы — 49,9 и гумины из глюкозы — 53,9. Пониженное содержание ацетильных групп и повышенное медное число лигнина, полученного при 180°, объясняется примесью гуминовых веществ, которые содержат меньшее число гидроксильных групп и обладают большей восстановительной способностью, чем лигнин.

Лигнины и гумины из сахаров были исследованы рентгенографически по методу Дебая[1]. Все вещества дают рентгенограммы аморфных веществ. Вокруг центрального пятна на снимке получается размытое кольцо. Расстояние между центрами дифрагирующих частиц, вычисленное по формулам Эренфеста, равно для лигнина Вильштеттера 4,75 Å, лигнина, полученного при 180°, — 4,70 Å, лигнина, полученного при низкой температуре, — 4,84 Å, щелочного — 4,84 Å, метаноллигнина — 4,84 Å.

Для гуминов расстояние между дифрагирующими частицами больше, чем у лигнинов. Так, для гуминов из фруктозы оно равно 5,15 Å, гуминов из глюкозы — 5,15 Å и гуминов из ксилозы — 5,07 Å.

Из приведенных данных видно, что по отношению к лучам Рентгена все препараты лигнина очень близки между собой и заметно отличаются от гуминов, которые в свою очередь очень близки между собой.

Выводы

1. Непосредственное иодирование древесины и лигнинов раствором иода в хлороформе и в водном растворе иодистого калия приводит к препаратам с незначительным содержанием иода.

2. Продукты меркурирования древесины, лигнинов и гуминов содержат химически связанную ртуть, которая замещается на иод.

3. Лигнин Вильштеттера и лигнин, полученный при 180°, реагируют с ацетатом ртути по типу замещения водорода в ароматическом ядре. Гумины присоединяют ацетил и меркуриацетат по месту двойных алифатических связей.

4. По способности к меркурированию, иодированию, по числу гидроксильных групп, а также из рентгенографических исследований следует, что лигнины, полученные различными способами, ведут себя почти одинаково, что показывает на близость их строения.

5. Гумины из сахаров резко отличаются от лигнина меньшим количеством гидроксильных групп, наличием двойных связей, высокими медными числами и дают рентгенограммы, отличные от рентгенограмм лигнинов.

6. При прочих равных условиях древесина, подвергавшаяся в течение месяца действию грибка Coniophora cerebella (который, разрушая углеводы, оставляет почти нетронутым лигнин), фиксирует больше иода, чем здоровая древесина. Это показывает, что в древесине реагирует со ртутью и иодом лигнин, а не углеводы.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергалась еловая древесина следующего состава (в процентах):

Спирто-бензольный экстракт	1,6
Пентозаны, считая на ксилан	11,4
Лигнин	25,2
Сырая целлюлоза	59,4
Пентозаны в целлюлозе	8,5
Целлюлоза, свободная от пентозанов	50,9
Метоксилы	4,6
Уксусная кислота	1,7
Зола	0,38

Пентозаны определены по Толленсу, лигнин — по Вильштеттеру, целлюлоза — по Кроссу-Бивену, метоксилы — по Цейзелю, уксусная кислота — по Шоргеру.

1. Щелочный лигнин

При сульфитной варке древесины получаются α- и β- лигносульфоновые кислоты в отношении 1 : 12 (15). Чтобы

[1] Работа была выполнена заведующим рентгенографической лабораторией ЦНИЛХИ Е. Л. Локшиным.

Scanned by TapScanner

выяснить, не существует ли в древесине два лигнина с разными свойствами, щелочный лигнин выделялся фракциями: часть лигнина получена при 130°, остальной лигнин — при 160°. Отдельными опытами было установлено, что третья часть лигнина из древесины переходит в раствор при варке в течение 4 час. при температуре 130°, концентрации едкого натра 3,3% и при модуле 1 : 12.

При указанных условиях было обработано 400 г опилок с влажностью 1,4%; масса после варки была отжата под прессом. Полученный щелок был обработан 20%-ной соляной кислотой в количестве 40 см³ на 100 см³ щелока. Это отношение было определено предварительными опытами. Дальнейшее прибавление кислоты не вызывало образования осадка. Полученный в осадке лигнин повторно растворялся в растворе едкого натра и осаждался вновь кислотой. Получено абсолютно-сухого лигнина 18,03 г. Остаток опилок после варки при 130° был подвергнут варке при 160° в течение 4 час.; концентрация едкого натра 5%, модуль 1 : 15. Из щелока, отжатого под прессом, осаждено соляной кислотой 37,3 г лигнина, очищенного повторным осаждением из щелочного раствора. Отжатая целлюлозная масса была промыта 2%-ным раствором едкого натра.

Промывные воды были упарены на водяной бане, и из них осажден лигнин, который имел весьма сильный запах ванилина. Выход очищенного лигнина 46,9 г.

Анализы: метоксилы 16,1%, пентозаны отсутствуют, медное число 14,6, спиртобензольный экстракт — 37,1%.

2. Метанолллигнин

Метанолллигнин был получен по методу Гибберта ([16]) из еловых опилок, экстрагированных спиртобензолом и многократно водой при 50, 100 и 120°.

Способ экстрагирования и состав опилок указаны в предыдущей работе ([13]). Из 200 г опилок получено 6,4 г метанолллигнина с содержанием 19,4% метоксилов.

3. Лигнин Вильштеттера

Лигнин получался путем обработки обессмоленных опилок струей пересыщенной соляной кислоты по способу, примененному ранее ([13]).

Анализы: метоксилы 15,4%, пентозаны 8,2%, медное число 7,4, спиртобензольный экстракт 1,8%.

4. Лигнин по Гильперту

Для получения лигнина применялись те же опилки, что и для получения метанолллигнина. 50 г охлажденных до 17° опилок малыми порциями вносились в соляную кислоту уд. в. 1,19, имевшую температуру—17°. При внесении опилок температура смеси не поднималась выше—15°. К смеси добавлено малыми порциями при постоянном помешивании 2,5 л 43%-ной соляной кислоты, охлажденной до 17°. После этого в смесь пропускалась в течение 30 час. струя хлороводорода. После этого раствор был отфильтрован через воронки Шотта № 1, окруженные холодильной смесью из льда и соли. Остаток на фильтре промывался 2,5 л охлажденной до—15° соляной кислоты, содержавшей 322 г/л хлороводорода, затем охлажденной 10%-ной кислотой и, наконец, холодной водой. Полученный лигнин промывался горячей водой до исчезновения реакции на хлор-ион; выход 35,9%. Исследование с хлорцинкиодом под микроскопом показало, что растворение углеводов прошло до конца и клеточные стенки свободны от целлюлозы, но вне клетки имеются крупинки целлодекстринов.

5. Лигнин, полученный варкой древесины с 0,5%-ной серной кислотой при 180°

Через еловые опилки при 180° в течение 10 час. пропускался поток 0,5%-ной серной кислоты. Получен лигнин состава: метоксилы 10,3; пентозаны — следы; медное число — 23; спиртобензольный экстракт — 12,9%.

6. Гумины из фруктозы

Фруктоза заливалась 7,5-кратным количеством пересыщенной соляной ки-

Scanned by TapScanner

слоты, охлажденной до—10°. Раствор стоял при обыкновенной температуре 4 дня и превратился в студенистую массу. Выпавшие после разбавления раствора водой гумины промыты холодной и затем горячей водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Выход 33,2%; медное число 58,3.

7. Гумины из ксилозы

Ксилоза обрабатывалась кислотой в тех же условиях, что и фруктоза. Через 9 дней раствор ксилозы затвердел, и масса при перевертывании колбы не изменяла формы. Выход гуминов 38,7%; медное число 46,9.

8. Обогащение древесины ели лигнином путем разрушения углеводов домовым грибком Coniophora cerebella[1]

Кусочки древесины размером 2 см × × 2 см × 3 см после стерилизации помещались в колбы с чистой культурой Coniophora cerebella, разведенной на пивном сусле. Через 3 дня кусочки древесины уже обрастали, а через 10 дней полностью покрывались мицелием.

[1] Частично разрушенная древесина и биохимический лигнин получены по нашей просьбе в лаборатории проф. Миллера в ЦНИИМОД.

Через месяц был отобран образец древесины, который содержал пентозанов 9,3%, метоксилов — 5,9%, спиртобензольного экстракта — 6%.

Кроме еловой древесины, была взята древесина сосны, подвергавшаяся действию грибка в продолжение 6 мес. Состав: пентозаны — 7%, метокислы — 6%, спиртобензольный экстракт—15,3%.

9. Меркурирование

Меркурирование производилось насыщенным раствором диацетата ртути в абсолютном спирте. Реакция меркурирования продолжалась от 1,5 до 4,5 часа. При меркурировании свыше 1,5 часа образцы сначала кипятили в растворе диацетата ртути в течение 1,5 часа, затем раствор отсасывался на воронке Шотта, остаток переносился в колбу и нагревался с новой порцией реактива еще 1,5 часа, и т. д. Более подробное описание методики имеется в предыдущей работе ([13]).

Результаты анализов сведены в табл. 2.

10. Иодирование

Ртуть, химически связанная с лигнинами и гуминами, а также восстановившаяся при меркурировании, удалялась путем обработки препаратов раствором

Таблица 2

Наименование	Меркурирование в течение 1,5 часа			Меркурирование в течение 3 часов			Меркурирование в течение 4,5 часа		
	навеска в г	выход в г	ртуть в %	навеска в г	выход в г	ртуть в %	навеска в г	выход в г	ртуть в %
Ель исходная	2,0668	2,3166	—	2,0370	2,3058	14,0	1,8930	2,5112	18,4
Ель, разрушенная грибком	2,0572	2,5514	—	3,0310	2,8010	22,5	2,2740	3,1736	23,3
Сосна, разрушенная грибком	—	—	—	2,1192	2,8190	23,7	—	—	—
Лигнин Вильштеттера	2,2400	2,2804	—	2,0562	2,4674	19,8	2,0750	2,7648	25,7
„ по Гильперту	—	—	—	2,1010	2,6675	—	2,1000	2,8988	27,7
Лигнин, полученный при 180°	2,0956	3,5076	38,3	2,0814	4,6600	—	2,1108	3,9220	46,9
Щелочный лигнин 130°	2,0086	2,6684	—	2,0358	2,4640	—	2,2740	3,6554	—
„ „ 160°	2,0096	2,4994	18,7	2,0384	2,8400	—	2,0462	3,2208	—
Метаноллигнин	—	—	—	—	—	—	—	—	13,3
Гумины из фруктозы	2,0608	2,5848	—	2,1242	2,8386	—	2,0902	3,6744	—
„ „ ксилозы	2,0788	2,1860	—	2,0694	3,2670	—	2,0730	3,9696	—
„ „ глюкозы	—	—	—	—	—	—	2,0612	3,0806	—
„ „ целлюлозы	—	—	—	—	—	—	0,0780	3,3408	—

Scanned by TapScanner

иода в хлороформе ([13]). После этого твердое вещество отфильтровывалось и промывалось хлороформом и спиртом. Меркурированные гумины, а отчасти и другие вещества содержали, кроме химически связанной ртути, металлическую ртуть.

Вследствие этого для удаления всей ртути упомянутой выше обработки было недостаточно. Поэтому все препараты после обработки раствором иода в хлороформе встряхивались с 100 см³ 5%-ного раствора иода в 5%-ном растворе иодистого калия. Предварительными опытами было установлено, что 1 г металлической ртути растворяется при встряхивании с 100 см³ раствора иода в иодистом калии в течение 40 мин. Навеска около 2 г меркурированных препаратов встряхивалась с раствором иода в течение 70 мин. Ртуть удалялась при этих условиях полностью. После этого препараты отмывались холодным раствором иодистого калия до исчезновения реакции на иод. Отмывание иода производилось в тиглях Шотта, шло весьма медленно и продолжалось от 30 до 60 дней. После отмывания элементарного иода препараты промывались горячей водой до исчезновения реакции на иод-ион. В высушенных при 85° препаратах иод определялся по методу Пириа-Шифф. Иодирование исходных немеркурированных веществ производилось в тех же условиях, как и меркурированных. Результаты анализов сведены в табл. 1 и 2.

11. Ацетилирование

Ацетилирование и определение ацетильных групп в продуктах ацетилирования производилось по способу Ведекинда ([14]). Ацетилированные гуминовые вещества и кислотные лигнины при ацетилировании уксусным ангидридом в раствор не переходят, и их по окончании реакции можно отфильтровать и промывать, как обычно.

Щелочной лигнин и метаноллигнин при ацетилировании переходили в раствор, из которого они осаждались эфиром. Осадок отфильтровывался и на фильтре растворялся в ледяной уксусной кислоте, вещество вновь высаживалось эфиром и промывалось сначала эфиром, затем спиртом и водой.

Содержание ацетильных групп: ацетиллигнин Вильштеттера 18,3%; ацетиллигнин, полученный варкой древесины при 180° с разбавленной серной кислотой, 17,9%; ацетиллигнин щелочный, полученный при 160°, 21,7%; ацетилгумины из фруктозы 11,1%; ацетилгумины из ксилозы 9,7%.

Литература

1. „Cellulosechemie“, 3, 29 (1925).
2. „Cellulosechemie“, 12, 263 (1931).
3. „Can J. of. Res“, July, 1, 48 (1935).
4. „Ber.“, 67, 1177 (1934).
5. „Die Zellstaff Faser“, 1, 1 (1936).
6. „Ber.“, 69, 680 (1936).
7. „Zellst. und Papier“, 12, 557 (1933).
8. „Ber.“, 69, 2434, 2439 (1936).
9. „Ber.“, 69, 1415 (1936).
10. „Ber.“, 61, 1760 (1928).
11. „J. Am. ch. Soc.“, 58, 349 (1936).
12. „Ber.“, 70, 2209 (1937).
13. „Лесохимическая промышленность“, 10, 16 (1936).
14. „Ber.“, 69, 1517 (1936).
15. Хегглунд, Химия древесины, Гослестехиздат, Москва, 1935, стр. 109 и сл.
16. „Can j. of. Res.“, 28 (1935).

БИБЛИОТЕКА ЛЕСОТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Отдел
Шифр
Инв
имени С. М. КИРОВА

Scanned by TapScanner

Выходы лесохимикатов при газификации древесины в виде щепы в генераторах типа AVG

(Из работ ЛенНИЛХИ на Уральской газогенераторной станции)

Н. В. ЧАЛОВ

В настоящей статье приводятся результаты работы по установлению средних выходов побочных продуктов газификации древесины в генераторе типа AVG.

Методика исследования

Исследования продолжались, в общем, 3 мес. Содержание в сыром газе лесохимикатов определялось по одному разу в каждые 3—6 суток, все же остальные замеры велись непрерывно.

Всего было произведено 20 определений содержания лесохимикатов в средних пробах сырого газа.

После обработки результатов проведенных 20 опытов были получены средние данные, которые и послужили основанием для характеристики работы генератора и выходов побочных продуктов за весь период исследований.

Содержание смолы, кислоты и других веществ в сыром газе было определено по методике, выработанной инж. А. А. Ливеровским и инж. Н. В. Чаловым.

Определение состава кислот по гомологам велось: муравьиной по Скала (2), пропионовой по Макнеру (3), уксусной по разности. В применении к анализу жижки эти методы были видоизменены С. И. Сухановским и Е. В. Рогинской (4).

Метиловый спирт определялся колориметрическим методом по И. П. Шеферштейну (5) с изменениями, внесенными З. Т. Тихоновой в применении к анализу жижки.

Определение альдегидов и кетонов велось по методу Девра (6) в модификации С. И. Сухановского и Е. В. Рогинской (7).

Определение эфиров производилось по следующей методике. Проба жижки нейтрализовалась бикарбонатом, после чего от жижки отгонялись легколетучие части. В дестиллате эфиры определялись омылением титрованной щелочью на холоду. Как показали опыты, для омыления метилацетата в водном растворе концентрацией 0,1—0,3% на холоду требуется 1—1,5 часа.

Анализ газа производился на аппарате Норзе.

Характеристика процесса газификации

Топливо. Для газификации древесина употребляется в виде щепы. Идущие на измельчение дрова имеют в длину 2 м, диаметр от 10 до 35 см. В период исследований подвергавшаяся газификации щепа имела следующую характеристику:

1. Влажность — 33,4%.

2. Состав по породам: ель —75,2, сосна — 3,7, береза — 21,1.

3. Размеры щепы: длина 70—85 мм, толщина 10—16 мм и ширина 50—150 мм.

Размеры щепы достигают в большинстве случаев 80 × 80 мм и толщины 12 мм, мелочи 8%.

4. Элементарный состав органической массы древесины:

C	49,58%
O_2	43,43%
H_2	6,37%
N_2	0,62%

5. Содержание золы — 0,50% органической массы по лабораторному определению.

6. Высшая теплотворная способность по бомбе — 4806 кал/кг абс.-сухой древесины.

Характеристика работы газогенераторов

1. Дутье паровоздушное, температура дутья 48,2°. Содержание водяных паров составляет 99,5 г/м³ воздуха.

2. Температура газа на выходе 78,0°.

3. Напряжение сечения газогенераторов: по топливу 435 кг/м² в час или по абс.-сухой древесине 268 кг/м² в час.

4. Высота слоя топлива от дутьевой

Scanned by TapScanner

головки до юбки загрузочной воронки — 5,5 м.

5. Высота зоны газификации (по раскаленной штанге) — 2,08 м.

6. Высота зоны сушки и термического распада древесины — 3,47 м.

7. Кажущееся время пребывания топлива в генераторе, считая по щепе, — 2,43 часа.

8. Время пребывания топлива в зоне сушки и термического разложения — 1,36 часа.

Все приведенные значения являются средними и, за исключением высоты зон и времени пребывания топлива в зоне сушки и распада, практически постоянными.

В период изучения процесса газификации изменения указанных параметров составляли: высота зоны газификации от 1,65 до 2,58 м, высота зоны сушки и распада древесины от 2,93 до 3,6 м, время пребывания топлива в зоне сушки и термического распада от 1,02 до 2,56 часа.

Удаление золы производилось непрерывно. Содержание несгоревшего углерода в золе составляет 6,4%.

Состав конденсируемой части сырого газа. По данным анализа, состав конденсируемой части, отнесенной к 1 м³ сухого газа при нормальных условиях, оказался следующий (в г/м³ N газа):

воды	492,7
смолы	74,7
муравьиной кислоты	2,89
укусной кислоты	11,85
пропионовой кислоты	2,58
альдегидов (на формальдегид)	1,40
кетонов (на ацетон)	3,47
метилового спирта	4,92
метилацетата	1,16

Общее содержание конденсируемой части 595,67

По элементарному анализу смола имела следующий состав:

C	71,06%
H_2	6,93%
O_2+N_2	22,01%

Теплотворная способность смолы, определенная по бомбе, $Q_в^б = 7218$ кал/кг на абсолютно-сухую.

Характеристика газа. Полученный газ имел следующий состав (в процентах):

CO_2	6,9
CO	29,3
CH_4	3,2
C_nH_m	0,42
H_2	15,16
O_2	0,42
N_2	44,6

Теплотворная способность газа по расчету на основании состава будет:

$Q_в = 1704$ кал. на 1 м³ азота;
$Q_н = 1619$ кал. на 1 м³ азота.

Выход газа. Выход газа был определен нами по углеродному балансу на основании данных состава сырого газа.

Содержание углерода в сухом газе согласно его составу 215,47 г на 1 м³ азота, содержание углерода в лесохимикатах 64,93 г/м³ N газа. Потеря углерода с золою 0,32 г на 1 кг древесины. Отсюда выход газа в пересчете на абсолютно-сухую древесину составит

493,00 : 280,40 ≅ 1,76 м³ азота на 1 кг древесины

По шайбе Сименса выход газа составит 1,74 м³ азота на 1 кг древесины. Расхождение составляет 1,14%, что лежит в пределах ошибки замера. Таким образом, полученный нами выход газа нужно считать правильным, поскольку определения, произведенные двумя различными методами, сходны.

Расход воздуха. Несмотря на наличие измерительных приборов, определить расход воздуха опытным путем не представлялось возможным ввиду необходимости градуировки ряда счетчиков. Расход же воздуха по балансу азота составляет 0,986 м³ азота на 1 кг абсолютно-сухой древесины.

Материальный и тепловой баланс процесса газификации древесины

Для проверки полученных результатов и последующих сопоставлений и заключений приводим материальный и

Scanned by TapScanner

тепловой балансы процесса газификации (табл. 1 и 2).

Из табл. 1 видно, что основная масса тепловой энергии заключена в газе и смоле. Физическая теплота газа и побочных продуктов невелика и в основном определяется теплосодержанием в газе паров воды.

Полученные данные позволяют нам достаточно подробно охарактеризовать газогенератор как преобразователь тепловой энергии. С этой целью определяем коэфициент полезного действия газогенератора, пользуясь номенклатурой Тренклера ([8]), но относя все расчеты к высшей теплотворной способности топлива и продуктов газификации.

1. Теплотехнический (максимальный, горячий, термический) коэфициент полезного действия:

$$\frac{2939,4}{3015,8}\times 100 = 97,47\%.$$

2. Химический (холодный или минимальный) коэфициент полезного действия:

$$\frac{1847,4}{3015,8}\times 100 = 61,25\%,$$

где 1847,4 кал. — высшая теплотворная способность газа, полученного при газификации килограмма топлива.

3. Минимальный технический коэфициент полезного действия генератора с учетом эксплоатационных требований определяется наличием очистки и осушки газа, причем газ применяется для тепловых целей. Поэтому для определения минимального технического коэфициента полезного действия генератора считаем необходимым вычислить его по низшей теплотворной способности газа и рабочего топлива. Тогда минимальный технический коэфи-

Таблица 1

Материальный баланс на 100 кг топлива

(в килограммах)

Статьи баланса	C	H_2	O_2	N_2	A	Σ
Приход						
Абсолютно-сухая древесина	30,390	3,90	26,62	0,38	0,31	61,60
Вода топлива	—	4,27	34,13	—	—	38,40
Воздух дутья	—	—	18,47	60,06	—	78,53
Пар дутья	—	0,67	5,37	—	—	6,04
Всего	30,390	8,84	84,59	60,44	0,31	184,57
Расходы						
Газ	23,360	2,170	34,030	60,44	—	120,000
Смола	5,750	0,560	1,780	—	—	8,090
Муравьиная кислота	0,081	0,013	0,217	—	—	0,311
Уксусная кислота	0,514	0,085	0,685	—	—	1,284
Пропионовая кислота	0,136	0,022	0,121	—	—	0,279
Альдегиды	0,060	0,009	0,081	—	—	0,150
Кетоны	0,233	0,039	0,103	—	—	0,375
Метиловый спирт	0,200	0,066	0,267	—	—	0,533
Эфиры	0,064	0,010	0,057	—	—	0,131
Вода	—	5,990	47,980	—	—	53,970
Очаговые остатки	0,019	—	—	—	0,31	0,329
Всего	30,417	8,964	85,321	60,44	0,31	185,452
Невязка в кг	0,027	0,125	0,731	—	—	0,882
Невязка в %	0,08	1,40	0,86	—	—	0,48

Scanned by TapScanner

Таблица 2

Тепловой баланс на 100 кг топлива (в калориях)

Статьи баланса	Высшая теплотворная способность	Физическое теплосодержание	Общее теплосодержание	% от общего теплосодержания
Приход				
Абсолютно-сухая древесина . . .	296 000	200	296 200	98,21
Вода топлива . .	—	460	460	0,15
Воздух дутья . .	—	1 190	1 190	0,40
Пар дутья . . .	—	3 730	3 730	1,24
Итого . . .	296 000	5 580	301 580	100,00
Расход				
Газ	184 740	2 700	187 440	62,15
Смола	58 450	290	58 740	19,47
Муравьиная кислота	420	40	480	0,16
Уксусная кислота	4 470	110	4 580	1,52
Пропионовая кислота	1 470	20	1 490	0,50
Альдегиды . . .	690	—	690	0,22
Кетоны	2 760	50	2 810	0,93
Метиловый спирт	2 910	130	3 040	1,01
Эфиры	640	10	650	0,22
Вода	—	34 050	34 050	11,29
Теплопотери и невязка	—	—	7 610	2,53
Итого . .	256 550	37 400	301 580	100,00

Примечание. При исчислении физического теплосодержания смолы принято, что она находится в газе в капельно-жидком, а не парообразном состоянии.

циент полезного действия генератора будет:

$$\frac{1619 \times 1084}{2516} \times 100 = 69{,}75\%,$$

где:

1619 — низшая теплотворная способность 1 м³ N газа;

1084 — выход сухого газа на 1 кг топлива;

2516 — теплотворная способность древесины с влажностью 38,4%.

4. Выделенная в электрофильтрах смола при влажности 20% может быть использована в топке совместно с газом. Тогда максимальный технический коэфициент полезного действия генератора будет:

$$\frac{1619 \times 1084 + 0{,}08 - 5392}{2516} \times 100 = 89{,}03\%,$$

где:

5 392 — низшая теплотворная способность смолы с влажностью 20%,

0,08 — товарный выход смолы 20%-ной влажности на 1 кг рабочего топлива.

Выходы лесохимикатов

Согласно анализу состава конденсируемой части сырого газа в расчете на абсолютно-сухую древесину выход ценных лесохимикатов составит (в процентах на абсолютно-сухую древесину):

смолы	13,15
кислоты всего	3,05
муравьиной кислоты	0,51
уксусной кислоты	2,09
пропионовой кислоты	0,45
альдегидов	0,25
кетонов	0,61
метилового спирта	0,87
эфиров	0,20

Условия термического разложения древесной щепы в газогенераторе отличаются от обычных условий при сухой перегонке древесины. Поэтому интересно сопоставить выходы лесохимикатов при газификации с выходами их при сухой перегонке.

Литературные данные о выходах при сухой перегонке приводятся главным образом для определенной породы древесины, между тем в нашем случае газификации подвергалась смесь трех древесных пород.

Мы предположили, что при сухой перегонке смеси выход лесохимикатов подчиняется закону аддитивности.

Исходя из этого, мы вычислили выход для смеси нашего состава по данным о выходах при сухой перегонке по исследованиям Классона ([9]), Козлова и Васечкина ([10]).

Scanned by TapScanner

Результаты вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Выходы лесохимикатов при сухой перегонке дерева для смеси состава: ель 75,2%, сосна 3,7%, береза 21,1%

Продукты	Выход в % от абс.-сухой древесины	
	по Классону	по Козлову и Васечкину*
Смолы (осадочная и растворимая)	16,08	7,62
Кислота муравьиная .	—	0,32
Кислота уксусная . . .	—	2,24
Кислота пропионовая .	—	0,11
Всего кислот . .	3,97	2,67
Альдегиды	—	0,18
Кетоны	0,20	0,65
Метиловый спирт . . .	1,09	1,01
Эфиры	0,02	—

* Нами приняты в расчетах средние данные.

Как видим из приведенных данных, выходы при газификации отличаются от выходов при сухой перегонке дерева. Превышая значительно выход лесохимикатов (исключая метиловый спирт) при сухой перегонке в производственных условиях (Козлов и Васечкин), выходы при газификации все же ниже выходов, получаемых в лабораторных условиях (Классон).

В выходах лесохимикатов при газификации в производственных условиях является характерным по сравнению с сухой перегонкой: увеличение выхода смолы; увеличение выхода кислот за счет большого выхода муравьиной и пропионовой кислот и уменьшение выхода метилового спирта и кетонов.

За счет каких факторов следует относить различие в выходах побочных продуктов при газификации древесины и при сухой перегонке дерева?

В отличие от обычных условий сухой перегонки древесины процесс термического разложения ее при газификации происходит, кроме того, в токе постоянно сменяющегося нагретого газа. Древесина измельчена в щепу. Эти два основных фактора и определяют различие процесса термического распада древесины при сухой перегонке и газификации.

Измельчение древесины в щепу создает исключительно благоприятные условия для ускорения процесса термического распада.

Известно, что для разложения древесины, измельченной в щепу размером 12 мм × 12 мм, в ретортах Зимана (1) достаточно 9 мин., причем выход лесохимикатов в данном случае значительно больше, чем в обыкновенных ретортах.

В нашем случае размер щепы составлял в среднем 80 мм × 80 мм × 12 мм. Время пребывания щепы в зоне сушки и разложения составило 1,36 часа, что по аналогии с приведенными данными о реторте Зимана следует считать достаточным для нормального течения процесса разложения.

Второй фактор—разложение древесины в токе нагретого газа — также благоприятно влияет на термический распад древесины, так как создает условия для повышенного выхода лесохимикатов. Продукты термического распада древесины в данном случае быстро уносятся из сферы реакции, чем исключается возможность возникновения ряда вторичных реакций разложения. Увеличенный выход смолы при газификации подтверждает это предположение.

При сравнении полученных результатов по выходам лесохимикатов при газификации с результатами исследований Классона (9) по сухой перегонке дерева в вакууме легко видна общая закономерность. При сухой перегонке березы под вакуумом по сравнению с гонкой при атмосферном давлении Классон нашел, что в этом случае увеличиваются выходы смолы, уксусной кислоты, муравьиной кислоты и формальдегида и уменьшается выход метилового спирта и ацетона.

Сопоставляя выходы лесохимикатов при газификации древесины с выходами их при сухой перегонке (исследования Козлова и Васечкина), наблюдаем ту же закономерность.

Это дает основание полагать, что процесс термического разложения измельченной в щепу древесины в токе инертного газа по своему характеру

Scanned by TapScanner

приближается к процессу разложения древесины в вакууме.

Литература

1. А. А. Ливеровский и Н. В. Чалов, „Лесохимическая промышленность“, 8—9 (1935).
2. „Scala Gazz. Chim. Ital“, 20, 394.
3. „Chem. Zentbl.“, 2, 643 (1934).
4. С. И. Сухановский и Е. В. Рогинская, „Лесохимическая промышленность“, 5—6, 28 (1934).
5. И. Я. Шаферштейн, „ЖПХ“, 1—2, 239.
6. „Bull Soc. ch. de France“, 7, 41, 1145 (1927).
7. С. И. Сухановский и Е. В. Рогинская“, Отчет по теме № 23. Рукописный фонд ЛенНИЛХИ (1935).
8. Г. Р. Тренклер, Газогенераторы, ОНТИ, Энергоиздат, 381—383, Л., 1933.
9. „ZtS ang. Chem.“, 23, 1252 (1910)
10. В. П. Козлов и В. С. Васечкин, Исследование процесса обугливания древесины различной влажности, Гослестехиздат, Свердловск—Москва, 1933.
11. Г. Бенбери, Сухая перегонка дерева, Гослестехиздат, Москва, 1933.

Феноллигниновые смолы

С. Н. УШАКОВ, И. И. МАТВЕЕВ, О. Б. ИВ

Остаток от обработки древесины минеральными кислотами известен под названиями «изолированный лигнин» (1), «бторичный лигнин» (2) и просто «лигнин».

От лигнина, находящегося в древесине, этот продукт отличается меньшим содержанием метоксильных групп (3) и отсутствием характерных цветных реакций на лигнин (4), а от древесины и целлюлозы — большим содержанием углерода и меньшим кислорода (5).

В зависимости от условий выделения получается продукт переменного состава, часто содержащий в большей или меньшей степени другие составные части исходной древесины, и его удобнее поэтому именовать «техническим лигнином». В промышленности пластических масс по аналогии с древесиной лигнин может быть использован в трех направлениях: 1) для получения пластических масс типа «плавленой древесины»; 2) для получения синтетических смол и 3) для замены древесной муки как наполнителя.

Обзор и оценка литературных данных о феноллигнине

В 1897 г. Бюлер (6) предложил обрабатывать древесину кипящим фенолом для получения чистой древесной целлюлозы. Ренкер (7), проверяя указания Бюлера, нашел, что для полного растворения лигнина древесины фенолом необходимо применять температуру выше 200°, причем самая целлюлоза подвергается опасности разложения. Хохфельдер (8), исследуя лигнин сосновой древесины, пришел к заключению, что растворение лигнина фенолом есть чисто физическое явление.

Кальб и Шоллер (9) заметили, что растворение нецеллюлозной части древесины сильно ускоряется, если к фенолу добавить небольшое количество минеральной кислоты. Так, например, при нагревании лигнина Вильштеттера с фенолом в присутствии нескольких капель концентрированной соляной кислоты (или лучше серной кислоты) лигнин растворяется почти мгновенно.

Легелер (10) показал, что при добавке 0,03 весового процента соляной кислоты (по весу фенола) при 15-минутной варке можно получить из древесной муки чистую целлюлозу, в то время как в отсутствии кислоты даже после 7-часовой варки древесина была едва затронута. Хорошие результаты были достигнуты: 1) при введении 0,1% серной кислоты и температуре реакции 100° и 2) при содержании кислоты, равном 1%, и температуре 80° при обработке от 4 до 5 час. (в обоих случаях).

Работа Легелера послужила Хартмуту (11) основанием для получения смолоподобных продуктов из фенола и отходов производства при осахаривании древесины.

Scanned by TapScanner

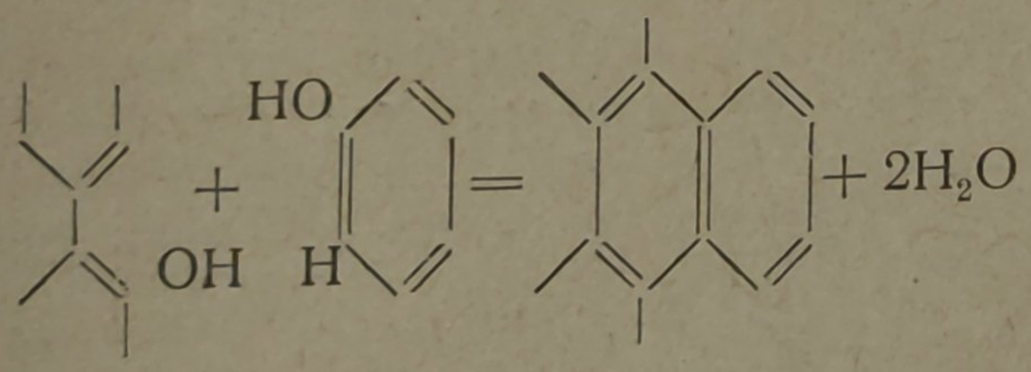
Ионас ([12]), а затем Кальб и Шоллер ([9]) и Легелер ([10]), вопреки мнению Хохфельдера ([8]), считают, что процесс растворения сопровождается химическим взаимодействием лигнина с фенолом, в результате которого фенол вступает в молекулу лигнина. Хильмер ([13]) различает два феноллигнина (ФЛ): первичный, полученный из древесины извлечением расплавленным фенолом, и вторичный, который образуется при действии фенола на предварительно выделенный из древесины лигнин. Аналитический состав первичного феноллигнина значительно отличается от вторичного, что видно из табл. 1.

Таблица 1

	Аналитический состав феноллигнина в %	
	первичного	вторичного
Зольность	0,49	0,74
C	64,42	71,63
H	5,96	5,28
O	29,62	23,09

Из исследованных Хильмером свыше 20 катализаторов хорошие результаты дали H_2SO_4, HCl, KJ, H_3PO_4, $HClO_4$, Cl_2 и Br_2.

В результате своих обширных исследований Хильмер считает, что процесс конденсации протекает по схеме:



При образовании вторичного феноллигнина наряду с выделением двух молекул воды происходит отщепление метоксильной группы.

Схема образования феноллигнина по Хильмеру вызвала возражения со стороны Ведекинда и его сотрудников ([14]).

Феноллигнин растворяется в щелочах и не растворим в соде; метилированный и ацетилированный феноллигнины в щелочи не растворимы, а после омыления переходят в обычный феноллигнин. Поэтому Ведекинд с сотрудниками делает вывод, что фенольный гидроксил в реакции конденсации не участвует. Учитывая работу Штраута и Квазебарта ([15]), они дают следующую схему конденсации.

Фенол за счет двойных связей присоединяется к молекуле лигнина, а затем идет отщепление гидроксила лигнина и водорода фенола, находящегося в параположении по отношению к гидроксильной группе, с образованием молекулы воды. Феноллигнин Ведекинда был получен по методу Хильмера ([13]) и Фукса ([16]) из сосновых древесных опилок.

В настоящее время можно считать твердо установленным взгляд, что феноллигнин, так же как и лигнин, является не индивидуальным определенным соединением, а смесью по крайней мере двух веществ.

Тем не менее работы Ведекинда позволяют ориентировочно вычислить соотношение между фенолом и лигнином. Из формулы ацетилфеноллигнина Ведекинда

$$\{[C_8H_7O_2(OCH_3)](COCH_3)(C_6H_4OCOCH_3)\}_x$$

следует, что каждая группа $C_9H_{12}O_4$ вступает в реакцию с одним молем фенола с выделением молекулы воды, т. е. 1 весовая часть фенола связывает 2 весовых части лигнина.

Так же легко в присутствии минеральных кислот протекает конденсация фенола с пентозанами ([9]) и пентозансодержащими материалами ([18]), целлюлозой ([19]) и древесиной ([20]).

Таким образом, главнейшие составные части древесины образуют с фенолом (в присутствии минеральных кислот) смолообразные продукты, часть которых нашла применение в промышленности ([21]).

Что касается промышленного использования лигнина для получения пластических масс, то оно, по литературным данным, может осуществляться двумя путями.

1. Обработкой лигнина или лигнинсодержащего материала фенолом (4—10-кратное количество фенола по лигнину) в присутствии минеральной кислоты при нагревании до 200—250°

Scanned by TapScanner

с удалением не вступившего в реакцию фенола ([22]). Полученная буро-черная смола может быть использована для изготовления прессматериалов обычными методами.

2. Смешиванием лигнина с относительно небольшим количеством фенола (например 12,5 части фенола на 100 частей лигнина) при умеренной температуре (80°) в присутствии или отсутствии катализаторов. Для облегчения смешивания фенола с лигнином рекомендуется применение нейтральных растворителей, которые затем отгоняются в вакууме. Полученная таким образом масса перерабатывается на изделия методом горячего прессования ([23]).

Взаимодействие фенола с лигнином происходит в процессе самого прессования. Каких-либо указаний на техническое оформление этих процессов и свойства получаемых продуктов в литературе не имеется.

Изучение процесса конденсации фенола с лигнином в условиях, аналогичных получению смолы ФД ([19]), было произведено кафедрой пластмасс ЛКХТИ[1] и показало, что таким образом может быть получена смола, приближающаяся по свойствам к смолам ФД и, следовательно, имеющая технический интерес ([24]).

Экспериментальная часть

Задачей нашего исследования являлось изучение конденсации фенола с лигнином с целью установления таких условий ведения процесса, которые обеспечили бы максимальный выход смолы при сохранении комплекса технических свойств, дающих возможность ее промышленного использования.

В целях освещения вопроса о схеме конденсации фенола и лигнина предварительно были поставлены опыты конденсации с количественным определением содержания гидроксильных групп в лигнине и продуктах его конденсации, количества связавшегося с лигнином фенола и выделившейся конденсационной воды. Для удаления содержащихся в исходном лигнине примесей (целлюлоза, пентозаны) лигнин предварительно подвергался последовательно двукратной обработке кислотой. Отмытый и высушенный до постоянного веса лигнин подвергался обработке с фенолом. Характеристика свойств лигнина, по исследованиям Ушакова и Бинкиной, приведена в табл. 2.

Таблица 2

	Исходный лигнин	Промытый лигнин
Содержание ОН групп в %	9,3	7,6
Содержание OCH_3 групп в %	10,1	13,8

Фенол применялся кристаллический, дважды перегнанный. Конденсация велась при 135—140° в течение 14—15 час. и 4 часа при 170—180° при размешивании в присутствии 5% серной кислоты (по фенолу) в качестве катализатора. Тубус колбы через систему хлоркальциевых трубок соединялся с вакуумом. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Количество фенола в г	Количество лигнина в г	Количество конденсата в г	Количество фенола в отгоне в г	Количество фенола в смоле в г	Количество выделивш. воды в г	ОН групп в смоле в %
1	25	20	12,47	8,41	0,28	3,78	10,64
2	25	20	12,57	8,65	0,26	3,66	10,72

Таким образом, на 25—8,8 = 16,2 г связавшегося с лигнином фенола выделяется в среднем 3,72 г конденсационной воды или 22,9% по весу взятого в реакцию фенола. Если принять во внимание неточность опыта, то результаты можно считать довольно близко соответствующими конденсации с выделением 1 мол. воды на 1 мол. фенола ([26]). Таким образом, данные проведенных экспериментов в основном подтверждают схему Ведекинда.

Для дальнейших опытов исходными материалами служили лигнин, фенол и химически чистая серная кислота. Основ-

[1] Работы по лигниновым пластикам проводились по заданию Главлесхима.

Scanned by TapScanner

ные опыты проведены на лигнине двух образцов, имевших следующий состав (в процентах):

Лигнин по Кенигу	42,3
Целлюлоза по Кюршнеру	44,7
в том числе гемицеллюлозы	28,0
Смола и жиры	7,2
Растворимые в горячей воде	4,0
Кислотность	0,4
Зольность	1,9
Итого	100,5

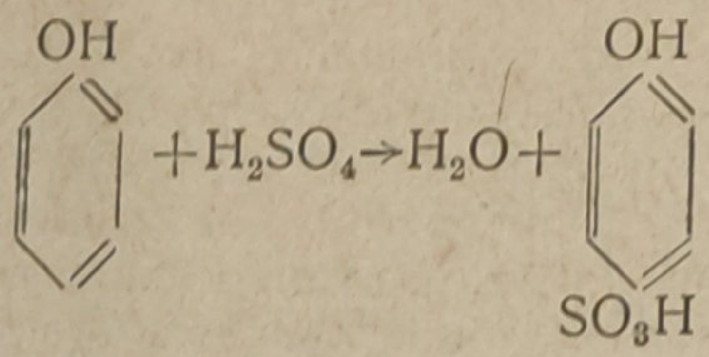
Приготовленный нами лигнин Вильштеттера имел содержание лигнина по Кенигу около 97% и зольность 2,6%. Фенол имел температуру затвердевания около 39,5°; содержание фенола 97,5—98,0%.

Методика работы

В круглодонную колбу с широким горлом и двумя тубусами загружались 300 г фенола и серная кислота; горло колбы закрывалось пробкой со вставленным в нее обратным холодильником. Для перемешивания служила стеклянная мешалка, приводимая в движение электромотором. В один тубус помещался термометр, другой тубус служил загрузочным отверстием. Для нагрева пользовались масляной баней.

Выяснение температурных условий конденсации

Колба с фенолом и 5% от веса фенола серной кислоты нагревалась, и температура фенола поднималась до 100°. При этой температуре серная кислота реагирует с фенолом по уравнению (25):



и поэтому катализатором в дальнейшем является, собственно, не серная кислота, а сульфофенол. При тщательном перемешивании в раствор вносился небольшими порциями воздушно-сухой лигнин. Внесенный лигнин быстро растворялся в жидкости, сообщая ей черную окраску. При внесении 10% лигнина от веса фенола масса становится чрезвычайно вязкой и трудно поддающейся перемешиванию. Вероятно, это и послужило основанием для указания в ряде патентов о необходимости применения десятикратного количества фенола. Повышение температуры раствора сульфофенола и воды в феноле (дальше этот раствор будем называть просто феноло́м) до 110° позволяло ввести в колбу до 50% лигнина по весу фенола, а иногда и несколько больше.

Внесение лигнина в предварительно нагретый до 130—135° фенол часто вызывало сильное вспенивание массы, иногда сопровождающееся выбрасыванием ее из колбы. Таким образом, устанавливаются естественные температурные границы между 110 и 130°, а именно 115—125°, причем возможно обеспечить достаточно хорошее перемешивание даже при внесении до 140% лигнина от веса фенола. Температура масляной бани должна поддерживаться в 130—135°.

О количестве катализатора

Для выяснения минимального количества катализатора нами были поставлены опыты по конденсации фенола с лигнином кислотностью (по серной кислоте) 0,17% без дополнительной добавки кислоты.

При внесении первых порций лигнина в нагретый до 125° фенол жидкость темнеет, но растворения лигнина незаметно. Учитывая указания Бюлера, что фенол растворяет лигнин при температуре кипения, мы повышали температуру до 179° и при этой температуре размешивали лигнин 4 часа. Перемешивание возможно при внесении в фенол не более 30% лигнина. По охлаждении оказалось, что лигнин не изменился. Микроскопическое исследование подтвердило отсутствие видимых следов конденсации.

При добавке 0,1% серной кислоты после 5 час. нагрева на масляной бане при температуре 180° в микроскоп можно заметить отдельные черные точки образовавшейся смолы на уголках отдельных частиц лигнина.

Опыты, поставленные с добавкой 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 и 10% серной кислоты показали, что однородную смолу можно получить при введении соответствен-

Scanned by TapScanner

но 80, 90, 100, 125, 140 и 140% лигнина (в пересчете на абсолютно-сухой) от веса фенола. Было замечено, что чем больше лигнина введено в реакцию, тем меньше процентное содержание свободного фенола в смоле.

При 15—17%-ном содержании свободного фенола смола тверда и хрупка и легко поддается измельчению. При 20% и выше смола мягка и липка. Изменение содержания свободного фенола в смоле от 1 до 33% практически не изменяет механических свойств стандартных брусков, запрессованных из прессовочных порошков, изготовленных на основе смол ФЛ.

Увеличение количества катализатора свыше 5% не может быть рекомендовано, так как увеличение сульфофенола, растворимого в смоле ФЛ, ведет к увеличению водопоглощения самой смолы и прессованных изделий и к уменьшению электроизоляционных свойств. В то же время повышенное количество кислоты практически не изменяет количества лигнина, вступающего в конденсацию с фенолом.

Это дало нам основание в дальнейшем остановиться на содержании катализатора в 2—5% от веса фенола.

О продолжительности конденсации

Время конденсации слагается из двух составляющих: 1) времени, необходимого для загрузки лигнина, и 2) времени провара, необходимого для получения гомогенной массы.

Система фенол — лигнин гетерогенна, а поэтому количество образующейся в единицу времени смолы зависит от поверхности соприкосновения фенола с лигнином. Чем лучше перемешивание, тем больше поверхность соприкосновения, тем большее количество лигнина можно ввести в реакцию в каждый данный момент, тем быстрее можно загрузить необходимое количество лигнина. Очевидно, что уменьшение концентрации фенола по мере конденсации увеличивает значение хорошего перемешивания, тем не менее во всех опытах к концу реакции перемешивание ухудшалось вследствие увеличения вязкости среды. Это обстоятельство определяет условный характер наших данных в отношении времени конденсации и максимального количества лигнина, вводимого в реакцию. При улучшении перемешивания следует ожидать сокращения времени конденсации независимо от различных факторов, обусловливающих изменение скорости реакции в различные моменты времени.

В наших условиях оказалось выгоднее всего придерживаться следующего графика загрузки лигнина: 60% лигнина от веса фенола вносятся в течение получаса, следующие 40% вносятся также в течение получаса, а затем каждые последующие 10% вносятся в течение получаса.

Потери вследствие улетучивания фенола и воды при загрузке (возможно также, что при конденсации образуются частично газообразные и летучие продукты, не исследованные нами) при соблюдении графика загрузки оказались довольно постоянными и небольшими (3—5% от суммарного веса всех веществ, взятых в реакцию, а именно: фенола, лигнина, воды и серной кислоты), а время загрузки лигнина оказалось наименьшим.

Воспроизводимость опытов вполне удовлетворительна.

Значительно проще исследовать влияние времени провара. Критерием для определения времени провара могут быть однородность смолы и механические свойства прессматериалов, изготовленных на основе смол различного времени провара. Процент содержания свободного фенола в смоле с момента получения однородной смолы во времени почти не меняется. Незначительное уменьшение содержания свободного фенола связано, повидимому, не с химическими превращениями во время провара смолы, а с потерей фенола через улетучивание. Физико-механические свойства прессматериалов оставались постоянными при проваре до 32 час. Время провара, необходимое для получения однородной смолы, несколько зависит от влажности лигнина, вводимого в реакцию. Вода замедляет конденсацию фенола с лигнином. При содержании влаги в лигнине до 10—11% необходим двухчасовой провар.

Таким образом, для наших условий суммарное время конденсации при соот-

Scanned by TapScanner

ношении Ф : Л = 100 : 100 определится в 3 часа, при соотношении Ф : Л = = 100 : 140 — в 5 час.

Состав и степень измельчения лигнина

Резкое различие в составе двух упомянутых выше образцов лигнина не оказывало ясно выраженного влияния на ход конденсации, точно так же как и механические свойства прессматериалов на смолах из этих образцов лигнина были одного и того же порядка.

Небольшое различие в величине частиц лигнина также не влекло за собой особых изменений в ходе конденсации и в свойствах смол. Так, например, лигнин одной партии был подвергнут фракционированному прессованию через сита № 15, 35 и 50. Первое сито задерживало крупную щепу и кору. Лигнин, оставшийся на остальных ситах и прошедший через все сита, был пофракционно проанализирован (табл. 4), а затем из всех этих лигнинов были получены смолы (табл. 5).

Таблица 4

Состав	Лигнин с сита № 35	Лигнин с сита № 50	Лигнин, прошедший сито № 50
Лигнин по Кенигу	50,5	46,5	47,0
Растворимых в 17,5% растворе NaOH (гемицеллюлоза)	31,0	31,0	26,5
Зольность	1,9	2,3	2,9

Как видно из табл. 4 и 5, несмотря на некоторые, в общем понятные, изменения в составе лигнинов, смолы обладали почти одинаковыми свойствами.

Влияние влажности лигнина

Вода при температуре выше 70° смешивается с фенолом в любых соотношениях. Смола ФЛ также смешивается с фенолом в любых соотношениях. Следовательно, фенол будет пропорционально коэфициенту распределения находиться в воде и в смоле. По мере

Таблица 5

Соотношение фенола и лигнина	Влажность лигнина в %	№ сита	H_2SO_4 в %	Выход по феноду в %	Свободного фенола в смоле в %	Температура размягчения в °Ц	Растворимость в спирту в %	Влажность смолы в %
100 : 135	8,6	35	3	214	25,4	61	78,0	8,5
100 : 135	8,6	50	3	212	23,4	72	70,5	8,3
100 : 135	10,5	после 50	3	213,5	22,1	81	—	9,5

уменьшения концентрации фенола в смоле вязкость ее увеличивается. Известно, что увеличение вязкости системы чрезвычайно сильно замедляет скорость реакции. Вода, извлекая фенол из смолы, тем самым уменьшает скорость реакции. Очевидно, что чем больше воды в системе, тем большее количество фенола будет в водном слое и тем меньшее количество лигнина можно ввести в реакцию.

Влажный лигнин при высушивании легко отдает свою влагу (до 3—4%) при сравнительно низких температурах (70—80°). Поэтому при введении лигнина в колбу при температуре реакции (выше 100°) происходит, повидимому, испарение воды из лигнина, и тем быстрее, чем выше температура. Наблюдаемое при температуре выше 130° вспенивание (как указано ранее) можно объяснить чрезвычайно быстрым парообразованием. Наличие обратного холодильника не позволяет парам воды уходить из сферы реакции. Поэтому при такой системе работы применение для конденсации лигнина влажностью выше 15% вызывает значительное увеличение времени загрузки и снижает количество загружаемого лигнина.

Влажность в % . . .	0	35	68	74
Насыпной вес 1 л в кг	0,165	0,204	0,286	0,352

Представляет известный интерес вопрос о конденсации лигнина большой влажности. В этом направлении задача сводится к уводу из сферы реакции паров воды. Опыты показали, что заме-

Scanned by TapScanner

нить обратный холодильник прямым еще недостаточно. Отгонку воды следует вести при небольшом вакууме (остаточное давление 680—720 мм). При этих условиях довольно легко можно ввести в реакцию 100—115 весовых частей лигнина (в пересчете на абсолютно-сухой лигнин) влажностью до 40%.

Уменьшение количества лигнина, вводимого в реакцию, в значительной мере кажущееся, так как вместе с парами воды частично летит и фенол. Отгон содержит два слоя: нижний — фенольный, верхний — водный. При комнатной температуре водный слой содержит около 8,5% фенола, фенольный слой — около 71%. Скорость отгонки легко регулировать повышением температуры нагрева или бо́льшим вакуумом. При остаточной влажности смолы порядка 7—10% в ней остается 13—20% свободного фенола, отгоняется же 11—13% фенола, из которых 6—8% находится в фенольном слое и 6% — в водном. Если отгон собирать в делительную воронку, то фенольный слой можно возвращать обратно в колбу. Таким образом, безвозвратные[1] потери фенола составляют 6%.

Данные по этому вопросу приведены в табл. 6.

Учитывая вязкость среды и как следствие этого замедление скорости реакции, можно считать, что в принятых соотношениях достигнут почти предел в смысле введения наибольшего количества лигнина в реакцию конденсации. Дальнейшее уменьшение расхода фенола, повидимому, может быть достигнуто принципиально иным путем. Такой путь намечен работами Фишера и американским патентом № 1721315.

Таблица 6

	Опыты		
	№ 1	№ 2	№ 3
Количество взятого фенола в г	300	300	300
Количество введенного влажного лигнина в г .	461,6	500	500
Влажность введенного лигнина в %	25,2	40	40
Вакуум в мм рт. ст. . . .	40—80		
Выход смолы в г	573	486	514
Влажность смолы в % . .	7,0	7,0	10,0
Содержание свободного фенола в %	19,8	12,8	19,8
Температура размягчения по Кремер-Сарнову в °Ц	84	115	70
Растворимость в спирту в %	87,5	—	97,3
Количество отогнанного фенольного слоя в г . .	27,9	29	23
Количество фенола в фенольном слое в г . . .	23,6	21,4	16,7
Отогнано водного слоя в г	121,2	253,4	210,2
Количество фенола в водном слое в г	8,8	18,5	17,0

О выходе смолы

Следует ожидать, что выход сырой смолы[2] должен быть равен сумме всех веществ, взятых в реакцию. При лигнине 10% влажности со 100 весовыми частями фенола выход смолы должен равняться 260 весовым частям (100 весовых частей фенола + 140 весовых частей абсолютно-сухого лигнина + 15,5 весовой части воды в лигнине + 5 весовых частей серной кислоты). На самом деле при самой тщательной работе выход смолы составляет 95% всех веществ, взятых в реакцию. Уменьшение выхода смолы против ожидаемого связано с потерей фенола, а особенно воды, в моменты загрузки лигнина. В первом приближении примем, что теряется только вода, и составим «материальный баланс» реакции конденсации. Наиболее типические данные для разных соотношений Ф : Л приведены в табл. 7 (стр. 30).

Таким образом, количество лигнина, связываемого фенолом, колеблется около 2 весовых частей на 1 весовую часть фенола и приближается к соотношению, соответствующему формуле Ведекинда. Однако несомненно, что в зависимости от соотношения фенола и лигнина, а также, конечно, и от состава лигнина, не представляющего собой индивидуального соединения, образуются соединения, более или менее отличающиеся от простого ведекиндовского феноллигнина. Результаты проведенных экспериментов дают возможность сделать предвари-

[1] Если не иметь в виду извлечения фенола из водного слоя конденсата.

[2] При работе с обратным холодильником.

Scanned by TapScanner

Таблица 7

Соотношение Ф : Л	Фенол в г	Лигнин в г	Серная кислота в г	Вес смолы в г: сухой	Вес смолы в г: влажной	Выход смолы по фенолу в %	Выход от суммы веществ в %	Количество свободного фенола в смоле в г	Вступило фенола в реакцию в г	Количество лигнина, связан. 1 в.ч. фен. в г	Введено воды с лигнином в г	Вода, выделившаяся при конденсации, в г	Вычисленное количество воды в смоле в г	Найденное количество воды в смоле в г	Потеря воды в г	Потери других веществ в г	Общие потери: в г	Общие потери: в %
100 : 120	300	406,3	15	618,0	688,0	206,0	95,5	108	192,0	1,87	46,3	37,0	83,3	70,0	13,3	20,0	33,3	4,5
100 : 130	300	440,0	15	667,5	720,0	222,5	95,5	105	195,0	2,0	50,0	37,0	87,0	52,5	24,5	10,5	35,0	4,5
100 : 130	300	435,0	9	662,0	718,3	220,6	96,5	162,8	137,7	2,8	45,0	26,3	71,3	56,3	15,0	10,7	25,7	3,5
100 : 140	300	471,0	15	700,0	765,3	233,0	97,3	140,9	159,1	2,6	51,0	30,5	81,5	65,3	16,2	4,5	20,7	2,7

тельное заключение о том, что увеличение количества фенола по отношению к лигнину влечет за собой и увеличение количества связываемого фенола.

Особенно важным для практических целей в табл. 7 являются выходы смолы (в пересчете на сухую смолу) по фенолу. Приводим расходные коэфициенты по фенолу для нормальных фенольных смол и смол ФЛ (в килограммах на 1 кг смолы):

К-18	0,96
Идитол	0,96
ФД	0,69
ФЛ-120	0,49
ФЛ-130	0,45
ФЛ-140	0,43

Свойства смол ФЛ

Свойства смол ФЛ в первую очередь определяются содержанием свободного фенола. Варьируя содержание свободного фенола в смоле, можно получать смолы с температурой размягчения от 40 до 130° (определение по Кремер-Сарнову). Ваккумные смолы обладают температурой размягчения выше 100°, нормально полученные смолы имеют температуру размягчения от 60 до 85°. Из высокоплавких смол легко можно получить низкоплавкие добавкой фенола, и, наоборот, отгонкой фенола из низкоплавкой легко получить высокоплавкие. Это свойство придает смолам ФЛ значительную гибкость. Сопоставляя влажность и процент содержания свободного фенола с температурой размягчения, получаем данные, приводимые в табл. 8.

Таблица 8

Содержание влаги в %	Содержание свободного фенола в %	Температура размягчения по Кремер-Сарнову в °Ц
7,1	6,8	свыше 120
6,3	14,0	80
6,9	16,0	80
5,5	17,0	74
11,5	18,5	72
10,0	19,8	70

Смола растворима в этиловом спирте (на 78—88%) и несколько лучше в ацетоне (на 90—92%), в бензине и эфире нерастворима. При нагревании в течение 5—10 мин. на плитке при 160° отверждается, причем происходит удаление фенола. Обесфеноленная смола, по Ведекинду, представляет собой порошок, не плавящийся, а разлагающийся при температуре выше 190°. Поэтому переход из жидкого состояния в твердое при длительном нагревании не является полимеризацией в буквальном смысле слова. При добавке 14% уротропина происходит частичная полимеризация через 60—75 сек. при 160°.

Совокупность этих свойств позволяет отнести смолы ФЛ к типу новолачных смол.

Вязкость спиртовых растворов смол (по Оствальду) различной концентрации при разных температурах после центрифугирования приведена в табл. 9.

Все смолы имеют черный цвет. Удельный вес при 20° колеблется в пре-

Scanned by TapScanner

Таблица 9

Концентрация в %	Вязкость спиртовых растворов при температуре в °Ц				
	20	30	35	40	45
35	25,4	26,8	21,5	19,4	17,3
38	—	29,5	25,7	24,7	23,1
40	—	—	40,4	42,0	—

делах 1,3—1,34. Были испытаны стандартные бруски и диски, приготовленные лаковым методом по следующим рецептурам:

	I	II
Смола	47,5	33,3
Древесная мука	40,5	55,6
Уротропин	6,7	4,7
Мумия	3,8	4,9
Стеарин	1,5	1,5

Испытания дали следующие показатели:

	I	II
Удельная ударная вязкость в кгсм/см²	4—5,4	4,4—5,8
Временное сопротивление изгибу в кг/см²	480—680	500—640
Твердость по Бринелю в кг/мм², $P=125$	32—47	32—47
Теплостойкость по Мартенсу	108—140	
Водостойкость за 24 часа в %	0,2	0,5
Удельное поверхностное сопротивление в омах	$4\cdot10^{10}$—$2\cdot10^{11}$	—
Удельное объемное сопротивление в ом/см	10^{10}—10^{11}	—
Прочность на пробой в кв/мм	8—14,6	—

Таким образом, вся совокупность свойств смолы ФЛ представляет известный технический интерес. Уступая, в общем, по качеству нормальным фенопластам, смолы ФЛ могут, однако, в значительном числе случаев их заменить.

Заключение

Изучены условия проведения реакции конденсации технического лигнина с фенолом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Установлено влияние основных факторов (продолжительности реакции, количества катализатора, состава и степени измельчения лигнина и его влажности, соотношения фенола и лигнина) на выход конденсационного продукта и его свойства.

Установлен метод выполнения процесса конденсации. Проведены эксперименты и сделаны наблюдения, в основном подтверждающие представления Ведекинда о механизме процесса конденсации фенола с лигнином.

Литература

1. Kalb u. Scholler, „Cellulosechemie“, 4, 37 (1923).
2. Friedrich u. Divold, „Monatsheffe für Chemie“, 46, 31 (1925).
3. В. Фукс, Химия лигнина, ОНТИ, 1936.
4. К. Гесс, Химия целлюлозы и ее спутников, ОНТИ, 111, 1934.
5. Bassaw und Gabriel, „Cellulosechemie“, 9/10, 249 (1931).
6. Rühler, DRP 94467 (1897), Zts. ang. Ch.“, 11, 119 (1898); „Pap. Ztg.“, 25, 3526, 1900; „Ch. Ind.“, 138 (1903).
7. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose, 81 (1919).
8. Hochfelder, Beitrage zur Kenntner der Lignin Substanren, München (1915).
9. Kalb u. Scholler, „Cellulosechemie“, 4, 37 (1923), DRP 365287 (1920).
10. Leger, „Celluiosechemie“, 6, 61 (1923).
11. Hortmuth, DRP 326705 и доп. патент 328783 (1919).
12. Jonas, „Zeitschrift für angew. Chemie“, 34, 289 (1921).
13. Hillmer, „Cellulosechemie“, № 11, 169 (1925).
14. Wedekind, Engel, Storeh u. Tauber, „Cellulosechemie“, 12, 163 (1919).
15. Schrauth u. Quasebarth, „Ber.“, 57, 854 (1924).
16. W. Fuchs, „Zeitschr. für ang. Chemie“, 44, 111 (1931).
17. Brauns a. Hibbert, „Canad. J. Research“, 13 B, 35 (1935); „W. Fuchs. Journ. American Chein Society“, 673 (1936).
18. Ушаков и Фрейдберг, сб. „Пл. массы“, т. II, ОНТИ, Химтеорет, 169, 1937: Amer. Pat. 208193; 1797559 и 1797593.
19. Ушаков и Фрейдберг, „Пл. массы“, 4, 1, 1933.
20. DRP 247181 (1909).
21. Ушаков и Фрейдберг, Отчет Института пластмасс, 1934 и 1935.
22. Novotny a. Romieux, Am. Pat. 1721315.
23. DRP 625148 (G. m. b. H. Müllheim) Fischer, Horn und Küster Brennstoffe—Chemie, Bd. 13, 2, 468.
24. Отчет лаборатории пластмасс ЛКХТИ, 1936, Ушаков, Маневич, Бинкина (неопубл.).
25. Kekulé, „Ber.“, 2, 330 (1869).
26. Ушаков и Бинкина (неопубликованная работа).

Scanned by TapScanner

Оксикислоты лиственных древесных смол

П. А. БОБРОВ, М. Ф. САНЕНКОВА, В. А. КУРДЮМОВА, Р. И. АНДРЕЙЧИКОВА

Древесная лиственная смола, представляющая собой сложнейшую смесь самых разнообразных химических соединений, до настоящего времени исследована более чем недостаточно.

Это привело к тому, что во многих случаях, как это видно и по иностранной литературе, лиственные древесные смолы и пек до последних лет применялись в качестве топлива.

Между тем, судя по имеющимся данным, некоторые составные части смолы обладают значительной ценностью и при рентабельном выделении могут быть с успехом применены, и частично уже применяются, в промышленности. Достаточно полно вопрос о промышленном применении древесных смол освещен А. А. Деревягиным (1).

Для промышленного использования до последних лет наибольшую ценность представляла так называемая креозотная фракция, являющаяся одною из основных составных частей смоляных масел древесных смол и состоящая главным образом из растворимых в щелочах соединений фенольного типа. Вследствие этого внимание многих исследователей было обращено преимущественно на изучение этой части смолы как в отношении ее химического состава, так и способов ее выделения и промышленного использования.

Изучение нейтральных масел, содержащихся в смоле в значительном количестве, проводилось в основном с точки зрения возможности применения их в промышленности и в соответствии с этим облагораживания их.

Наименее изученной частью смолы остается пек, а также кислородсодержащие соединения, не растворимые в петролейном эфире и имеющие техническое название «оксикислот».

Маркуссоном и Пикаром (2) при исследовании буковой смолы выделены так называемые оксикислоты, находящиеся как в свободном, так и в связанном состоянии в количестве около 60% от смолы и около 77% от пека (табл. 1 — в процентах).

Таблица 1

Природа смолы	Неомыляемые	Ангидр. оксикислот	Оксикислоты: растворимые в эфире	Оксикислоты: не растворимые в эфире	Смоляные кислоты	Кислоты	Фенолы	Нейтральные смолы
Буковая . .	18,0	9,5	19	33,8	7,7	3,2	9,3	/
Сосновая .	53,5	0	14		17,0	6,0	9,5	/
Пек буковой смолы	6,0	—	77		0	1,5	1,5	14
Пек сосновой смолы	19,7	—	31,8		35,2	2,6	8,0	1,5

Выделенные Маркуссоном оксикислоты имели характеристику, приведенную в табл. 2.

Таблица 2

Кислоты	Кислотное число	Число омыления	Иодное число
Буковая смола: кислоты, не растворимые в серном эфире . . .	83,3	159	79,0
кислоты, растворимые в серном эфире	87,5	163	100,4
Кислоты из сосновой смолы	96,0	172	54,0

Значительное количество оксикислот и их производных в буковой смоле и пеке дает основание думать о наличии их в достаточном количестве вообще в смолах и пеках и других древесных пород.

Несмотря на то, что эти вещества представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической стороны, эта часть смолы почти совершенно выпала из поля зрения исследователей.

Оксикислоты, выделенные при окислении нефтяных продуктов, согласно научно-исследовательским работам, произведенным соответствующими институ-

Scanned by TapScanner

тами, находят широкое применение в таких отраслях промышленности, как пластические массы (6), мыловаренной (4), в крашении и печати, при флотации руд, в качестве изоляционных материалов, при изготовлении глифталевых смол, лаков и эластитов и т. д.

Можно предположить, что и оксикислоты, выделенные из древесных смол и пеков, явятся не менее ценным сырьем для промышленности.

На основании изложенного при изучении группового состава лиственных древесных смол нами и было обращено основное внимание на выделение и изучение группы кислородсодержащих веществ, не растворимых в петролейном эфире и принимаемых условно за оксикислоты.

При проработке этого вопроса нами была принята с некоторыми изменениями схема Маркуссона, примененная им при исследовании буковой смолы и состоящая в основном в следующем. Сбезвоженная смола обрабатывалась при комнатной температуре серным эфиром; не растворимая в эфире часть смолы отфильтровывалась и исследовалась отдельно. Растворимые в эфире вещества в присутствии бензола омылялись (на водяной бане) нормальным спиртовым раствором едкого калия. Омыленный продукт промывался один раз смесью 50% спирта и бензина (1 : 1), затем экстрагировался одним бензином до тех пор, пока капля бензина по испарении оставляла на часовом стекле лишь незначительное количество вещества (применяемый бензин имел температуру выкипания 60°, т. е. являлся фактически петролейным эфиром). Бензиновые вытяжки содержали неомыляемые вещества смолы.

Омыляемое вещество по удалении спирта (под вакуумом) разбавлялось водою, разлагалось в присутствии бензина 2%-ным раствором серной кислоты, и выделившиеся оксикислоты отфильтровывались.

Для очистки от фенолов, жирных и смоляных кислот оксикислоты подвергались затем экстракции бензином; сернокислая кислота омывалась от оксикислот насыщенным раствором сернокислого натрия и водою.

Фенолы, нейтральные вещества (неомыляемые) и кислоты, содержащиеся в бензиновых вытяжках, полученных после промывки солей и оксикислот, разделялись обычным методом, т. е. кислоты отделялись 1%-ным содовым раствором, а фенол — 2%-ным раствором едкого натрия.

Остаток, не растворимый в серном эфире, Маркуссон исследовал тем же путем, причем в результате его работы оказалось, что остаток представляет собой ангидриды оксикислот.

Так как мы задались целью выделить из смолы и пека все оксикислоты, содержащиеся в них как в свободном, так и в связанном состоянии, то производили омыление смолы и пека непосредственно, без предварительной обработки их серным эфиром.

Для исследования нами были взяты образцы смол и пеков, имеющих аналитическую характеристику, приведенную в табл. 3.

Таблица 3

Показатели	Смолы			Пек Ветлужского завода
	Ашинского завода	Ветлужского завода	Ашинского завода	
Удельный вес . . .	1,0752	1,0972	1,119	1,1582
Температура плавления в °Ц	—	—	46	105
Кислотное число . .	54,8	43,1	34,9	30,5
Число омыления . .	162,2	189,2	111,8	136,4
Эфирное число . . .	107,4	146,1	76,9	105,9
Растворимость в щелоках	44,0	27,0	—	—
Нейтральные вещества	47,4	62,2	—	—

В результате работы нами были получены данные, собранные в табл. 4 и 5 (стр. 34).

Оксикислоты, выделенные из ашинской смолы, по внешнему виду представляют собою плотную, густую, липкую массу, напоминающую вар; оксикислоты, выделенные из ветлужской смолы и пека и ашинского пека, — порошок темнокоричневого цвета.

Для сравнения приводим аналитическую характеристику оксикислот, вы-

Scanned by TapScanner

Таблица 4

Наименование	Оксикислоты в %	Нейтральные масла в %	Фенолы в %	Кислоты в %	Вещества, извлеченные из промывных вод в %
Ашинская смола	41,50	28,60	4,00	7,30	17,3
Ашинский пек .	57,84	37,48	3,31	0,89	—
Ветлужская смола	37,90	21,00	2,80	2,50	32,6
Ветлужский пек .	70,57	25,18	1,68	0,26	2,3

Таблица 5

Оксикислоты	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Ацетильное число	Иодное число
Ашинской смолы .	94,5	174,5	80,0	335,3	144,1
Ашинского пека . .	79,0	215,0	136,0	380,0	84,0
Ветлужской смолы .	129,2	224,2	95,0	321,3	102,4
Ветлужского пека .	66,0	126,5	60,5	224,0	67,8

деленных из окисленных нефтяных продуктов и из растительных масел (табл. 6).

Таблица 6

Оксикислоты	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Ацетильное число	Иодное число
Из окисленных нефтяных продуктов . . .	136,9	201,9	65,0	63,3	15,4
То же	122,0	245,0	123,0	215,0	2,5
Из растительных масел . .	215,9	251,2	35,5	100,0	—

Таким образом, как видно из полученных результатов, основным компонентом древесных смол лиственных пород являются оксикислоты (кислородсодержащие вещества, не растворимые в петролейном эфире).

Высокие ацетильные и кислотные числа исследованных нами смол и пеков дают основание предполагать о значительном наличии в них оксикислот. Содержание оксикислот в пеках значительно выше, чем в смоле, вероятно, главным образом за счет отгона летучих веществ из последней.

При разгонке смолы до мягкого пека (температура плавления 46°) часть оксикислот, находящихся в смоле в свободном состоянии, переходит в лактоны, лактиды, эсталиды, углеводороды и другие соединения с отщеплением воды и углекислоты, вследствие чего кислотное число у оксикислот, выделенных из пека, ниже, чем у оксикислот, выделенных из смолы; эфирное же число, наоборот, выше у оксикислот, выделенных из пека.

При разгонке смолы до твердого пека (температура плавления 105°) наравне с падением кислотного числа у оксикислот из пека падает и эфирное число. Предположительно это можно объяснить более глубоким расщеплением оксикислот и их эфиров при более жестких температурных условиях.

По величинам кислотного, эфирного и ацетильного чисел оксикислоты из лиственных древесных смол и пеков близко стоят к таковым из окисленных нефтяных продуктов и из растительных жиров, что дает основание предполагать о возможности использования их в тех же отраслях промышленности, в каких применяются нефтяные оксикислоты.

Литература

1. А. А. Деревягин, „Труды ЦНИЛХИ", 5, 121 (1933).
2. „Zts. f. and. Ch.", 24, 201—204 (1921).
3. „Пласт. массы", 3 (1935).
4. „Масло-жир. дело", 3 (1932).

Scanned by TapScanner

О составе фракций при закреплении кустарного спирта

А. А. ДЕРЕВЯГИН, З. М. ВОЛОДУЦКАЯ

Цель и задачи опытов

Описываемые ниже две опытные гонки, проведенные еще в 1936 г. на аппарате Саваля на Красно-Баковском заводе, имели целью установление общей химико-аналитической картины закрепления кустарного спирта. Более или менее детальные указания на то, как распределяются по отдельным фракциям составные части древесного спирта, в литературе совершенно отсутствуют. Между тем знание этой стороны процесса существенно необходимо и для возможной рационализации производства и для проектирования колонных аппаратов. Поэтому задачей настоящего обследования являлось выяснение двух следующих вопросов:

1) как распределяются во времени по отдельным фракциям главные составные части древесного спирта: метиловый спирт, альдегиды, ацетон и вообще кетоны, эфиры и непредельные соединения, и

2) как распределяются по отдельным фракциям общие количества указанных компонентов и каков материальный баланс процесса главным образом в части метилового спирта.

Крайняя ограниченность отпущенных на это обследование средств позволила провести только две опытные гонки. Первая из них была выполнена в обычных условиях заводского производства; вторая отличалась от первой лишь общей замедленностью режима сгонки, во всем же остальном процесс проводился так, как обычно принято на заводе. Установление замедленного режима во второй гонке вызывалось желанием уточнить картину перехода от одних фракций к другим.

Все технические операции по постановке опытов выполнялись работниками завода, аналитическая же часть — сотрудниками ЦНИЛХИ.

Выполнение опытов и отбор образцов

Для закрепления кустарного спирта-сырца на Красно-Баковском заводе принят следующий порядок, сохраненный нами и при выполнении опытов. Спирт закачивается в один из периодических аппаратов, после чего около 4 час. идет прогрев аппарата при сильной обратной флегме, что способствует промывке колонны от масел предыдущей гонки. Затем отрегулировывается соответствующим образом приток пара и воды, и начинается отбор фракций. Последних собирается четыре: ЛДМ, ацетонистый спирт, укрепленный спирт и, наконец, концевой, или масла. Первые три из них являются товарными полупродуктами и подвергаются последующей дополнительной ректификации. Последний же, концевой, сильно загрязненный маслами и прочим, как отход направляется на хранение в заводские цистерны.

По мере того как выход укрепленного спирта приближается к концу, крепость его сильно ослабевает. Поэтому на заводе существует прием укрепления последних порций этого спирта путем двухчасовой остановки аппарата за счет увеличения флегмы. После этого в течение примерно одного часа отходит еще около полубочки более крепкого спирта, который и присоединяется к основной массе укрепленного спирта.

Для того чтобы установить ход процесса закрепления спирта, нами согласно намеченным задачам выполнялся двоякий отбор проб. Во-первых, в определенные моменты времени брались пробы из фонаря; во-вторых, — средняя проба из каждой взвешенной бочки.

Отдельные моменты наблюдений приведены на диаграммах (рис. 1, стр. 36, и рис. 2, стр. 37).

Учет загрузки

По условиям производства непосредственно взвешивать навалку куба не представилось возможным. Поэтому вес загрузки пришлось определять расчетом, исходя из объема жидкости и ее плотности. В обоих опытах высота закачки в куб составляла 2 м. Непо-

Scanned by TapScanner

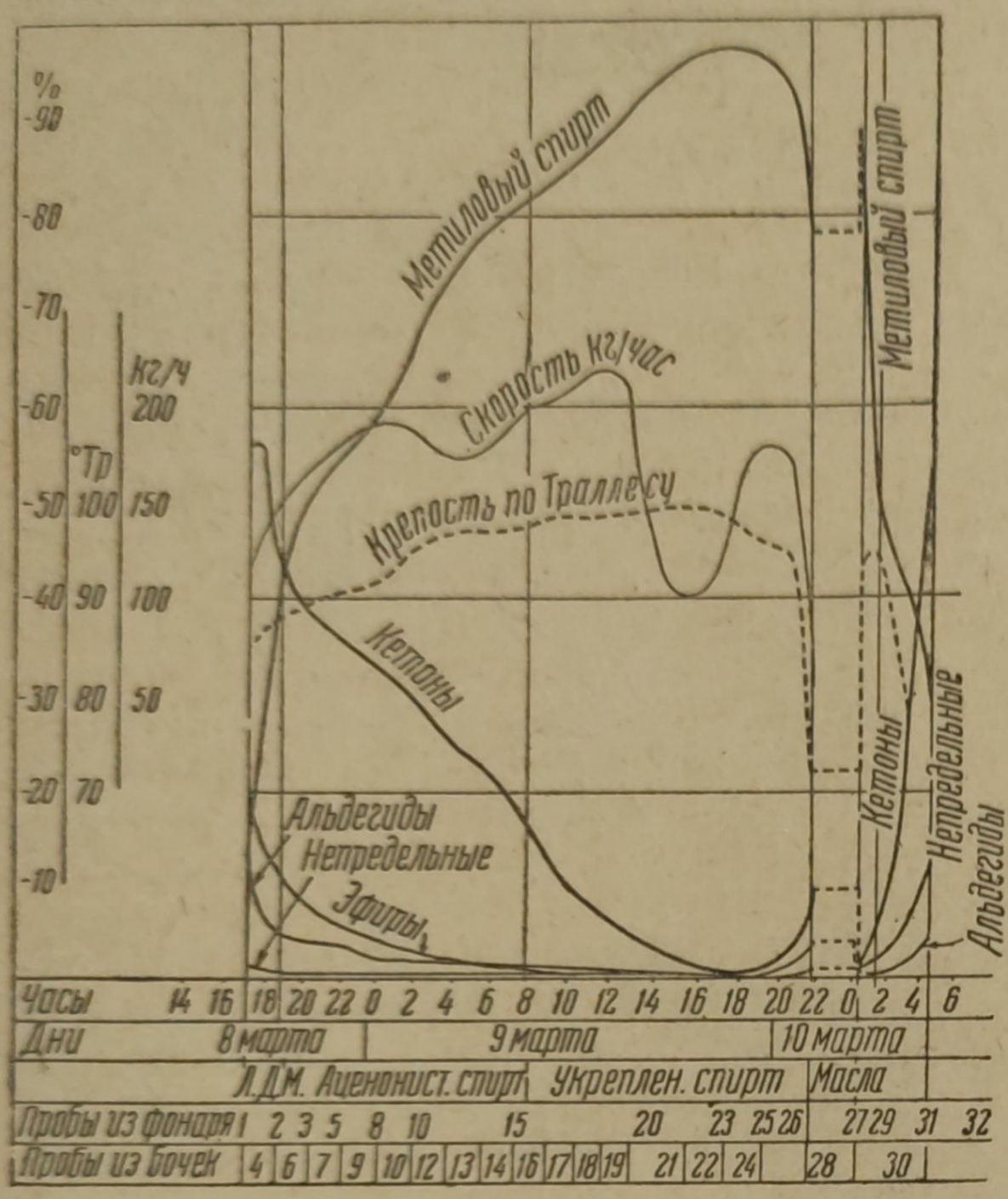


Рис. 1

средственно промеренный диаметр куба оказался 2,85 мм. Этому диаметру отвечает площадь сечения 6,38 м²; отсюда объем загрузки, не считая объема змеевика, составляет 12,76 м³.

Объем змеевика пришлось определить, исходя из данной паспортом его поверхности 9,86 м² и ориентировочно принятого наружного диаметра в 55 мм. При этих условиях, учитывая некоторый запас на наличие лапок и прочих соединений, общий вероятный объем змеевика с соединениями не превысит 0,16 м³.

Небесполезно отметить и некоторые размеры колонны, взятые из заводского паспорта: колонна бражного типа с двумя переливами; диаметр колонны 952 мм; тарелок 40. О размерах дефлегматора и холодильника в паспорте сведений нет.

Методика анализов

Анализы выполнялись по следующим методам. Метиловый спирт, приготовленный по Принсгейму, т. е. окисленный хромовой смесью с обратным титрованием солью Мора с железосинеродистой солью, был применен в качестве индикатора. Альдегиды определялись сульфитным методом в пересчете на формалин, кетоны—по Мессингеру в пересчете на ацетон, непредельные—по брому в пересчете на аллиловый спирт, эфиры—обычными приемами омыления в пересчете на метилацетат.

Кроме того, всегда определялись удельный вес и кислотность. Последняя в пересчете на уксусную кислоту никогда не превышала 0,02%, почему и не приводится в таблицах.

Особо следует отметить определение масел в спирте-сырце или в кубовом остатке по окончании операции. Определение это производилось следующим образом. Навеска спирта-сырца около 200 г разбавлялась до 5% крепости, после чего раствор насыщался до отказа мелко растертой поваренной солью. Всплывшие масла отделялись в делительной воронке, водный же слой подвергался перегонке до полного выделения масел. Общая сумма масла, полученного при описанных операциях, определялась по объему в мелко градуированном цилиндре. Отсчитанное число кубических сантиметров масла считалось за граммы. Точность подробного определения может быть принята в пределах 0,5%, считая на исходную навеску.

В тех случаях, когда масло определялось в остатке после закрепления, описанного разбавления навески, понятно, не производилось, все же остальные операции выполнялись так же, как описанные выше.

Метод Принсгейма очень точный, при чистых образцах спирта требует определенной поправки при наличии в последнем масел. Для установления этой поправки была взята навеска около 150 г масла, выделенная из спирта-сырца описанным путем. Масло дополнительно несколько раз промывалось насыщенным раствором соли для удаления спирта, после чего было высушено и целиком перегнано. Фракционный состав этого масла приведен в табл. 1.

Scanned by TapScanner

Таблица 1

Фракционный состав масел, выделенных из спирта-сырца и из остатка после закрепления последнего

(разгонка по Энглеру)

Температура кипения в °Ц	Выход в %	
	сырец	остаток
до 70	5,4	0,0
70—100	12,3	6,7
100—120	16,7	9,8
120—150	19,2	10,3
150—180	32,3	24,5
180—200	47,6	36,8
200—220	69,5	58,3
220—240	79,3	64,5
Остаток	20,7	35,5
Всего	100,0	100,0

В целях сравнения там же дается состав масла, полученного по окончании операций из кубового остатка. Это последнее масло характеризуется отсутствием в нем легкокипящих фракций, что вполне понятно. Недостаток времени не позволял включить в план работ более детальное исследование этого отходящего из куба масла. Между тем, судя по разгонке и общим признакам, в нем должны содержаться значительные количества креозота.

Нас главным образом интересовало, как относится содержащееся в сырце масло к окислению хромовой смесью. Для этой цели несколько навесок перегнанного масла было растворено в водном растворе ацетона и проанализировано по Принсгейму. В пересчете на метиловый спирт они дали среднюю цифру 62,3%. Таким образом, при анализе спирта-сырца необходимо принимать во внимание и установленную поправку, которая и введена во всех приведенных результатах анализов. Последние приведены в виде сводок в табл. 2 и 3, а также нанесены на обеих диаграммах в форме соответствующих кривых. Анализы спирта-сырца и остатка после закрепления спирта даны в табл. 4 (стр. 39).

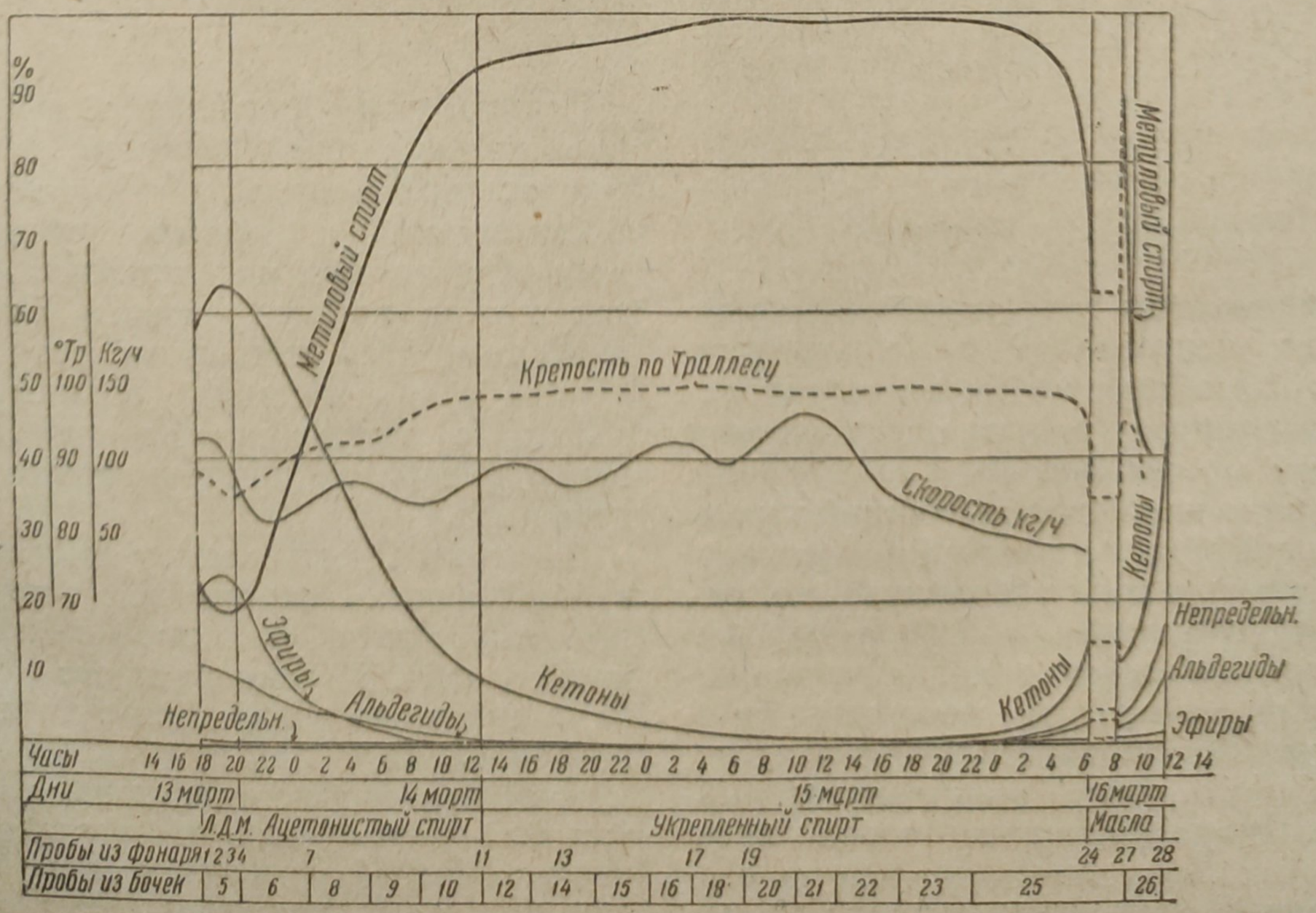


Рис. 2

Scanned by TapScanner

Таблица 2

Анализ проб при операции № 1

Номера проб: фонарь	Номера проб: бочка	Удельный вес при 20°	Альдегиды в %	Кетоны в %	Эфиры в %	Метиловый спирт в %	Непредельные в %
1	—	0,8554	10,78	56,26	23,55	18,73	1,72
2	—	0,8377	4,40	57,48	12,29	35,86	—
—	4	0,8537	4,75	50,72	17,07	32,32	1,60
3	—	0,8345	5,38	43,69	10,42	43,68	1,05
5	—	0,8249	4,74	37,23	7,33	53,63	—
—	6	0,8315	3,87	42,47	9,48	47,50	0,90
—	7	0,8215	3,87	36,52	6,82	57,95	0,54
8	—	0 8151	2,82	35,25	5,41	58,02	0,57
—	9	0,8146	2,64	34,68	4,90	60,56	0,47
10	—	0,8099	2,62	29,78	3,08	63,88	0,56
—	11	0,8076	2,38	27,99	3,09	72,93	0,48
—	12	0,8034	1,84	23,66	1,69	74,60	0,63
—	13	0,8013	1,83	23,53	1,32	77,09	0,66
—	14	0,7984	1,70	16,32	0,81	81,75	0,66
15	—	0,7972	1,33	10,93	0,48	82,31	—
—	16	0,7972	1,28	10,90	0,48	83,36	0,66
—	17	0,7974	0,99	9,36	0,48	91,95	0,79
—	18	0,7997	0,92	7,19	0,15	92,05	0,94
—	19	0,8064	0,76	4,79	0,39	92,27	0,85
20	—	0,7994	0,45	2,58	0,39	94,80	—
—	21	0,7956	0,45	2,58	0,38	95,43	0,73
—	22	0,7961	0,51	1,85	0,39	96,31	—
23	—	0,8061	0,81	2,02	0,38	96,45	—
—	24	0,8075	0,87	3,11	0,38	93,56	—
25	—	0,8095	0,67	3,80	0,29	92,20	2,73
26	—	0,8522	0,75	8,19	0,52	78,33	4,54
27	—	0,8071	0,44	2,96	0,25	89,82	—
—	28	0,8180	0,56	6,14	0,54	90,16	4,14
29	—	0,8392	0,98	10,45	0,45	52,44	3,89
—	30	0,9284	1,97	28,06	0,78	42,57	7,31
31	—	0,9416	7,23	43,40	0,90	29,30	12,36

Таблица 3

Анализ проб при операции № 2

Номера проб: фонарь	Номера проб: бочка	Удельный вес при 20°	Альдегиды в %	Кетоны в %	Эфиры в %	Метиловый спирт в %	Непредельные в %
1	—	0,8525	11,40	56,92	20,06	24,40	1,01
2	—	0,8520	11,57	57,46	21,86	21,60	—
3	—	0,8517	11,48	63,45	24,10	18,51	0,80
4	—	—	—	63,32	—	19,08	—
—	5	—	11,52	60,38	23,29	19,93	—
—	6	0,8379	7,37	57,50	11,12	29,05	0,65
7	—	0,8338	5,54	46,04	6,35	43,79	0,44
—	8	0,8130	4,15	46,02	4,36	48,16	0,29
—	9	0,8042	3,17	37,81	1,31	60,41	0,29
—	10	0,8187	1,74	16,45	0,72	80,63	0,36
11	—	—	1,54	10,56	0,54	91,86	—
—	12	0,7944	1,24	5,83	0,39	93,86	0,79
13	—	0,7954	0,87	5,62	0,38	94,16	0,65
—	14	—	0,83	5,02	0,39	94,10	—
—	15	—	0,82	3,62	0,38	96,16	0,54
—	16	0,7944	0,80	2,94	0,38	96,36	0,52
17	—	0,7942	0,72	2,68	0,39	97,78	—
—	18	0,7940	0,63	2,45	0,39	98,18	—
19	—	0,7934	0,59	2,04	0,39	98,85	0,61
—	20	0,7935	0,56	2,01	0,40	98,30	—
—	21	—	0,55	2,01	0,39	99,21	0,46
—	22	0,7934	0,55	1,99	0,38	98,88	0,33
—	23	0,7924	0,68	1,66	0,28	99,42	0,21
24	—	0,8234	3,61	14,17	0,94	62,28	4,84
—	25	—	1,96	0,85	0,90	84,30	—
—	26	0,9184	3,60	32,02	1,30	39,93	10,38
27	—	—	3,60	14,17	0,96	48,60	5,30
28	—	0,9342	10,28	42,43	1,60	24,32	19,26

Результаты опытов

По выполнении всех анализов и нанесении их результатов на диаграммы (рис. 1 и 2) общая картина распределения компонентов спирта по отдельным фракциям может считаться выясненной.

Как видно из диаграмм, общий характер течения процесса в части распределения составных частей спирта по отдельным фракциям в обоих случаях одинаков. Все сопутствующие метиловому спирту примеси по мере хода процесса постепенно снижаются, перед концом же опять резко поднимаются. Физико-химические причины этого явления вполне ясны; здесь же можно сделать лишь практические выводы из наблюдений фактов.

Первое, что бросается в глаза, это практическая бесполезность двухчасовой остановки перед концом операции. В смысле количественных выходов подобная методика подкрепления спирта, как можно наглядно видеть из обеих диаграмм, дает ничтожные результаты. Вместе с тем подобная остановка связана и с уменьшением производительности аппаратов и повышенным расходом пара.

Во-вторых, естественно вытекает целесообразность отбора дополнительных промежуточных фракций в начале и конце отбора закрепленного спирта. Если еще можно мириться с наличием в закрепленном спирте легкокипящих примесей, например, ацетона, то чрезвычайно вредно для последующей ректификации примешивать сюда еще и ряд концевых, тяжелокипящих примесей. Последние же, как видно из обеих

Scanned by TapScanner

Таблица 4

Анализ спирта-сырца и остатка после закрепления спирта
(для двух операций)

Пробы	Крепость 15° Тр	Удельный вес при 20°	Альдегиды в %	Кетоны в %	Эфиры в %	Метил. спирт в %	Непредел. в %	Масла в %
Спирт-сырец операции № 1 . .	51,6	0,9272	1,29	12,22	1,99	36,90	2,11	4,5
" " операции № 2 . .	49,7	0,9203	1,60	12,64	2,02	35,70	2,32	4,0
Остаток " операции № 1 . .	—	1,0023	0,16	3,71	0,79	1,34	0,35	6,0
" операции № 2 . .	—	1,0029	0,11	2,90	0,60	1,38	0,35	—

диаграмм, появляются в значительном количестве к концу операции. Можно полагать, что если бы подобный отбор конечной аллиловой фракции укрепленного спирта был осуществлен, то окончательная ректификация спирта на непрерывных аппаратах завода была бы облегчена. В этих целях, может быть, оказалось бы более рациональным не отбирать промежуточного концевого спирта, а прямо присоединять последний к фракции так называемых масел, тем более что по мере накопления последних они все равно подвергаются повторной фракционировке.

Итоговые цифры, полученные из анализов и наблюдений, на основе которых подсчитывался материальный процент обеих операций, приведены в табл. 5. Последняя подытоживает количественное распределение составных частей спирта по отдельным фракциям. Как видно из конечного итога, все невязки имеют систематически отрицательный характер. В отношении метилового спирта невязка очень незначительная и может быть объяснена неточностями анализа. Вероятным объяснением остальных невязок является частичное уплотнение компонентов спирта в процессе закрепления.

Состав исходного спирта-сырца и полученных после обеих операций отходов дается в табл. 4. Наибольший интерес в материальном учете представляет метиловый спирт. Как видно из табл. 4, концентрация метилового спирта в отходящем из куба остатке доходит почти до 1,4%. Независимо от этих анализов двух опытных операций, нами для подтверждения было проведено еще несколько анализов в условиях рядовой работы завода. В общем, получились цифры того же порядка, доходившие в единичных случаях до остатка чистого метилового спирта в 1,8%.

Обращаясь опять к результатам, полученным при двух опытных операциях (табл. 5), мы видим, что средняя потеря метилового спирта в отходящих водах составляла 2%, в отдельности же для операции № 1 — 81,2 : 4310 = 1,9%, тоже для операции № 2—88,7 : 4141 = = 2,1%.

Устранить или резко ослабить эту потерю при существующем режиме работы аппарата не представляется возможным. Для этой цели пришлось бы сильно удлинить концевой период отгонки ослабленного и сильно загрязненного спирта. В смысле расхода пара и времени подобный прием вряд ли бы оказался рациональным. Поэтому при существующем оборудовании завода установленную потерю спирта в отходящих водах следует признать неизбежной.

Потери метилового спирта в концевых маслах (табл. 5) достигают по операции № 1 137,9 : 4310 = 3,2% и по операции № 2 — 110,6 : 4141 = 2,7%, в среднем 3%. Эти потери нельзя считать невозвратимыми. Путем дополнительной перегонки часть содержащегося в маслах спирта может быть выделена. Так именно и поступают на заводе по мере накопления достаточного количества масел.

Что касается процента весовых выходов других составных частей спирта, то методика анализов не позволяла разграничить легкокипящие соединения,

Scanned by TapScanner

Таблица 5

Баланс распределения составных частей спирта-сырца по отдельным фракциям

(от двух операций, в килограммах)

Фракции	Операция № 1					Операция № 2				
	вес в кг	количество 100%-ных				вес в кг	количество 100%-ных			
		метиловый спирт	кетоны	альдегиды	эфиры		метиловый спирт	кетоны	альдегиды	эфиры
Содержалось в сырце . .	11 680	4310,2	1427,2	150,7	233,0	11 600	4140,9	1466,2	185,6	234,3
Перешло в ЛДМ	206	66,6	104,5	9,8	35,1	280	56,0	161,0	32,2	65,2
Перешло в ацетонистый спирт	1 946	1256,8	618,3	54,0	91,2	1 216	630,2	507,5	53,2	110,8
Перешло в укрепленный спирт	2 924	2720,5	203,7	32,3	13,0	3 402	3291,2	112,3	26,1	11,2
Перешло в концевой спирт	324	137,9	90,9	2,6	2,5	277	110,6	88,7	10,0	0,4
Осталось в остатке	6 280	84,2	233,0	10,0	49,6	6 425	88,7	186,3	7,1	38,6
Всего учтено по анализам.	—	4266,0	1250,4	108,7	191,4	—	4088,0	1055,8	128,6	226,2
Невязка в кг	—	44,2	−176,8	−42,0	−41,6	—	−52,9	−410,4	−57,0	−8,1
То же в %	—	−1,0	−12,3	−28,0	−17,8	—	−1,3	−27,9	−31,0	−3,5

Таблица 6

Общие результаты двух операций в отношении выхода товарных продуктов

Фракции	Операция № 1				Операция № 2			
	вес в т	крепость в °Тр.	количество т × °Тр.	выход в %	вес в т	крепость в °Тр.	количество т × °Тр.	выход в %
Получено ЛДМ	0,206	87,2	18,0	3,0	0,280	87,2	24,4	4,2
„ ацетон. спирта	1,946	93,8	182,5	30,3	1,216	93,1	113,2	19,6
„ укрепленного спирта.	2,924	98,2	293,8	48,7	3,402	99,0	336,8	58,4
Перешло в угар и в масла . . .	—	—	—	18,0	—	—	—	17,8
Содержалось в сырце	11,680	51,6	602,7	100,0	11,600	—	576,5	100,0

переходящие в товарные продукты, от прочих примесей, остающихся в остатке. Здесь мог быть применен лишь условный сравнительный расчет на траллесы в силу того, что учет исходного сырья производится по последним. Так как средняя крепость и состав спирта-сырца практически колеблются очень мало (это же относится и к конечным продуктам), то при сравнительных оценках выходов по траллесам некоторая неточность учета по последним не сможет проявиться ощутительным образом.

В табл. 6 приведен подобный условный расчет для двух проведенных операций. Данные этой таблицы отчетливо устанавливают преимущества второй операции в смысле качества получаемых товаров, но достигнут этот результат резко замедленными условиями работы. Так, операция № 2 продолжалась 66 час. вместо нормальных 36 час. полезной работы аппарата при операции № 1, конечные же потери процесса в обоих случаях получились практически одинаковыми.

Scanned by TapScanner

О химическом составе древесной коры

Сообщение 7

О химическом составе фракции X*

В. И. ШАРКОВ

В 1913 г. Цемплен (1), обрабатывая бутылочную пробку кипящей спиртовой щелочью (для удаления суберина), заметил, что остаток коры после удаления спиртовой щелочи и суберина приобретает частичную растворимость в воде. Из водного раствора Цемплен высадил слабой кислотой и спиртом осадок, который при гидролизе его дал частично сахара, индентифицированные как смесь пентоз.

В 1932 г. В. Шарков и И. Беляевский (2), изучая химический состав луба березы, обнаружили легкую растворимость части коры в воде после обработки ее кипящей спиртовой щелочью. Перед обработкой спиртовой щелочью луб березы экстрагировался кипящим 96° спиртом до полного удаления переходящих в раствор веществ. Затем кора обрабатывалась кипящей спиртовой щелочью, в которую перешло 3,12% веществ от веса коры. Нерастворимый остаток коры после обработки его спиртовой щелочью и тщательной промывки кипящим спиртом до нейтральной реакции удерживал еще значительные количества щелочи. При обработке этого остатка холодной водой, он сильно набухал и частично растворялся, окрашивая раствор в густой черный цвет. При этом в раствор переходило около 22% органического вещества коры. Переходящие при этом в раствор вещества были названы нами фракцией *X* (3).

При подкислении водного раствора минеральными кислотами цвет его менялся, переходя от черного к светлокоричневому, причем выделялся объемистый коричневый осадок.

Этот осадок в большей своей части легко растворялся в метиловом и этиловом спиртах, но совершенно не растворялся в петролейном эфире, сероуглероде и бензоле.

На основании этих наблюдений был сделан вывод, что при обработке коры спиртовой щелочью содержащиеся в ней вещества частично присоединяют катион, образуя соли или феноляты, не растворимые в кипящем спирте и хорошо растворимые в холодной воде. При подкислении водного раствора минеральными кислотами соли разрушаются и выделяются свободные кислоты, не растворимые в воде, но растворимые в большей части в спиртах. По окраске солей в водном растворе эти вещества напоминают природные гуминовые вещества. Легкая растворимость в алкоголе не растворимых в воде веществ после подкисления водного раствора и отсутствие в коре перед обработкой ее спиртовой щелочью растворимых в алкоголе веществ указывают на расщепление под действием щелочи какого-то комплекса, содержащегося в исходной коре. Продукты распада этого комплекса растворимы в алкоголе.

В настоящей работе мы предполагали выяснить группы веществ, входящие в состав фракции *X*.

Методика количественного определения фракции *X* в различных видах древесной коры подробно изложена в первом сообщении (1) о настоящей работе; в нем указано также содержание фракции *X* в коре сосны, ели, осины и березы.

Пользуясь этим же методом, мы определили содержание фракции *X* (в процентах от веса исходной коры) в корке следующих древесных пород:

Сосна величественная	14,5
Сосна крупноплодная	28,2
Сосна смолистая	17,1
Сосна желтая	10,0
Туя гигантская	31,7
Секвойя гигантская	15,1
Кипарис траурный	34,2
Платан восточный	29,0
Дуб зимний	18,0

Для выяснения химической природы веществ, слагающих фракцию *X*, мы

---

* В экспериментальной части настоящей работы принимали участие тт. Андреев, Демин, Козлова и Калнина.

Scanned by TapScanner

пробовали выделить их из водного раствора экстракцией органическими растворителями, осаждением их кальциевых, магниевых, серебряных, свинцовых солей, а также фильтрованием осадка, выпадающего при подкислении водного раствора фракции *X*. Однако все перечисленные выше методы выделения дали отрицательные результаты. Выделенные этими методами органические вещества составляли по весу небольшую часть фракции *X*.

На этом основании для выяснения состава фракции *X* мы воспользовались косвенным методом, заключающимся в нахождении состава растворенного вещества по разности химического состава коры до и после обработки ее спиртовой щелочью и водой.

Методика исследования заключалась в следующем. Абсолютно-сухая измельченная кора после водной и спиртовой экстракции обливалась двадцатикратным количеством 3%-ной спиртовой щелочи (KOH) и нагревалась до кипения на водяной бане с обратным холодильником в течение 6 час. Затем в спирто-щелочном растворе определялся обычным методом суберин, а остаток обрабатывался большим объемом теплой (30°) воды до тех пор, пока промывные воды не окрашивались в слабо-желтый цвет. Нерастворимый остаток подвергался анализу, так же как и кора, до спирто-щелочной обработки. Содержание отдельных компонентов в остатке вычислялось в процентах к исходной коре. Для количественного определения отдельных компонентов применялись методы, изложенные в первом сообщении [3]. Полученные результаты (в процентах) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составные части	В исходной коре	В остатке	Содержится во фракции *X*, по разности
	Луб ели		
Целлюлоза без пентозанов	23,69	23,09	0,00
Лигнин общий	12,50	9,57	2,93
Пентозаны	10,00	6,19	3,81
Уроновые кислоты	6,40	0,00	6,40
Гексозаны	11,20	7,55	3,65
Летучие кислоты	1,11	0,00	1,11
Зола	2,99	1,30	1,69
Спиртовый экстракт	2,75	—	—
Водный экстракт	27,00	—	—
Итого	97,64	47,70	19,59
	Корка ели		
Целлюлоза без пентозанов	17,50	17,50	0,00
Лигнин общий	27,44	14,07	13,37
Пентозаны	7,00	4,40	2,70
Уроновые кислоты	3,95	0,50	3,45
Гексозаны	4,70	2,00	2,70
Летучие кислоты	0,70	0,00	0,70
Зола	2,31	1,20	1,10
Спиртовый экстракт	2,62	—	—
Водный экстракт	28,00	—	—
Итого	94,22	39,67	24,02
	Корка сосны		
Целлюлоза без пентозанов	18,65	18,73	0,00
Лигнин общий	41,11	31,22	9,89
Пентозаны	7,08	2,00	5,08
Уроновые кислоты	3,00	0,20	2,80
Гексозаны	6,00	0,00	6,00
Летучие кислоты	1,20	0,00	1,20
Зола	1,81	0,30	1,51
Спиртовый экстракт	6,30	—	—
Водный экстракт	13,50	—	—
Итого	98,65	52,45	26,48

Количество фракции *X* в исследованных образцах коры соответственно оказалось: луб 21%, ель-корка 26% и сосна-корка 28%. Таким образом, принятый метод дает возможность учесть главную массу веществ, входящих в состав фракции *X*. Принимая количество фракции *X* за 100, получим следующий состав этой фракции в процентах (табл. 2).

Рассматривая табл. 2, мы видим, что в состав фракции *X* входят в значительных количествах лигниновая и углеводная части коры. Сравнивая химический состав коры после водной и спиртовой экстракции с составом остатка после спирто-щелочной и водной обработки, мы видим, что в водный раствор переходят пектиновые вещества, содержащие уроновые кислоты, — повидимому, часть гемицеллюлоз и вещества лигнинового характера.

Scanned by TapScanner

Таблица 2

Кора	Лигнин	Пентозаны	Уроновые кислоты	Гексозаны	Летучие кислоты	Зола
Луб ели . . .	14,0	18,2	30,4	17,3	5,3	8,1
Корка ели . .	51,5	10,4	13,3	10,4	2,7	4,2
Корка сосны .	35,2	18,0	10,0	21,4	4,3	5,4

Пектиновые вещества древесной коры были нами подробно охарактеризованы в 3 и 4 сообщениях о настоящей работе (4).

Что касается лигниновых веществ фракции *X* то об их природе мы не имели сведений. На этом основании мы провели ряд опытов для выяснения состава лигниновой части фракции *X*. Исследованию подвергался луб ели и корка сосны. Для выделения лигнинсодержащей части фракции *X* луб ели и корка сосны предварительно освобождались от посторонних веществ последовательной водной и спиртовой экстракцией. Экстрагированная кора кипятилась в течение 6 часов с 3%-ным спиртовым раствором едкого калия при модуле 1 : 15. По окончании обработки кора промывалась до нейтральной реакции кипящим спиртом и высушивалась в сушильном шкафу при температуре 80°. Затем она обрабатывалась большим объемом теплой воды. Полученная черного цвета жидкость, отделенная на воронке Бюхнера от нерастворимого остатка, разлагалась небольшим избытком соляной кислоты. Образовавшийся объемистый хлопьевидный осадок коричневого цвета вначале промывался декантацией, а затем на полотняном фильтре в воронке Бюхнера. Отмывка производилась до тех пор, пока промывные воды перестали давать положительную реакцию на хлор-ион с азотнокислым серебром. Промытый осадок был высушен в сушильном шкафу при температуре 60°. Для определения однородности полученного вещества оно было обработано холодным 96° спиртом. При этом вещество разделилось на две фракции: фракцию А — растворимую в спирте и фракцию Б — не растворимую в спирте.

После удаления спирта и высушивания до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 80° выделенные фракции подвергались исследованию. В них определялись пентозаны по методу Толленса, уроновые кислоты по методу Ненджи, Патона и Линга, метоксилы по Цейзелю, карбоксилы по Гольдшмидту и Реммельмейеру, гидроксилы по Верлею и Бользингу и лигнин по Вильштеттеру. Аналогичные анализы были проделаны и с лигнином, выделенным из полученных фракций по методу Вильштеттера. Полученные результаты (в процентах) приведены в табл. 3 (стр. 44).

Рассматривая табл. 3, мы видим, что вещества, выпадающие из водного раствора фракции *X*, после его подкисления содержат, кроме веществ лигнинового характера, также углеводы. Значительное содержание пентозан во фракциях *А* и *Б* заставило нас провести количественный гидролиз их 80%-ной серной кислотой по методу Кизеля и Семигановского. Выход найденного этим методом сахара также приведен в табл. 3.

Сравнивая химический состав фракций *А* и *Б*, мы видим, что они резко различаются как в корке, так и в лубе. Фракции *А* из луба и корки содержат значительные количества карбоксилов, т. е. являются кислотами. Фракции *Б* карбоксилов не содержат. Содержание лигниновых веществ во фракции *А* соответственно больше, чем во фракции *Б*. Аналогичная зависимость наблюдается и в содержании гидроксилов. Уроновых кислот во всех исследованных образцах не обнаружено. Содержание метоксилов колеблется от 1,05 до 4,5%.

Таким образом, вещества, выпадающие при подкислении водного раствора фракции *X*, представляют собой лигнин-углеводные комплексы. Эти комплексы в свою очередь делятся на углевод-лигниновые кислоты, входящие в состав фракции *А*, и нейтральные углевод-лигнины, образующие фракцию *Б*. В состав углеводной части этих фракций входят пентозы, а также гексозы еще не выясненной природы. Соотношение между лигниновой и углеводной частями фракций

Scanned by TapScanner

Таблица 3

Составные части	Высокомолекулярный комплекс, разложенный на:		Лигнин Вильштеттера, выделенный из:	
	фракцию *А*	фракцию *Б*	фракции *А*	фракции *Б*
	Луб ели			
Лигнин . . .	65,00	53,50	—	—
Пентозаны . .	11,26	7,86	—	—
Уроновые кислоты	0,00	0,00	0,0	0,0
Карбоксилы .	17,86	0,00	9,5	0,0
Гидроксилы .	2,98	24,67	—	11,5
Метоксилы . .	1,58	0,00	1,5	0,0
Сахар после количественного гидролиза	23,01	44,03	—	—
	Корка сосны			
Лигнин . . .	72,83	62,31	—	—
Пентозаны . .	4,24	6,92	—	—
Уроновые кислоты	0,00	0,00	0,00	0,0
Карбоксилы .	5,87	0,00	0,80	0,0
Гидроксилы .	4,88	27,14	14,85	16,2
Метоксилы . .	1,05	4,50	2,20	0,0
Сахар после количественного гидролиза	8,8	21,57	—	—

А и *Б* различны в разных препаратах. По всей вероятности, в данном случае мы имеем дело со сложной смесью углевод-лигниновых и лигниновых соединений. Наличие в этой смеси углеводов, не связанных с лигнинами, маловероятно, так как не растворимые в воде углеводы обычно не растворимы в алкоголе. Возможность выпадения углеводов из водного раствора при его подкислении также маловероятна вследствие отсутствия уроновых кислот в нерастворимом осадке.

Исследование лигнинов, выделенных по методу Вильштеттера из углевод-лигнинов и углевод-лигниновых кислот, показало, что лигнины углевод-лигниновых кислот содержат от 0,8 до 9,5% карбоксилов и 1,5—2,0% метоксилов. Лигнины углевод-лигнинов карбоксилов и метоксилов не содержат. Содержание гидроксилов в этих лигнинах колеблется от 11,5 до 16,2%. Элементарный анализ этих лигнинов дал следующие результаты (табл. 4):

Таблица 4

Происхождение лигнина	Содержится в лигнине в %	
	углерода	водорода
Из углевод-лигнина луба ели	58,45	5,93
Из углевод-лигниновой кислоты корки сосны . . .	60,18	4,06
Из углевод-лигнина корки сосны	59,10	5,36

Для выяснения прочности связи углеводов в углевод-лигниновых комплексах был поставлен следующий опыт: 1 г тонкоизмельченного углевод-лигнинового комплекса без разделения на фракции *А* и *Б*, выделенного по описанной выше методике из корки сосны, кипятился с 1%-ной серной кислотой 4 часа на водяной бане в колбе с обратным холодильником при модуле 1 : 20. При этом раствор приобрел редуцирующую способность по Фелинговой жидкости. Остаток после гидролиза был промыт водой до нейтральной реакции и высушен до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60°. Получился коричневого цвета порошок, не растворявшийся в 50%-ном и 96%-ном алкоголе. Элементарный анализ этого продукта показал содержание углерода 60,2%, водорода 5,3%.

Таким образом, при гидролизе разбавленными кислотами углевод-лигниновый комплекс распадается на сахар и лигнин. Углеводы в этом комплексе содержатся в легко гидролизуемой форме.

Как уже указывалось выше, углевод-лигниновые комплексы приобретают частичную растворимость в алкоголе только после предварительной обработки кипящей спиртовой щелочью исходной коры. Для выяснения влияния различных условий обработки коры на образование фракции *Х* нами были поставлены опыты кипячения коры (ель —

Scanned by TapScanner

корка) в течение 4 час. с различными щелочными агентами. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

№ опыта	Растворитель	Щелочь 3%	Выход в % субе-рина	Выход в % фракции *X*
1	96%-ный алкоголь .	KOH	4,08	30,89
2	96%-ный алкоголь .	NaOH	4,08	30,10
3	Вода	NaOH	—	32,40
4	Вода	Na_2CO_3	—	26,20

В этих опытах кора предварительно экстрагировалась водой и алкоголем. Обработка щелочными растворами производилась при модуле 1 : 20.

Рассматривая табл. 5, мы видим, что замена спирта водой незначительно отражается на выходе фракции *X*. Замена свободной щелочи содой незначительно снижает выход фракции *X*. Это явление указывает на легкое расщепление первичного комплекса. Для выяснения природы связей, разрушаемых при щелочной обработке коры, нами был поставлен опыт с алкоголятом натрия в безводном спирте.

Для этой цели навеска абсолютно-сухой сосновой коры (корки) после водной и спиртовой экстракции кипятилась 4 часа в колбе с обратным холодильником с 3%-ным раствором алкоголята натрия в абсолютном этиловом спирте. По окончании обработки остаток коры был промыт большим объемом холодной воды. При этом промывные воды окрасились в черный цвет. Выход фракции *X* от веса исходной коры 29%. В этой же коре кипячением со спиртовой щелочью удается выделить 27—28% фракции *X*.

Таким образом, обработка коры водной и спиртовой щелочью, а также алкоголятом натрия в безводном спирте дает практически одинаковый эффект. Одинаково легкое расщепление комплекса свободной щелочью и алкоголятом натрия указывает на отсутствие связей между отдельными частями его по типу ацеталей. Наиболее вероятно в этих условиях разрушение эфирных связей. Значительную роль в процессе растворения комплекса, повидимому, играют также реакции образования солей и фенолятов. Последние оказываются хорошо растворимыми в воде.

На основании приведенных соображений и экспериментальных материалов образование фракции *X* можно представить себе следующим образом.

Содержащиеся в клеточных стенках древесной коры протопектины и углевод-лигниновые комплексы под действием щелочи распадаются с образованием более простых продуктов, присоединяющих щелочь с образованием солей и фенолятов. Эти производные обладают хорошей растворимостью в воде.

Водный раствор фракции *X* представляет собой, таким образом, раствор солей и фенолятов различных высокомолекулярных соединений, являющихся обломками природных, более сложных комплексов. При подкислении такого раствора соли и феноляты разрушаются с освобождением карбоксилов и фенольных гидроксилов. Продукты распада протопектина при этом остаются в растворе, а углевод-лигниновые комплексы теряют растворимость и выпадают из раствора. Выпадающие углевод-лигниновые комплексы удается разделить на группу углевод-лигнинов и группу углевод-лигниновых кислот.

Литература

1. G. Zemplen. Helv., стр. 173, 1913; G. Zemplen. Zts. f. Phys. Chem, т. 83, стр. 173, 1913.
2. Б. И. Шарков и И. А. Беляевский, „Лесохим. пром.“, № 5—6, стр. 8, 1932.
3. В. И. Шарков, „Бум. пром.“, № 8, стр. 32, 1938.
4. В. И. Шарков и З. А. Тягунова, ЖЛХ, 1939; В. И. Шарков, З. А. Тягунова и В. Н. Калнина, „Лесохим. пром.“, № 2, 1938.

Scanned by TapScanner

Получение пищевой уксусной кислоты при помощи хромового ангидрида

Р. И. АНДРЕЙЧИКОВА, М. А. АТАБЕКОВА*

(Лаборатория термической переработки древесины ЦНИЛХИ)

Получаемая на лесохимических заводах техническая уксусная кислота содержит целый ряд примесей в виде альдегидов, кетонов, спиртов, эфиров, гомологов уксусной кислоты и др.

Уксусная кислота, получаемая из древесного порошка, содержит в виде примесей главным образом муравьиную кислоту (от 1 до 4%). От остальных примесей удается в значительной части освободиться при обработке жижки известью, а порошка — концентрированной серной кислотой.

Экстракционная уксусная кислота, кроме муравьиной кислоты (от 1 до 2%), содержит в большом количестве и другие из вышеперечисленных примесей, так как большинство из них переходит в эфирную вытяжку и остается в черной кислоте после удаления эфира.

Разработка совершенного метода очистки технической уксусной кислоты, в особенности с целью получения пищевой, является неотложной задачей лесохимической промышленности. В настоящее время очистка уксусной кислоты производится путем окисления перманганатом.

Одним из возможных окислителей для разрушения муравьиной кислоты и других примесей является хромовый ангидрид.

Указания о возможности очистки уксусной кислоты перегонкой с хромовым ангидридом имеются в статье Ортон и Бредфильд [1].

Целью нашей работы было: 1) выяснить возможность очистки при помощи CrO_3 технических кислот как порошковой, так и экстракционной; 2) установить норму расхода окислителя и 3) разработать оптимальные условия реакции.

Методика работы

Лабораторные опыты проводились в обычной круглодонной колбе, соединенной с холодильником Либиха через четырехшариковый дефлегматор, заполненный кольцами Рашига. К уксусной кислоте на холоду прибавлялся C_2O_3 в сухом виде; после отгонки кислоты собирались три фракции: первая в количестве 10% по объему, вторая 80% и третья 5%.

Исследованию подверглась вторая фракция, а в некоторых опытах первая и вторая после их смешения.

Как в исходной кислоте, так и в очищенной определялось содержание муравьиной кислоты по методу Скала; окисляемость, выраженная либо в миллилитрах $^1/_{10}$ $N KMnO_4$ либо в миллилитрах N $K_2Cr_2O_7$, затраченных на 1 мл испытуемой кислоты; общая кислотность в пересчете на CH_3COOH; проба с водой и перманганатом по стандарту 235 на уксусную кислоту пищевую (УКП).

Пищевая кислота согласно этому стандарту должна содержать не более 0,5% муравьиной кислоты, оставаться прозрачной при разбавлении водой и выдерживать пробу с перманганатом.

Результаты очистки экстракционной технической кислоты Ашинского завода показали, что обработка 1 или 2% CrO_3 этой кислоты снижает содержание

---

* В работе принимали участие лаборантки А. Логинская, Н. Поппе и А. Крылова.

[1] „J. Chem. Soc.", 125, 960 (1924).

Scanned by TapScanner

в ней муравьиной кислоты с 1,06 до 0,07% и окисляемость — с 1,07 до 0,19 мл. Тем не менее кислота, полученная после очистки, не выдерживает пробы с перманганатом и дает опалесценцию при разбавлении водой.

Таким образом, непосредственно из технической ашинской кислоты получить пищевую кислоту при расходе окислителя до 2% нам не удалось.

Необходимо было итти по пути дальнейшего увеличения количества окислителя или предварительно очищать техническую кислоту перегонкой. Мы обратились ко второму методу.

В результате опытов с перегнанной технической кислотой Ашинского завода была получена очищенная кислота, удовлетворяющая всем требованиям стандарта на пищевую кислоту. В опыте № 1 содержание муравьиной кислоты по Скала снижено с 0,51 до 0,0%, в опыте № 2 — с 1,01 до 0,34%. Образцы выдерживают пробу на муть и с перманганатом. Опыты производились с фракциями 112—122° и 108—120°, выходы которых от исходной технической кислоты составляли соответственно 80 и 84%. Расход CrO_3 — 2% от исходной кислоты.

Опыты по очистке технической порошковой уксусной кислоты Дмитриевского завода дали следующие результаты. Окисляемость с 11,2 мл снижена до 4,06 мл при 2% CrO_3 и до 4,26 при 1,85% CrO_3.

Содержание муравьиной кислоты по Скала соответственно снижено с 1,3 до 0,35 и 0,47%.

Полученные кислоты не дают мути при разбавлении водой и выдерживают пробу с перманганатом.

После отгонки уксусной кислоты, обработанной хромовым ангидридом, в колбочке остается уксуснокислый хром, который является ценным отходом и может быть использован при дублении кожи и как протрава при крашении.

Полученные в лаборатории данные были в том же 1938 г. проверены в заводских условиях на Дмитриевском химическом заводе. Бригадой ЦНИЛХИ совместно с работниками завода[3] было проведено три опыта очистки технической уксусной кислоты (полуфабриката) посредством хромового ангидрида.

Для уточнения необходимого для очистки количества хромового ангидрида применительно к заводской кислоте было проведено предварительно два проверочных лабораторных опыта, в результате которых было установлено, что для очистки технической уксусной кислоты необходимо добавить не менее 2,5% хромового ангидрида (или 2,28% 100%-ного CrO_3) от веса исходной технической кислоты, причем весь дестиллят представляет собой пищевую кислоту, отвечающую требованиям ОСТ 235 УКП.

Заводские опыты были проведены на эссенционном кубе № 5 при неполной нагрузке его (вместо 2,5 т загружалось по 1 т технической уксусной кислоты).

Техническая уксусная кислота с периодически действующих колонн загружалась по весу в эссенционный куб, куда добавлялся 14—20%-ный раствор хромового ангидрида в той же кислоте. К кубу был присоединен холодильник с серебряным змеевиком. Из холодильника дестиллят принимался по весу в бутыли.

При опыте № 1 была загружена 1 т технической уксусной кислоты крепостью 84,3%, с содержанием HCOOH по Скала 1,24% и окисляемостью по Либену 13,5 см³ 0,1 *N* $KMnO_4$. Хромового ангидрида было дано 2,5% технического или 2,28% 100%-ного от веса исходной кислоты. Было получено 820,9 кг дестиллята крепостью 77,85% со средним содержанием HCOOH по Скала 0,47%. Остаток в количестве 113,3 кг с содержанием свободной уксусной кислоты 59%, что составляет 7,9% от загруженной 100%-ной кислоты, был спущен по окончании отгонок в отстойник. Выход пищевой кислоты без учета остатка составляет 75,8%.

При опыте № 2 была загружена 1 т технической уксусной кислоты крепостью 75,5%, с содержанием HCOOH по Скала 1,13% и окисляемостью по Либену 14,4 см³ 0,1 *N* $KMnO_4$. Хромового ангидрида было добавлено 3% технического или 2,69% 100%-ного.

Получено 835 кг дестиллята со средним содержанием HCOOH по Скала

[3] В работе принимали участие заведующий центральной лабораторией завода т. Воробьев и научный сотрудник т. Елисеев.

Scanned by TapScanner

0,23% и крепостью 68,5%. Кубовый остаток от опыта № 2 был оставлен в кубе. Без учета остатка выход пищевой составляет 75,56% от веса исходной 100%-ной кислоты.

При опыте № 3 было загружено 1028,8 кг технической кислоты крепостью 82%, с содержанием HCOOH по Скала 1,17% и окисляемостью по Либену 13,83 см³ 0,1 *N* $KMnO_4$. Хромового ангидрида было добавлено 3% технического или 2,59% 100%-ного. Было получено 944,8 кг дестиллята крепостью 76,92% со средним содержанием HCOOH 0,65%.

Общий выход пищевой кислоты из опытов № 2 и 3 без учета свободной кислоты в кубовом остатке составляет в 100%-ном выражении 81,3%. Из них выход по опыту № 2—75,56% и по опыту № 3—86,15%. По окончании дестилляции кубовый остаток был залит водой и подвергнут дополнительной отгонке до концентрации в последнем погоне в 7%.

В результате было получено дополнительно 10,6% от 100%-ной технической кислоты в опытах № 2 и № 3, что составляет общий выход кислоты от обо-

их опытов 91,9%. Результаты проведенных опытов сведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в опыте № 1 (2,28% 100%-ного CrO_3) содержание муравьиной кислоты снизилось с 1,24 до 0,47%, т. е. примерно в 2,6 раза, и окисляемость — с 13,32 до 4,9 см³, т. е. тоже в 2,7 раза; общая кислотность снизилась приблизительно на 4%.

. В опыте № 2 (2,69% 100%-ного CrO_3) содержание муравьиной кислоты снизилось с 1,13 до 0,23%, т. е. примерно в 5 раз, и окисляемость — с 14,44 до 3,29 см³, т. е. примерно в 4,4 раза; общая кислотность снизилась на 5%.

В опыте № 3 (2,59% 100%-ного CrO_3) снижение муравьиной кислоты произошло с 1,17 до 0,65%, т. е. всего в 1,8 раза, и окисляемости — с 13,83 до 5,79 см³, т. е. примерно в 2,4 раза; общая кислотность снизилась на 4%.

Ввиду того что заводской опыт № 3 значительно отличается от первых двух, для проверки были поставлены аналогичные опыты в лаборатории с теми же исходными материалами, взятыми в тех же соответствующих количествах.

Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Заводские опыты по очистке технической уксусной к ислоты посредством хромового ангидрида

Анализы кислот	Опыт № 1		Опыт № 2		Опыт № 3	
Взято CrO_3 в % от исходной кислоты	2,5% технической CrO_3 или 2,28% в пересчете на 100%-ную		3% технической CrO_3 или 2,69% в пересчете на 100%-ную		3% технической CrO_3 или 2,59% в пересчете на 100%-ную	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Кислотность в пересчете на CH_3COOH в % . .	84,3	77,85	75,5	68,5	82	76,92
Содержание CHOOH в %	1,24	0,47	1,13	0,23	1,17	0,65
Окисляемость по Либену в см³ 0,1 *N* $KMnO_4$	13,32	4,90	14,44	3,41	13,83	5,79
Проба с $KMnO_4$	Не выдерж.	Выдерж.	Не выдерж.	Выдерж.	Не выдерж.	Выдерж.
Проба с водой (1 : 4) .	Мути нет	Мути нет	Мути нет	Мути нет	Мути нет	Мути нет
Выход пищевой кислоты в % от исходной (в 100%-ном выражении)	75,8		75,56		86,15	

Scanned by TapScanner

Таблица 2

	Опыт № 1		Опыт № 2		Опыт № 3	
Взято CrO_3 в 100%-ном выражении от исходной кислоты	2,23		2,69		2,59	
Анализы кислот	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Кислотность в пересчете на CH_3COOH в % . .	84,3	79,08	75,5	70,10	82	78,59
Содержание HCOOH по Скала в %	1,24	0,32	1,13	0,10	1,17	0,20
Окисляемость по Либену в мл 1 *N* $KMnO_4$.	13,32	—	14,44	—	13,83	2,36
Проба с $KMnO_4$	Не выдерж.	Выдерж.	Не выдерж.	Выдерж.	Не выдерж.	Выдерж.
Проба с водой (1 : 4) .	Мути нет	Мути нет	Мути нет	Мути нет	Мути нет	Мути нет
Выход пищевой кислоты в % от исходной кислоты	88,5		89,0		88,1	

Эти данные целиком подтверждают результаты двух первых заводских опытов и резко отличаются от результатов, полученных при проведении третьего заводского опыта. Можно предполагать, что при проведении третьего опыта в заводских условиях нами были допущены какие-то изменения или ошибки, установить которые нам не удалось.

Большой интерес представляет вопрос о коррозии аппаратуры при работе с хромовым ангидридом.

Проведенные нами испытания пластинки из красной меди в лабораторных условиях показали приблизительно одинаковую степень коррозии как при работе с перманганатом, так и с хромовым ангидридом.

Потери с 1 м²/час в среднем за 36 час. кипения и 78 час. стояния составили 11,8 г при работе с CrO_3 и 11,4 г — при работе с $KMnO_2$.

Дальнейшие опыты по изучению коррозии показали, что коррозия идет в меньшей мере, если CrO_3 прибавлять к уксусной кислоте не в сухом виде, а в виде раствора в этой же уксусной кислоте.

Данные, полученные после проведения всего только трех опытов, явно недостаточны для установления каких-либо определенных выводов о коррозии медного змеевика. После 41 часа работы на поверхности змеевика (на витках и на подводных трубах) не наблюдалось ни раковин, ни местной коррозии.

На основании всей проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Хромовый ангидрид может быть рекомендован в качестве окислителя для получения пищевой уксусной кислоты из технической уксусной кислоты полуфабриката, полученного из кустарного порошка.

2. Количество хромового ангидрида (технического) должно быть от 2,5 до 3% от веса взятой для очистки технической кислоты, причем хромовый ангидрид добавляется к технической уксусной кислоте в виде 14—20%-ного раствора в технической же уксусной кислоте.

3. Выход пищевой уксусной кислоты в заводских условиях составляет 81% от технической, причем при нормальной загрузке куба этот выход будет, очевидно, выше. Выход пищевой уксусной кислоты от ашинской технической в лабораторных условиях при условии ее предварительной фракционировки составил 65%.

4. При работе с хромовым ангидридом не требуется изменения существующей аппаратуры и технологической схемы процесса.

5. Метод очистки при помощи хромового ангидрида может быть внедрен в производство для порошковой кислоты. Что касается очистки экстракционной кислоты, необходимо вести дальнейшую работу с целью добиться ее очистки без предварительной фракционировки.

Scanned by TapScanner

Получение ацетона из подсмольной воды

Д. И. ЭЛЬКИН

До мировой войны единственным промышленным источником сырья для производства ацетона был ацетат кальция, получаемый при сухой перегонке древесины. Однако уже в самом начале войны в связи со значительным ростом потребности в ацетоне для военных целей стало очевидно, что ресурсы ацетонового производства, которые могли быть созданы на базе термического разложения древесины, совершенно недостаточны. Это послужило толчком к изучению и осуществлению ряда новых методов получения ацетона на базе различных видов нового сырья, которые в период после 1916 г. начинают вытеснять прежний способ. К указанным новым способам относятся: 1) ферментация крахмалсодержащих веществ (биохимическим путем), 2) каталитический метод получения из уксусной кислоты, 3) синтез из этилового спирта и пропилена.

Судя по указаниям в литературе, основными странами производителями ацетона являются США и Германия.

В США, где годовая выработка ацетона, по данным Ллойда Кули [1], превышает 30 тыс. т в год, производство его основывается в настоящее время главным образом на биохимическом процессе, в котором в качестве сырья используется маис (кукуруза).

В Германии наибольшее распространение получила выработка ацетона из этилового спирта и уксусной кислоты.

Производство ацетона в СССР до последних лет базировалось на термическом разложении древесного порошка. Интересы дальнейшего развития ацетоновой промышленности в СССР делают вполне своевременным освещение вопроса об экономичности основных методов получения ацетона.

В настоящей статье проводится сравнение каталитического метода получения ацетона с методом термического разложения древесного порошка и биохимическим способом ацетоно-бутилового брожения.

Технико-экономический анализ каталитического метода

Каталитический метод получения ацетона из уксусной кислоты ведет свое начало еще с 1895 г.; впервые он был осуществлен Сквиббом. В дальнейшем реакция кетонного расщепления уксусной кислоты изучалась многими исследователями (Майль, Сендеренс, Саббатье, Конрой, Культашев и Кудряшева, Бергстрем и Цедерквист и др.). По этому вопросу существует также большая патентная литература. Из имеющихся в иностранной литературе данных видно, что выходы ацетона при каталитическом расщеплении уксусной кислоты составляют более 90% от теории по прореагировавшей кислоте.

У нас в Союзе работы по получению ацетона из 20%-ной уксусной кислоты производили Ершов и Придорогин [2].

Имеется также неопубликованная работа по получению ацетона из 40- и 80%-ной уксусной кислоты, проведенная Гуревич и Червинской (ЦНИЛХИ, 1933). Авторами показано, что из 80%-ной уксусной кислоты выход ацетона составляет 85% от теории по прореагировавшей кислоте.

С целью проверки возможности переработки непосредственно подсмольной воды ЦНИЛХИ были проведены разведывательные работы [3]. При этом было выяснено, что получение ацетона каталитическим путем может быть осуществлено как из слабых растворов (10—20%) уксусной кислоты, так и непосредственно из подсмольной воды. Выход ацетона из подсмольной воды составляет 70% от теории и из 10%-ной ук-

---

[1] Ллойд Кули, Ацетон, „Ind. Eng. Chem". 12 (1937).

[2] Журнал „Лесохимическая промышленность", № 9, 1936.

[3] Колякова и Еремина. Отчет ЦНИЛХИ за 1937 г.

Scanned by TapScanner

сусной кислоты — около 80% от теории, считая на пропущенную кислоту.

Вопросы, касающиеся технико-экономических показателей этого способа получения ацетона, освещаются в заграничной литературе весьма недостаточно. В этом отношении представляют интерес указания Макса Дерина [4] и М. Клара [5].

Дерин сообщает, что при каталитическом процессе расходы производства ниже, чем при термической обработке древесного порошка, и стоимость аппаратуры невысока. Однако никаких цифровых показателей автор не приводит.

Данные Клара несколько полнее. Из них видно, что себестоимость химически чистого ацетона, полученного каталитическим путем из древесного уксуса, почти на 30—40% ниже стоимости ацетона из ацетата кальция (49,5 марки против 70,5—85,9).

Проведенные в ЦНИЛХИ технико-экономические изыскания установили, что главнейшими факторами, определяющими целесообразность производства ацетона каталитическим путем, будут выходы ацетона, скорость подачи подсмольной воды в контактный аппарат и тепловые затраты.

По ориентировочным технологическим расчетам, если себестоимость ацетона, полученного каталитическим способом, принять за 100%, то при одинаковой цене материалов, пара, энергии и пр. себестоимость ацетона, полученного ацетоно-бутиловым брожением, будет равна 109,8%, а из древесного порошка — 152,6%.

При этом ориентировочно исчисленные заводские расходы по производству ацетона непосредственно из подсмольной воды и уксусной кислоты и через стадию уксусно-кальциевого порошка характеризуются сравнительными показателями (в процентах) приведенными ниже в таблице.

Затраты	На 1 тонну ацетона			
	из ацетата кальция	каталитическим способом: из подсмольной воды	каталитическим способом: из уксусной кислоты	биохимическим способом из кукурузной муки
Сырье и вспомогательные материалы	100	64,9	91,5	260,8
Топливо, пар, вода, энергия	100	71,6	42,4	26,0
Рабочая сила . . .	100	29,4	27,7	13,0
Цеховые расходы .	100	68,6	104,3	36,7
Общезаводские расходы	100	118,0	118,0	—
Итого затрат	100	68,0	70,3	—
Реализация побочных продуктов . .	100	65,9	75,4	—
Заводская себестоимость	100	69,8*	68,7	—

* В случае возможной рационализации процесса—53,8.

Из приведенных данных можно заключить, что каталитический метод получения ацетона как из уксусной кислоты, так и из подсмольной воды вполне может конкурировать с биохимическим способом и имеет значительные преимущества перед методом термической обработки древесного порошка.

Как показывают расчеты, получение ацетона каталитическим путем по сравнению с получением его из древесного порошка позволит снизить нормы расхода основного сырья (технологических дров) примерно на 20—30%, по топливу на технологические нужды и на выработку пара и энергии — на 30—60% и по рабочей силе — более чем на 70%.

Наконец, предлагаемый каталитический метод имеет еще следующие преимущества: процесс превращения жижки непосредственно в ацетон идет непрерывно, без промежуточной фазы переработки ее в уксусный порошок; отпадает необходимость сушки этого

---

[4] Макс Дерин, Получение ацетона из жижки, „Ind. and Eng. Chem.“, № 11 (1915).

[5] М. Клар, Современное состояние техники и экономики промышленности сухой перегонки древесины, „Die Zellstoff Faser“, № 5, 6 (1936).

Scanned by TapScanner

порошка, влекущей за собой потери; устраняется большой расход извести; себестоимость ацетона значительно ниже.

Большие тепловые затраты при получении ацетона из подсмольной воды, вызываемые необходимостью нагрева больших ее количеств, при рационализации процесса в теплотехнической части могут быть снижены примерно на 40%.

По сравнению с каталитическим способом получения ацетона из крепкой уксусной кислоты получение его непосредственно из подсмольной воды имеет ряд технологических преимуществ.

Так, при использовании в качестве сырья подсмольной воды отпадает необходимость в дополнительной предварительной переработке ее в уксусную кислоту.

Подсчеты капитальных затрат на основное производственное и теплосиловое оборудование показывают, что даже при более крупном теплосиловом хозяйстве, необходимом при получении ацетона из подсмольной воды, общий размер капиталовложений будет примерно на 50% меньше, чем при производстве ацетона из крепкой уксусной кислоты.

Таким образом, отсутствие необходимости обрабатывать жижку экстракцией органическим растворителем (и исключение связанных с этой обработкой потерь уксусной кислоты и растворителя вместе с более низким расходом исходного сырья и уменьшением капитальных затрат) позволяют заключить, что получение ацетона непосредственно из подсмольной воды имеет преимущество и перед получением его из крепкой уксусной кислоты.

Все это убеждает, что каталитический способ получения ацетона непосредственно из подсмольной воды в условиях СССР имеет безусловные предпосылки для своего развития.

Scanned by TapScanner

Стахановцы Киевского лесохимического завода

Н. М. ВИШНЕВСКИЙ

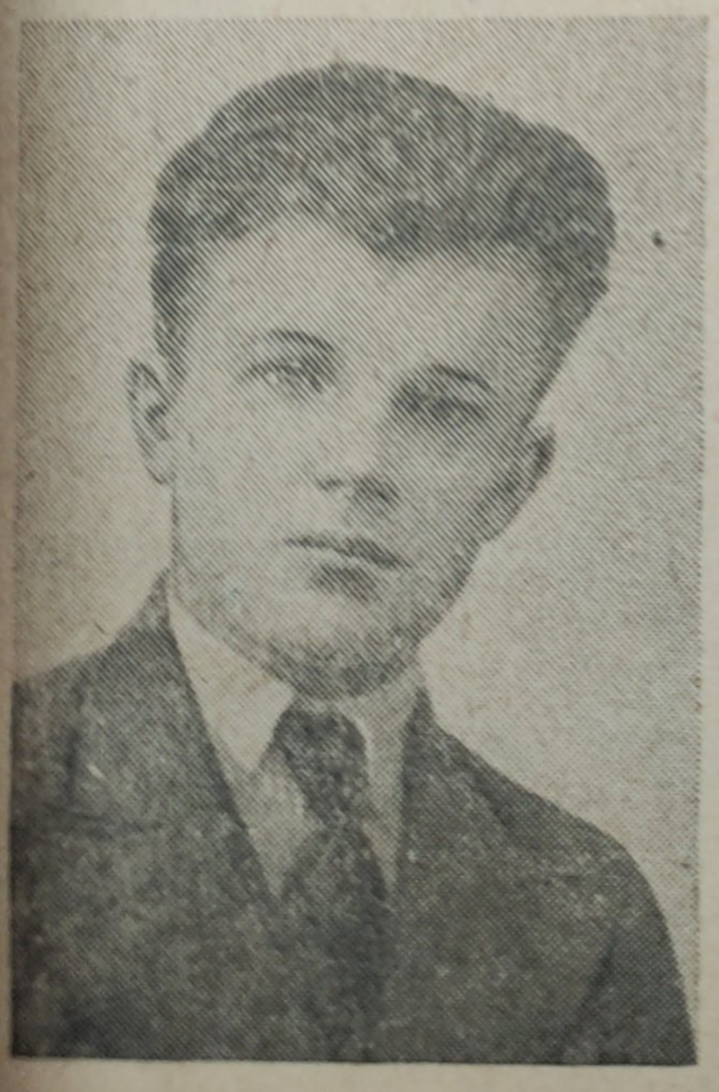
Выполнение производственного плана 1938 г. на нашем заводе в первом полугодии было под серьезной угрозой. Завод сильно отставал от плана, и, казалось, последний выполнен не будет.

Стахановцы завода — рабочие и инженерно-технический персонал, главным образом цеха № 1, определяющего в основном выполнение плана завода в целом, конечно, не могли отнестись безразлично к создавшемуся положению и энергично взялись за работу.

Была широко использована техническая учеба, и вчерашний технически малограмотный рабочий стал мастером своего дела, начал управлять сложными аппаратами и, давая стране продукции больше и лучшего качества, чем прежде, в то же время значительно повысил свой заработок. В течение долгого времени недочеты организационного порядка (нехватка пара, электроэнергии, химикатов и пр.) задерживали развитие стахановской работы. В системе заработной платы была обезличка, рабочие-аппаратчики были мало заинтересованы в поднятии производительности своего труда, инициатива рабочих не была использована.

Начиная с октября, все изменилось. Работе было дано новое направление. Была заново перестроена система заработной платы, каждому аппаратчику, каждому инженеру была предоставлена инициатива, возможность передачи своего обширного опыта другим товарищам.

Застрельщиком выступил стахановец-аппаратчик т. Белоцай. Он первый предложил обслуживать три аппарата вместо одного. Если раньше т. Белоцай проводил 2—3 операции, то теперь он



Scanned by TapScanner

П. Клочко

Н. Белоусов

Е. Н. Заварзина

проводит 10—12 операций в смену. Добился он этого правильным распределением своего рабочего времени и правильной подготовкой рабочего места.

К XXI годовщине Октябрьской революции аппаратчик т. Гаценко на одном из самых трудных участков провел операцию за 12 час. 30 мин. вместо прежних 18 час. 30 мин., сократив время оборота аппарата, уменьшив потери и увеличив использование сырья с 75 до 79,3%. Тов. Гаценко получил за проведенную им операцию 52 р. 68 к.

Это достижение т. Гаценко в дальнейшей своей работе закрепил, передав в то же время свой опыт другим аппаратчикам.

Приказом по заводу т. Гаценко был выдвинут на должность первого мастера в цехе. Со своей новой обязанностью он справляется не плохо, помогая в то же время другим аппаратчикам.

Хороший пример заразителен. Вслед за т. Гаценко старый аппаратчик, уже другого отделения, т. Рябко стал выполнять свой план на 412 и на 531,8%.

Следуя примеру т. Рябко, аппаратчица т. Щербина добилась еще более блестящих успехов. Так, например, при проведении операции № 252 т. Щербина выполнила свой план на 599,4%, причем провела операцию за 3 часа 40 мин., тогда как по норме на нее отводилось 22 часа.

Далее аппаратчик т. Соловей, автор нескольких рационализаторских предложений, добился выполнения плана уже по всем показателям, как по количественным, так и по качественным.

Показатели работы т. Соловья по всем видам операций следующие:

	Норма в час	Фактически выполнено в часах и минутах	Выполнение в %
Проведение основной операции	22	6—30	338
Выгрузка, чистка аппарата	2	0—30	400

Заработок т. Соловья за смену выразился в 51 р. 60 к.

Итак, что ни день, то рекорд. Растут ряды новых стахановцев-ударников. К 1 декабря 1938 г. их насчитывалось на заводе уже 149.

Теперь стахановцы имеются на заводе, и в лаборатории, и в паросиловом, и в ряде других цехов.

Заработок стахановцев в ноябре 1938 г. составил (в рублях):

Scanned by TapScanner

Сменный инженер т. Эпштейн		1 600
Сменный инженер т. Заварзина		1 650
Начальник цеха № 1 т. Далевский		1 900
Мастер т. Гаценко		1 000
Инструктор т. Рябко	около	1 000
Аппаратчик т. Карандюк	около	900
Аппаратчик Щербина	около	1 000
Аппаратчик Ключко	около	600
Аппаратчик Соловей	около	800

В день второй годовщины Сталинской Конституции весь коллектив работников на торжественном заседании подвел итоги блестящей работы завода в ноябре. Свои ноябрьские достижения стахановцы завода посвятили второй годовщине Сталинской Конституции. Итоги эти показали, что при дружной работе всего коллектива завод можно вывести на одно из первых мест среди лесохимических предприятий Союза.

44 стахановца — аппаратчики, инженеры, начальники цехов — были премированы ценными подарками: фотоаппаратами, патефонами, отрезами на костюмы и пр.

Принимая подарок, т. Гаценко, первый мастер цеха № 1, дал обязательство еще лучше работать, обещал дать стране еще больше продукции и помочь заводу выполнить ко дню ударника — 1 января 1939 г. — его годовой план.

Тов. Рябко, уже инструктор стахановских методов работы, дал обязательство обучить своим стахановским методом новые кадры, улучшить работу на узких местах производства.

Такие же обязательства поднять производительность своего труда, закрепить достигнутые показатели работы, выполнить годовой план и работать в дальнейшем по-стахановски дали на этом торжественном заседании и все остальные стахановцы, инженеры, начальники смен и цехов.

Киевский лесохимзавод

От редакции

Тов. Вишневский, давая в общем правильную картину работы стахановцев цеха № 1, упускает из виду такой существенный момент, как качественные показатели работы цеха, по нашим сведениям, не достигающие не только проектной мощности аппаратуры, но и плановых цифр 1938 г. На этот момент стахановцами киевского завода должно быть обращено серьезное внимание. Качественные показатели должны быть выполнены так же, как и количественные, иначе достижения стахановской работы будут значительно снижены.

Новая система заготовки осмола на Плесецком заводе

В. Л. АГЕНТОВ

В августе прошлого года перед Плесецким канифольно-мыльным заводом возникла угроза остаться зимой без осмола.

Как и на других предприятиях Главлесхима, завод заготовлял осмол так: сначала пни взрывались, а затем их подбирали осмольщики; они раскалывали крупные части, очищали пни от земли и укладывали в поленницы. При таком порядке один осмольщик давал около 2 м³ в день.

Осмол для Плесецкого завода заготовлялся на участке «Глубокое». Здесь работало только 6 бурильщиков, 3 взрывника и 21 осмольщик, которые могли дать в день около 42 м³ — количество явно недостаточное.

Scanned by TapScanner

Чтобы выполнить план, нужно было поставить на работу 150 осмольщиков, а это было невозможно из-за недостатка рабочей силы. Тогда завод решил изменить систему заготовки: после взрыва ограничиться расколкой крупных кусков, обрубкой мелких корней и отпиливанием гнилых верхушек.

Результаты не замедлили сказаться: в сентябре средняя выработка достигла 6,8 м³ на осмольщика. или за вычетом отходов при очистке (25%) 5,1 м³ товарного осмола.

Сущность новой системы заключалась в том, что операции были разделены: сначала производилась заготовка как бы полуфабриката, а позднее, по окончании сезона корчовки (и даже в другом месте) этот полуфабрикат превращался в готовое сырье.

Само собой понятно, что при этой системе потребовалось еще некоторое количество труда для последующей очистки.

Какие же выгоды дала новая система?

Прежде всего она уменьшила потребность в рабочей силе во время сезона, т. е. с мая по ноябрь, более чем вдвое, так как в это время шла только заготовка осмола, без очистки. Последняя перенесена на осень и ведется по окончании корчовки до начала трелевки. Часть осмола очищается в лесу на местах заготовки, затем в начале зимы осмол трелюется; очищенный сразу транспортируется на завод, а остальной окончательно очищается на промежуточных складах.

Очистка на промежуточных складах облегчается благодаря наличию механизмов, например, круглой (передвижной, с приводом от трактора) пилы, которая в 10—15 раз быстрее простой ручной пилы оторцовывает гнилые верхушки пней и отпиливает мешающие толстые корни. После такой обработки на завод будет поступать совершенно очищенный осмол, удовлетворяющий требованиям ОСТ 6786/НКЛес 60.

Однако очистка осмола зимою имеет ряд неудобств — трудность работы при заносах и на морозе, застывание влажных частей осмола и прежде всего заболони, которую нужно очистить. Поэтому нам представляется правильным организовать трелевку после корчовки и первой разделки, т. е. летом, что вполне возможно, так как даже в самых захламленных местах пни корчуются, и для доставки туда взрывчатых материалов потребуются дороги. Летняя трелевка должна дать ряд выгод. Нужно иметь в виду, что с 1 га трелюется 10—15 м³, и осмол выкладывается в небольшие поленницы (от 0,5 до 3 м³), разбросанные на большой площади. Поэтому чуть ли не к каждому кубометру приходится проминать по снегу дорогу. Укладывать же на местах большие поленницы нельзя, так как в этом случае рабочему придется переносить крупные и тяжелые куски осмола на большие расстояния. Летом же можно трелевать осмол из большинства мест, не прокладывая дорог.

Далее, при зимней трелевке колхозные лошади будут заняты в то время, когда они нужны лесопунктам.

При круглогодовой работе удлинится период трелевки втрое, причем можно будет обойтись собственным обозом.

Новый способ заготовки должен дать значительную экономию рабочей силы. Это видно из следующего расчета. При старом методе (с законченной очисткой на местах заготовки) и при норме 2 м³ в день сезонная выработка одного рабочего за 150 дней составит 300 м³ товарного осмола. При предлагаемом методе за те же 150 дней один рабочий дает 900—1000 м³ неочищенного осмола (720—800 м³ товарного осмола).

Наша практика еще не установила нормы выработки на очистке осмола, но по предварительным пробам можно считать, что она будет равна 4—6 м³ на человека.

Наконец, при новой системе рабочие будут заняты заготовкой осмола круглый год, станут кадровиками и специалистами своего дела. И если заготовка по новому способу и займет в 1,5—1,6 раза больше времени, то рабочей силы и лошадей потребуется вполовину меньше.

Scanned by TapScanner

Стахановец Лукьянов

Н. Н. КАМЕЛОВ

(Технорук Зубовского химлесхоза)

Иван Иванович Лукьянов хорошо известен в Зубовском химлесхозе как один из лучших стахановцев.

В своей работе он достиг замечательных показателей, хотя его участок по состоянию насаждений не только не лучше, но даже хуже среднего, а работать приходилось в неблагоприятных климатических условиях. За сезон т. Лукьянов добыл 6600 кг живицы высшего качества (при плане 3450 кг), давая в день по 45 кг вместо 25,8 кг по плану.

Тов. Лукьянов начал работать в химлесхозе в 1936 г. Тогда же он прошел техминимум, а затем продолжал углублять свои знания, упорно добивался того, чтобы все деревья на его участке одинаково хорошо в течение всего сезона давали живицу.

На участке у т. Лукьянова 6000 карр. За сезон он сделал 41 обход: в мае — 5, в июне — 9, в июле — 11, в августе — 8, в сентябре — 6, в октябре — 2. Всего по длине он сработал 45 см карры. В мае он производил обходы преимущественно в первой половине дня, в сентябре — во второй, а в летние месяцы — рано утром. В пасмурную погоду и после дождя т. Лукьянов усиливал обходы. В это время он уменьшал ширину срезаемой стружки до 0,4 см, а в сухую погоду и в течение всего сентября увеличивал до 1—1,2 см (шаг подновки 2—2,4 см). Это дало т. Лукьянову возможность сохранить выходы в сухие летние дни и в сентябре и уменьшить длину карры.

Тов. Лукьянов любовно ухаживает за инструментом. Два года он работает одним и тем же хаком. Через каждые 200—250 карр он правит хак оселком, после работы хорошо протирает тряпочкой с керосином, хранит в чехле.

— За инструментом необходимо внимательно следить, работать им не менее сезона, а не менять его по всякому поводу и зачастую и без повода, — говорит т. Лукьянов.

И. И. Лукьянов

Уход этот особенно необходим, так как с инструментом дело обстоит плохо: он изготовляется на месте кустарно и не отвечает даже основным требованиям. Инструмент необходимо стандартизировать и изготовление его централизовать.

Тов. Лукьянов помогает рабочим овладевать техникой работы. Он застрельщик в борьбе с нарушителями трудовой дисциплины, летунами и прогульщиками, со всеми тунеядцами. Вот почему с большой радостью и чувством глубокой ответственности т. Лукьянов встретил постановление СНК СССР, ЦК ВКП(б) и ВЦСПС от 28 декабря 1938 г.

Сейчас т. Лукьянов выдвинут на должность мастера. И здесь он показывает образцы стахановской работы.

Scanned by TapScanner

Практические исследования формования древесных плит на опытной установке с вакуумфильтром

М. П. ГРОНСКИЙ

(Гипролесхим)

На действующих промышленных предприятиях, выпускающих древесноволокнистые плиты разных наименований и назначений, для отливки этих плит применяется большое количество оригинальных конструкций отливочно-формовочных агрегатов.

Главнейшие из них возможно объединить в следующие группы: длинносеточные и круглосеточные, машины с вакуумфильтрами и прерывно действующие прессы.

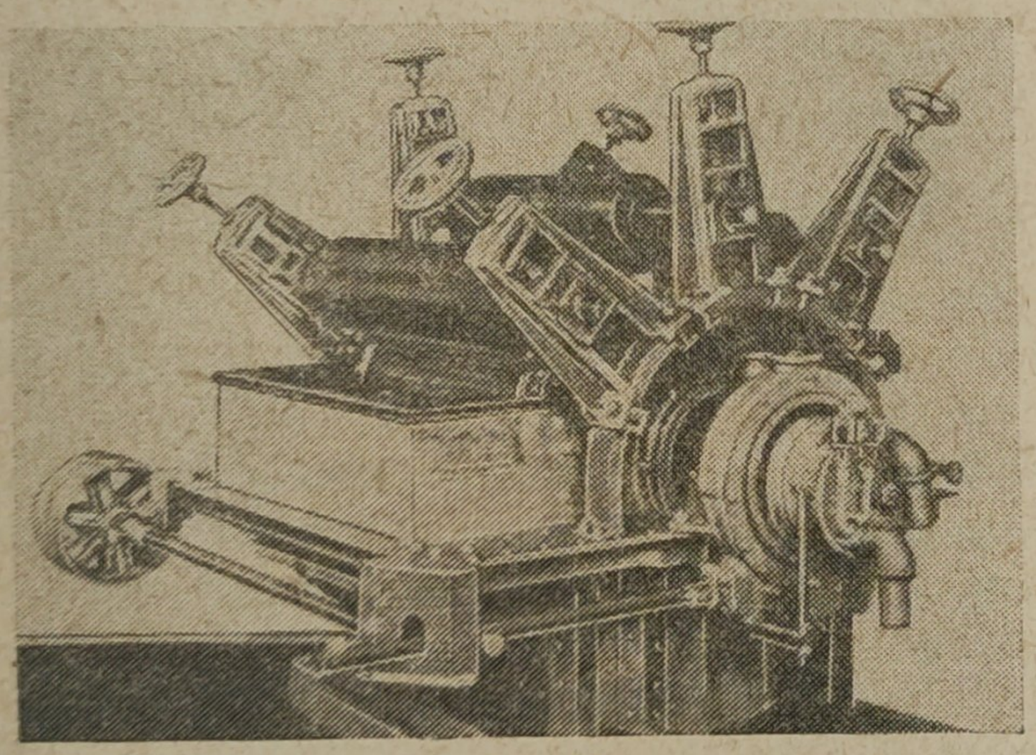


Рис. 1. Часть отливочной машины для производства древесных плит с вакуумфильтром

Длинносеточный тип машин нашел широкое распространение как в Европе, так и в США.

Круглосеточные агрегаты в первый период развития данной отрасли промышленности применялись для выработки всех видов плит, но в последующем они были вытеснены в США машинами с вакуумфильтрами и длинносеточными. Круглосеточные машины сохранились только на тех производствах, где в качестве сырья применяются очень садкие массы типа «Целотекс» и др.

Несколько иное положение занимают формовочно-отливочные машины с вакуумфильтрами. Простота конструкции (рис. 1), возможность достижения большой производительности, компактность и отсутствие движущихся сеток — все это повело к широкому внедрению этого типа машин в производство древесных плит. Наибольшее распространение этот вид агрегатов получил на предприятиях США, выстроенных в течение последнего десятилетия.

Весьма ограниченное распространение имеют прерывно действующие прессы. Промышленное применение этого аппарата ограничилось в основном двумя заводами в Канаде — в Гатино и в Донокона. Сложность и громоздкость этой конструкции ограничили ее применение. В Европе, в особенности в Швейцарии и Германии, такие конструкции формовочно-отливочных агрегатов применяются лишь на производствах сравнительно небольшой производительности.

При решении вопроса о выборе типа конструкции отливочно-формовочного агрегата для опытного цеха завода ЛОЗОД Гипролесхим остановился на выборе машины с вакуумфильтром.

В целях изучения и выявления технических возможностей этого типа машин Главлесхим принял и утвердил к установке на заводе ЛОЗОД в опытном цехе древесных плит отливочно-формовочный агрегат с вакуумфильтром отечественной конструкции (рис. 2).

Первоначальный проект отливочно-формовочного агрегата, разработанный Гипролесхимом по предложению инж. М. П. Гронского, был выполнен на основании опыта работ на вакуумфильтрах для целлюлозы и ряда информационных данных о вакуумфильтрах, применяемых для аналогичных целей. Отливочная машина (рис. 2) представляет собой комбинированную установку, состоящую из вакуумфильтра (типа завода «Большевик» в Киеве) с отжимными вальцами.

Для получения технологических показателей, необходимых для детальной конструктивной разработки отливочного агрегата, на Киевском заводе «Большевик» были поставлены опыты по формованию плит из древесной массы Новобелицкого завода изоляционных плит. Опыты проводились в условиях, сходных с производственными. Основной задачей опытов являлось выяснение зависимости производительности от величины вакуума и от концентрации древесного волокна, зависимости конечной влажности заформованной плиты от удельного давления отжимного

Scanned by TapScanner

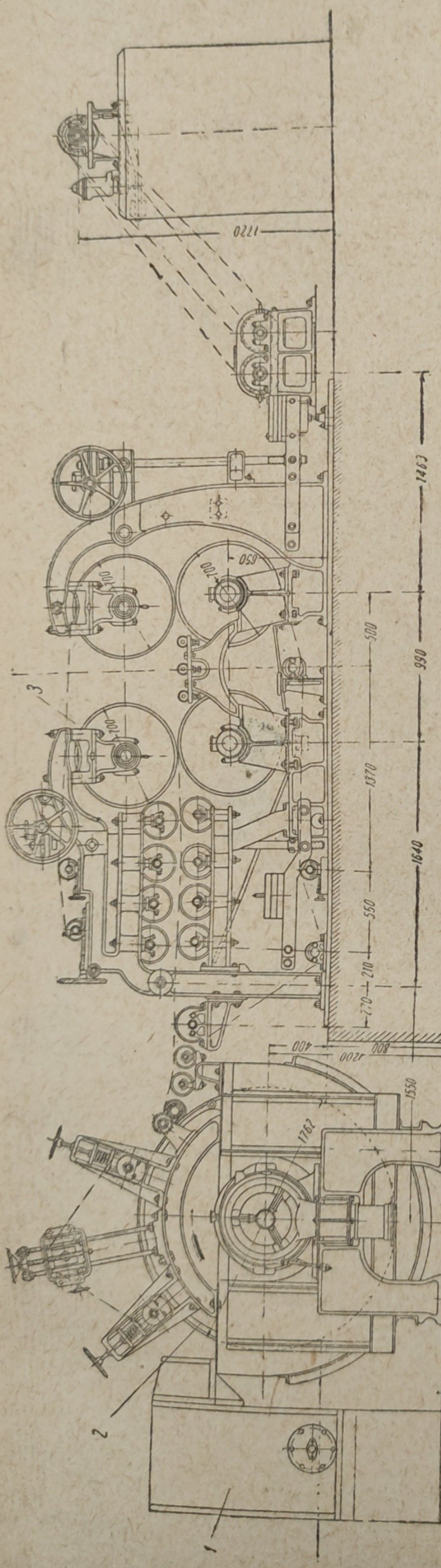


Рис. 2. Боковой вид опытного агрегата с вакуумфильтром для отливки древесных плит, запроектированного на заводе ЛОЗОД:
1 — вакуумфильтр; *2* — напорный ящик; *3* — прессы

вальца, зависимости производительности вакуумфильтра от времени фильтрации и наблюдение за расслаиванием плиты, прилипанием к роликам, поведением плиты при съемке, отделением от сетки, перемешиванием массы и т. д.

Опыты проводились на установке, смонтированной по схеме рис. 3. Установка состоя-

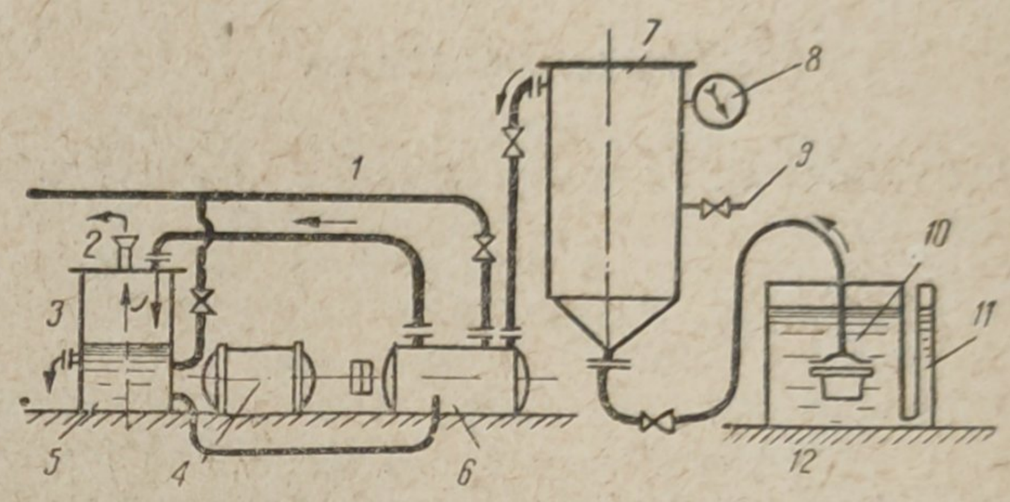


Рис. 3. Схема опытной вакуумустановки для формовки древесных плит:
1 — водопровод; *2* — выхлоп; *3* — перелив; *4* — мотор; *5* — водоотъемный бачок; *6* — вакуумнасос; *7* — ресивер; *8* — вакуумметр; *9* — регулировочный вентиль; *10* — нутч; *11* — измерительное стекло; *12* — бачок для суспензии

ла из бачка для массы емкостью 120 л, нутч-фильтра с поверхностью 142 см² (рис. 4 и 5), обтянутого сеткою № 40 и соединенного гибким рукавом с ресивером, приключенным к вакуумнасосу типа РМК-Г. К фильтру бы-

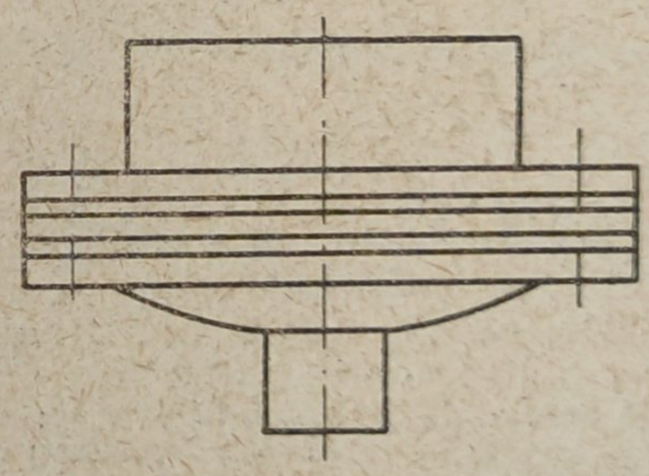


Рис. 4. Конструкция опытного нутч-фильтра (общий вид)

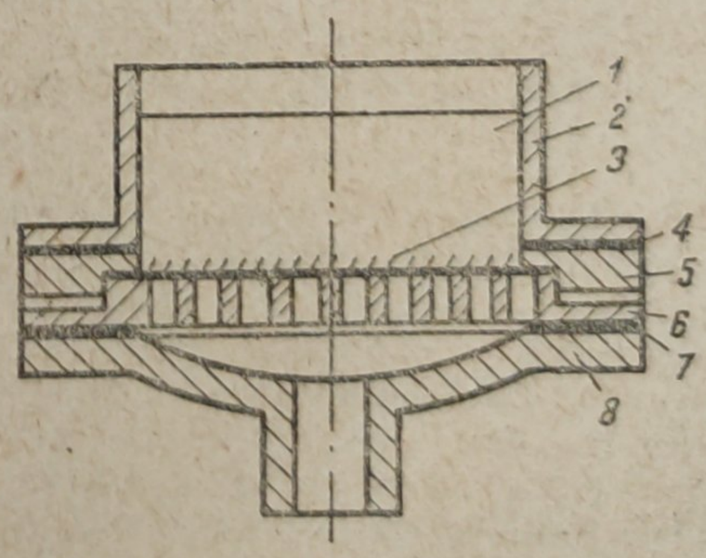


Рис. 5. Конструкция опытного нутч-фильтра:
1 — осадок; *2* — рамка; *3* — сетка № 40; *4* — резины; *5* — прижимная шайба; *6* — решетка; *7* — резины; *8* — корпус

ла конструктивно пристроена отжимная установка (рис. 6), состоящая из отжимного валика, помещенного на рычаге, перемещаемого вокруг шарнира. Под отжимным валиком

Scanned by TapScanner

устанавливалась тележка, соединенная тросом с образующей поверхностью валика и грузом. При вращении отжимного валика тележка перемещалась синхронно с его образующей поверхностью. Удельное давление валика регулировалось посредством груза, подвешенного к тросу, соединенному с концом рычага, на котором был смонтирован отжимной валик.

Описание опытов

В бачок, наполненный древесноволокнистой массой, устанавливался нутч-фильтр (рис. 4) с привинченной к нему насадкой (рис. 7). Во время погружения нутч-фильтр находился под вакуумом. В бачке нутч устанавливался на планках на расстоянии 100 мм от дна. Во время фильтрации содержимое бачка интенсивно перемешивалось. По истечении определенного времени фильтрации (оно проверялось по секундомеру) нутч-фильтр извлекался из бачка. На рис. 8 показан общий вид нутча с осадком. После извлечения нутч-фильтра из массы через осадок в течение 5 сек. просасывался воздух. По выключении вакуума снималась насадка, замерялась высота плиты и устанавливался ее вес. При отжиме осадка нутч-фильтр с осадком устанавливался на тележку отжимного приспособления. Путем изменения груза устанавливалось необходимое удельное давление отжимного валика. Во время отжима плита находилась все время под вакуумом, после отжима, который длился 2 сек., вакуум выключался. Одновременно производились замеры высоты и веса плиты. Наблюдалась осадка плиты, доходящая до 35%. Для определения влажности плиты применялся следующий упрощенный метод: от плиты отделялась навеска, которая затем тщательно вручную измельчалась и равномерно насыпалась в цилиндр, установленный на нутч-фильтр (рис. 8). Затем на осадок производили давление при помощи деревянного поршня диаметром 50 мм. Удельное давление на поршень доводилось до 5 кг/см². В полученной отжатой поршнем плите измерялось влагосодержание доходившее до 71% влажности или 29% содержания сухого волокна. Применение такого упрощенного метода подготовки плиты для анализа на влагосодержание позволило ускорить проведение опыта, сведя его выполнение к 3—5 мин., причем точность определений не выходила из пределов 0,5%.

В результате проведенных испытаний была выявлена зависимость фильтрации от величины вакуума (рис. 9). Несмотря на то, что большему разрежению соответствовала

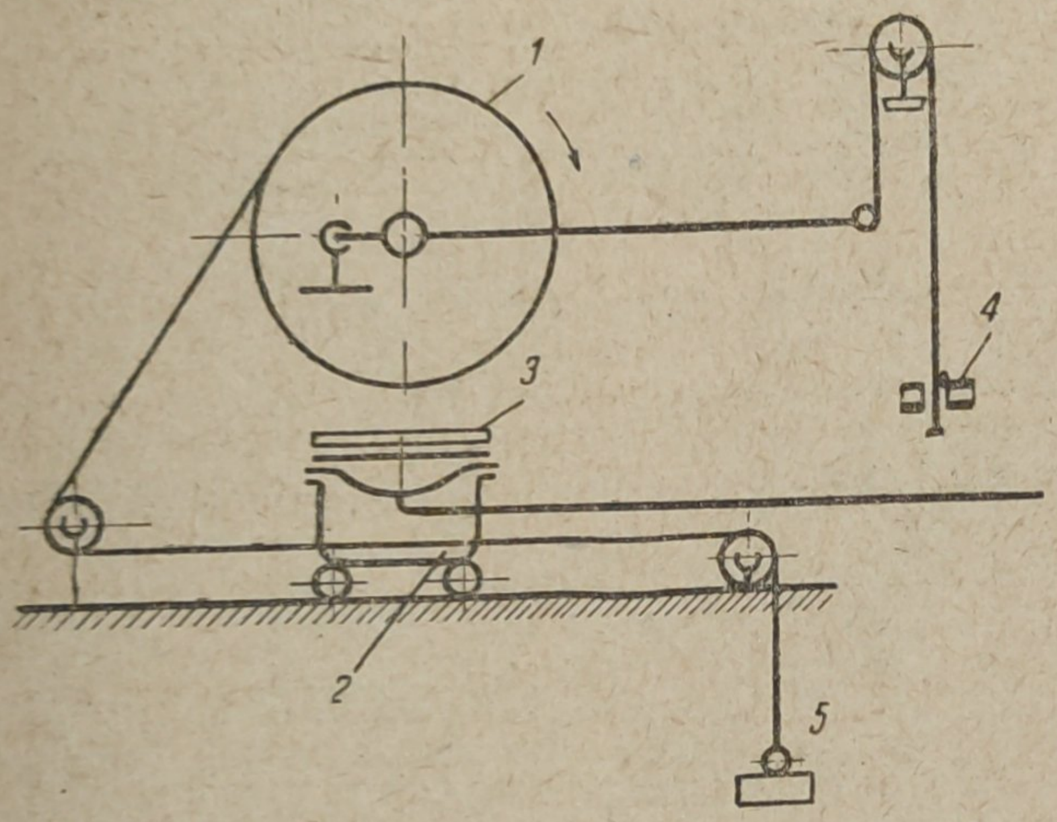


Рис. 6. Отжимная установка к опытному нутч-фильтру:
1 — отжимной валик; *2* — тележка; *3* — нутч; *4* — груз для получения необходимого удельного давления; *5* — груз для возврата тележки в исходное положение

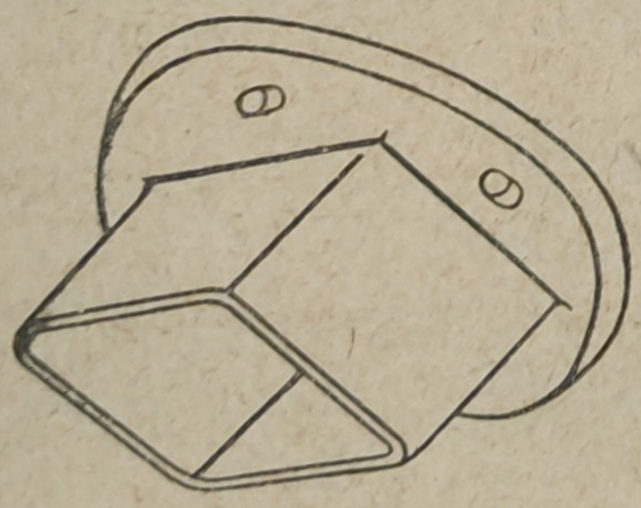


Рис. 7. Насадка к нутч-фильтру

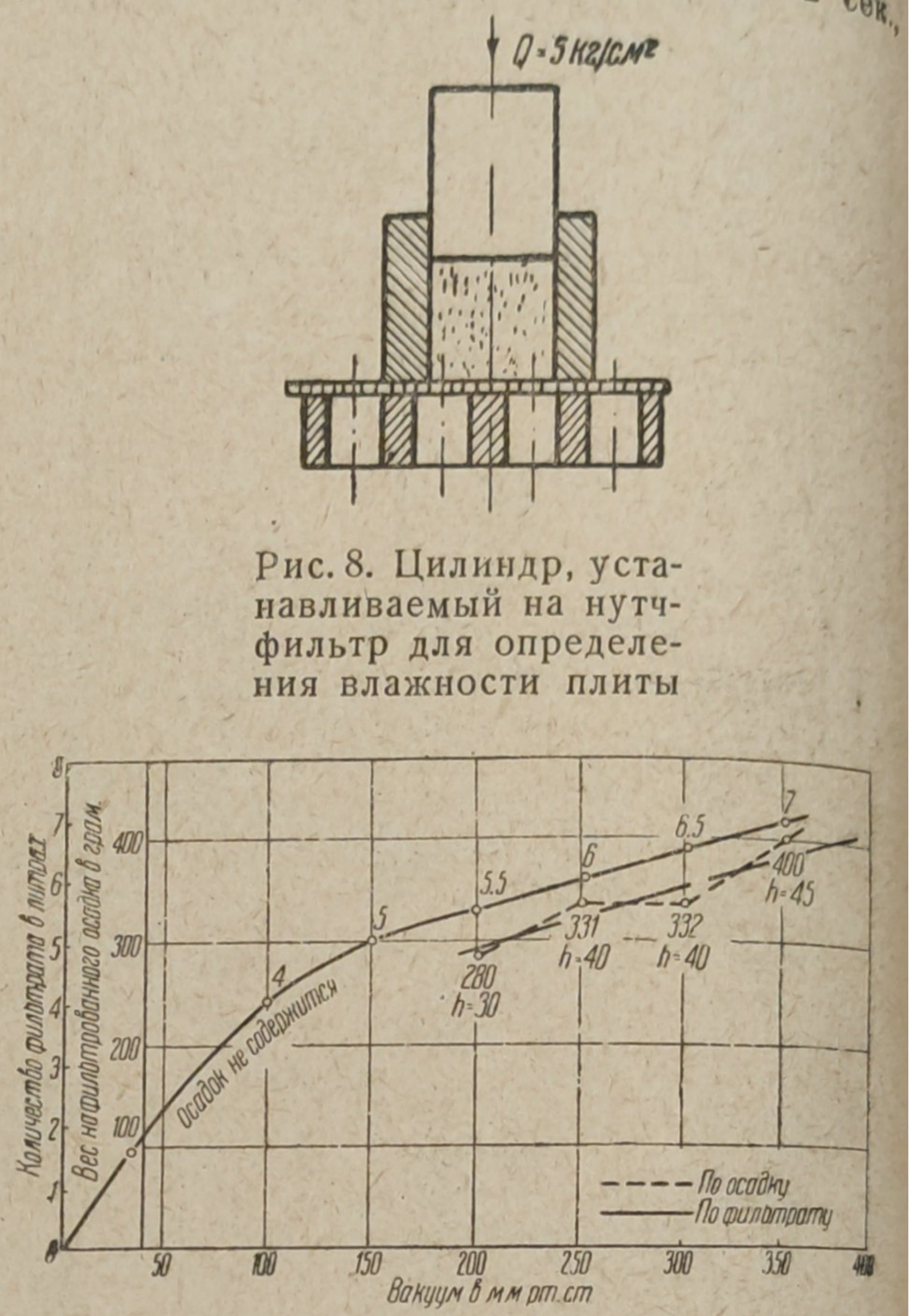


Рис. 8. Цилиндр, устанавливаемый на нутч-фильтр для определения влажности плиты

Рис. 9. Кривая производительности фильтра в зависимости от вакума:
концентрация 0,75%; сетка № 40; длительность фильтрации 10 сек.; *h*—толщина осадка до отжима в мм; *t*=24°Ц; длительность просушки (продувки) 5 сек.; площадь фильтрующей поверхности 142 см

Scanned by TapScanner

большая эффективность фильтрации, все последующие опыты велись под вакуумом, равным 250 мм рт. ст., т. е. сохранялись условия, близкие к производственным. Зависи-

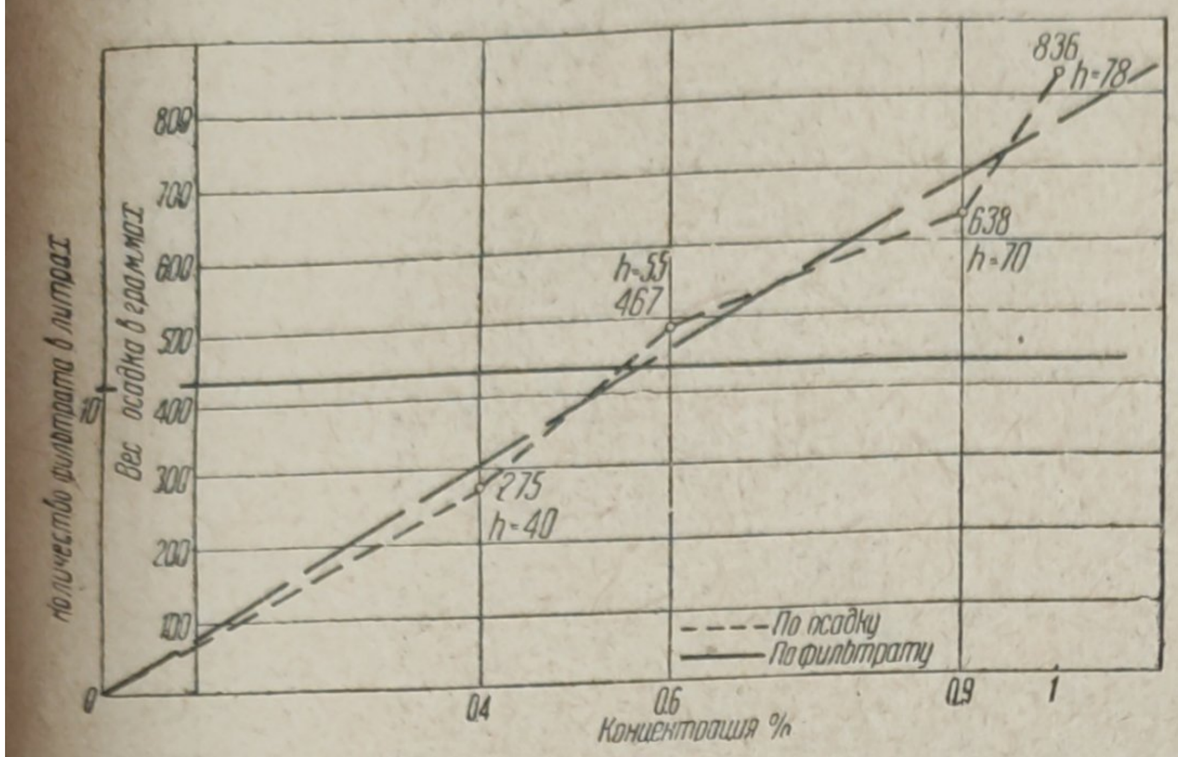


Рис. 10. Кривая производительности фильтра в зависимости от концентрации:
вакуум 250 мм рт. ст.; длительность фильтрации 20 сек.; сетка № 40; $t=22^{\circ}$ Ц; длительность просушки 5 сек.; h—толщина осадка до отжима в мм; площадь фильтрующей поверхности 142 см²

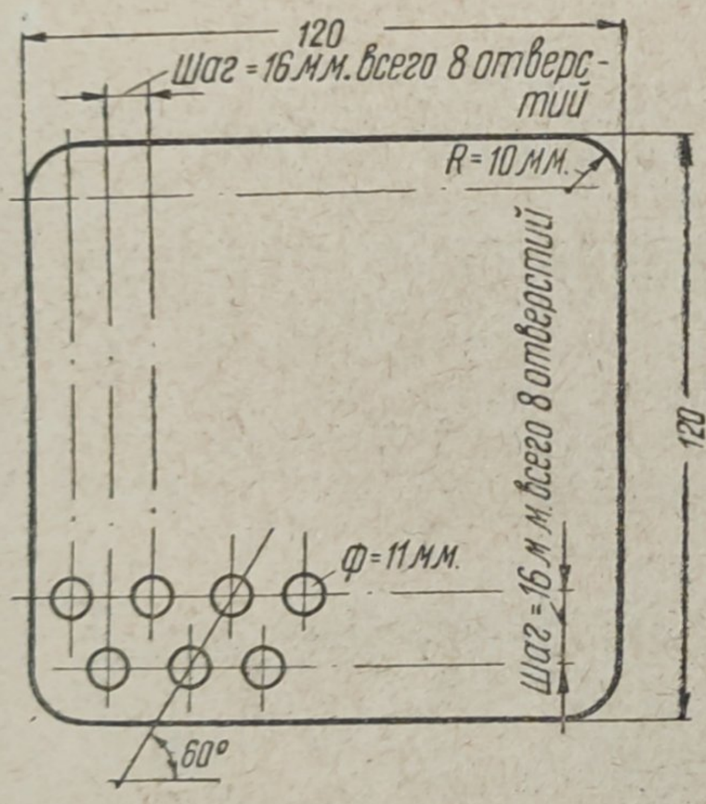


Рис. 11. Поддерживающая сетку решетка; живое сечение 58 см²

мость скорости фильтрации от концентрации (рис. 10) показывает, что количество фильтрата не зависит от концентрации волокна, в то время как вес осадка пропорционален концентрации. Первое объясняется тем, что масса осадка чрезвычайно пориста, в силу чего ее сопротивление фильтрованию очень незначительно увеличивает сопротивление сетки нутч-фильтра (рис. 4 и 11). Вторая зависимость объясняется тем, что увеличение толщины осадка не влечет за собой заметного увеличения сопротивления, поэтому вес осадка пропорционален концентрации.

По данным фирмы United States Mach C°USA, при формовке плит рекомендуется поддерживать концентрацию в пределах 0,5—0,75%. Зависимость фильтрации от времени показана на рис. 12. Время фильтрации для формовки плиты толщиной 25—50 мм находится в пределах 5—15 сек.

Зависимость влажности осадка от удельного давления отжимного вала приведена на рис. 13. Кривая показывает, что содержание

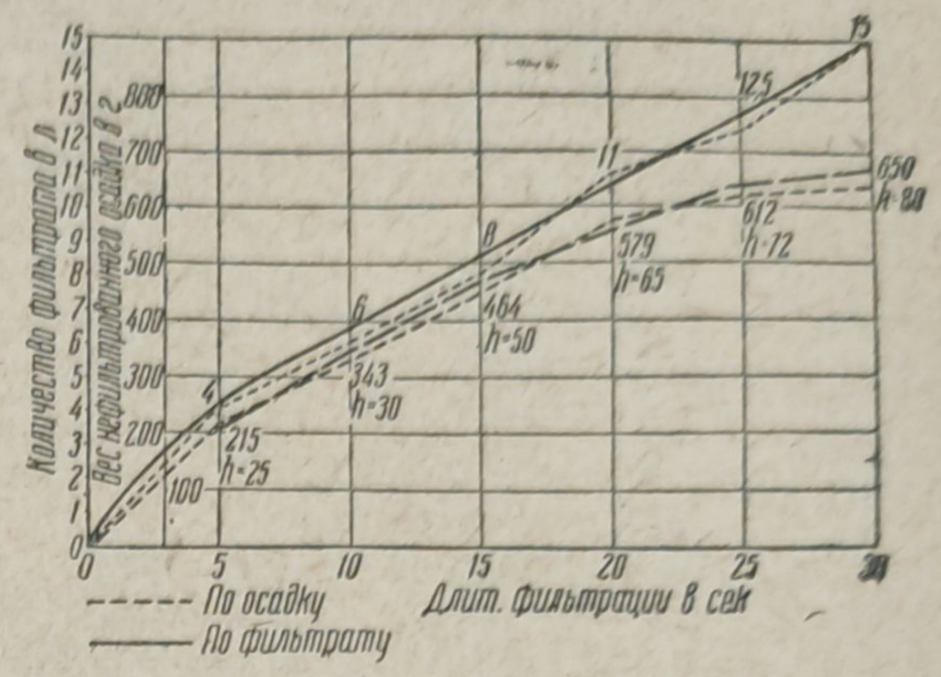


Рис. 12. Кривая производительности фильтра в зависимости от времени:
вакуум 250 мм рт. ст.; концентрация 0,75%; сетка №40; $t=22^{\circ}$Ц; длительность просушки 5 сек.; h — толщина осадка до отжима в мм; площадь фильтрующей поверхности 142 см²

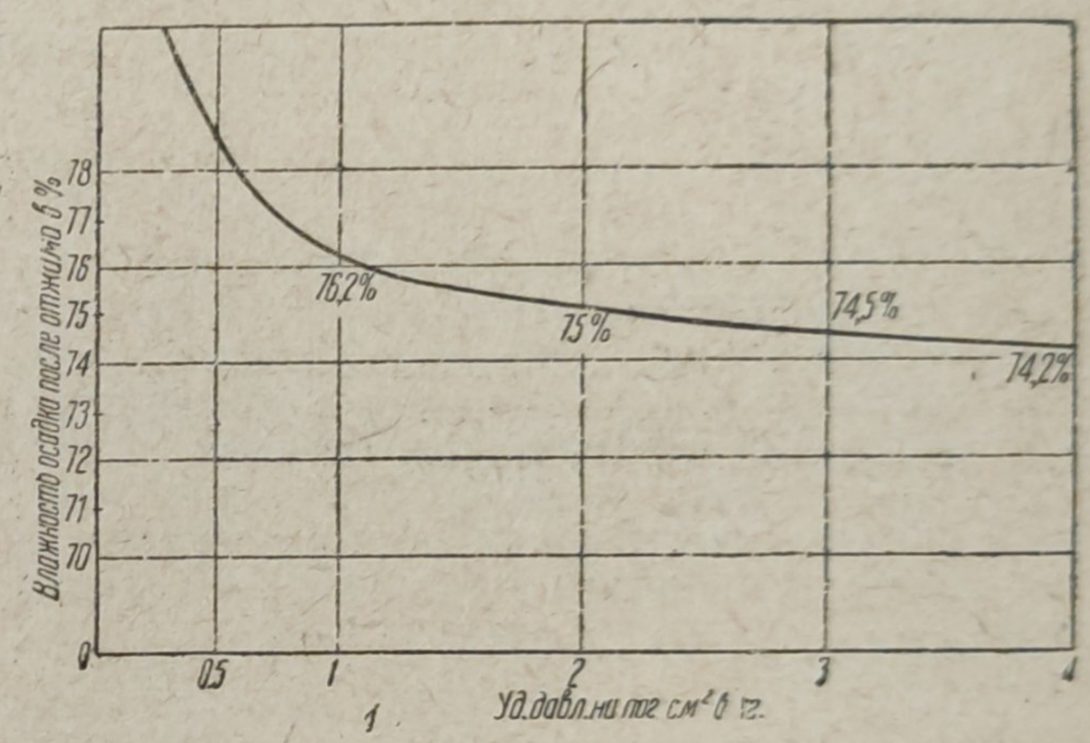


Рис. 13. Кривая влияния удельного давления при отжиме на конечную влажность:
сетка № 40; h — толщина осадка до отжима 60 мм; h_1 — толщина осадка после отжима 40 мм; вакуум 250 мм рт. ст.; длительность фильтрации 15 сек.; длительность просушки 5 сек.; длительность отжима в сек.; $t=23^{\circ}$Ц; влажность осадка до отжима 88—89%; площадь фильтрующей поверхности 142 см²

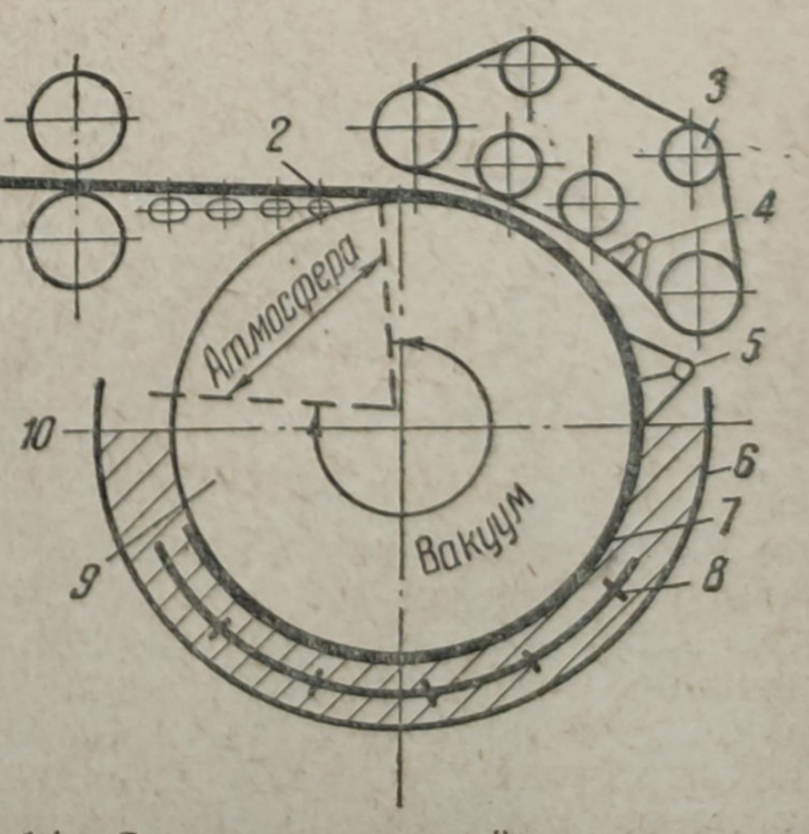


Рис. 14. Схема вакуумной части отливочного агрегата:
1 — прессовая часть; *2* — съемный валик; *3* — отжимная часть; *4* — пропитка; *5* — гаситель пены; *6* — корыто; *7* — осадок; *8* — суспензия; *9* — барабан; *10* — рольганг

Scanned by TapScanner

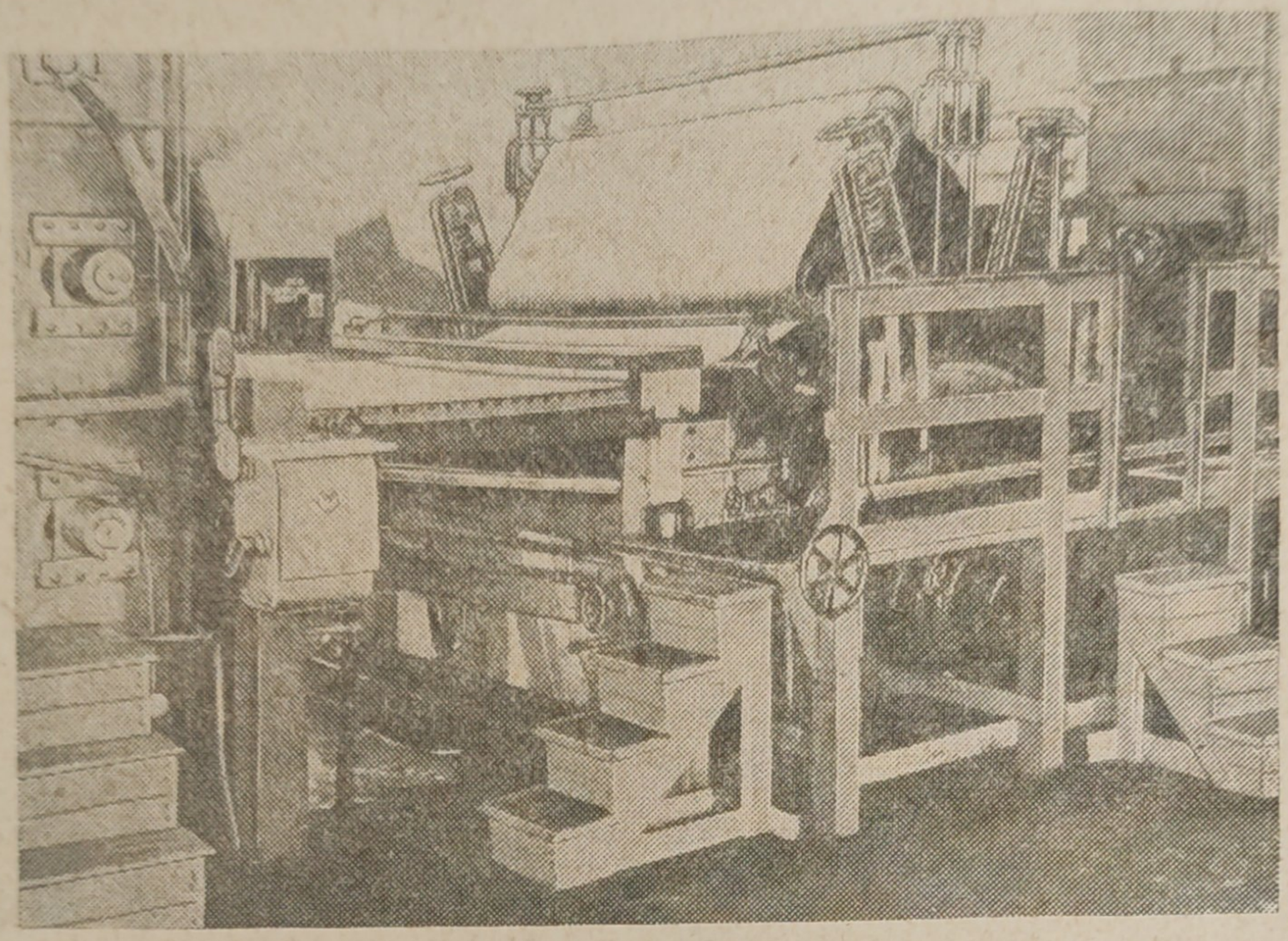


Рис. 15. Машины с вакуумфильтром для формовки древесных плит

влаги не пропорционально давлению: чем более оно возрастает, тем менее снижается процент влажности. Это объясняется тем, что уменьшение объема чрезвычайно пористой массы до определенной степени уплотнения достигалось довольно легко, для дальнейшего же уменьшения объема уплотненной массы требовались значительно большие усилия.

Кроме того, при испытании древесноволокнистой массы Новобелицкого завода наблюдалось, что плита легко отделяется от фильтрующей поверхности, а гибкость ее незначительна. Это особенно заметно на толстых слоях плиты: при небольших изгибах она давала трещины.

К полированной поверхности отжимного валика приставали отдельные мелкие волокна.

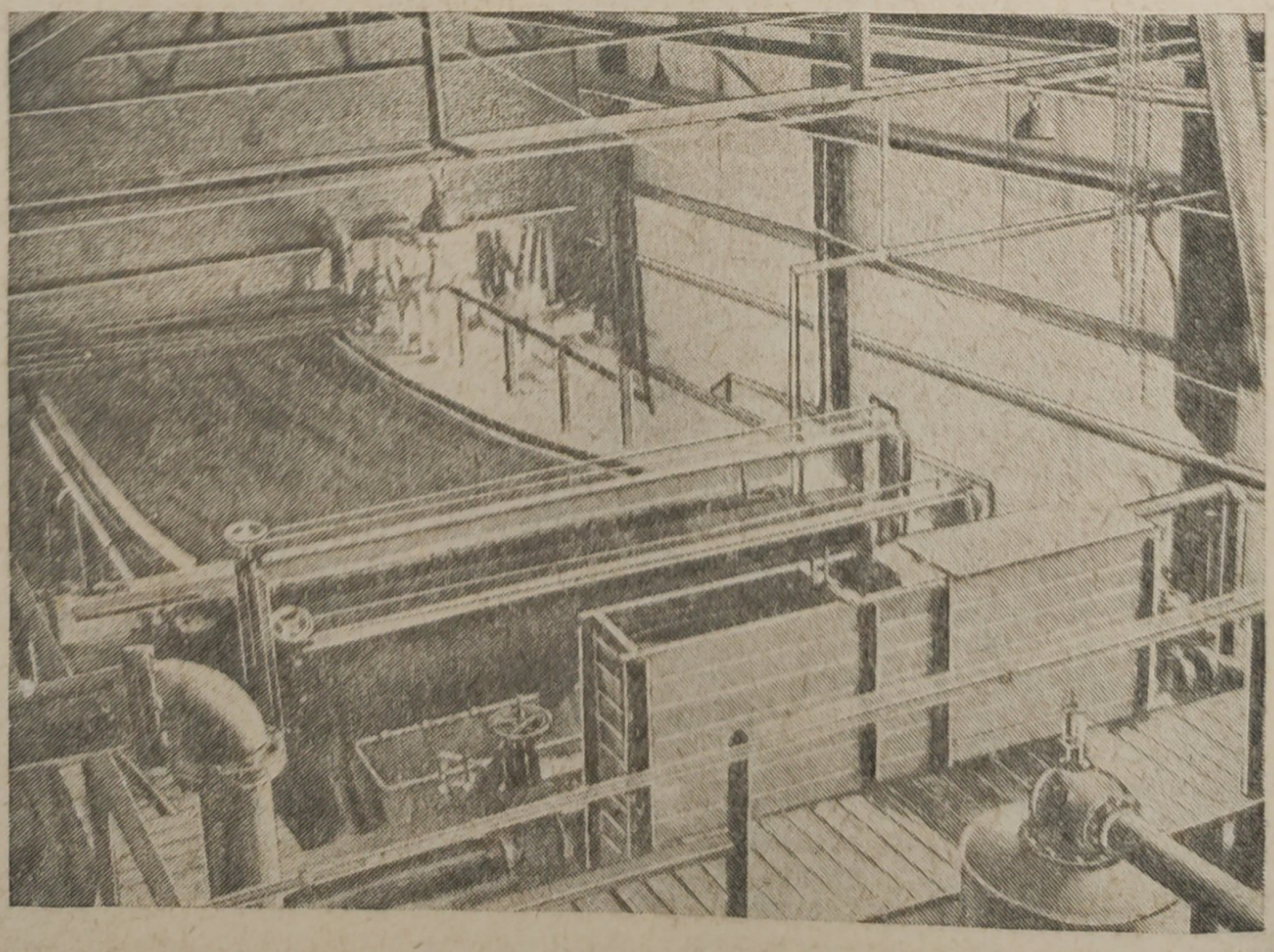


Рис. 16. Отливочная машина „Оливер“

Scanned by TapScanner

Вследствие быстрого оседания массы на дно было необходимо интенсивное перемешивание.

В фильтрате наблюдалось наличие 0,0127% сухого вещества (волокно).

Проведенные опыты дали следующий основной материал для составления рабочего проекта отливочного агрегата для завода ЛОЗОД.

1. Барабан вакуумфильтра принят диаметром в 1750 мм (модель № 8390); число оборотов n равно 2—6 в минуту; окружная скорость v=11—33 м/мин.; угол погружения около 180°; диаметр перфорированных отверстий сита 10 мм; шаг перфорации 16 мм.

2. Соотношение между живым сечением сита и сечением наиболее узкого канала находится в отношении 18 : 1. Скорость движения фильтрата в узком канале при вакууме в 250 мм рт. ст. и при температуре 22° составляет 1,9 м/сек.

3. Плита до отжима имеет влажность 88—89%, после отжима — 80%. В корыте барабана устанавливается мешалка. Дальнейший отжим воды из плиты намечено осуществить посредством валиков, производящих давление через полотно или сетку, натянутые на ролики (рис. 14). Удельное давление валика на сырую плиту составляет 0,5—1 кг/пог. см.

4. Плиту с барабана нужно снимать съемным ножом или гладким резиновым валиком.

5. При выходе плиты из ванны барабана во избежание потери вакуума она должна быть покрыта бесконечным сукном.

После проверки технологических показателей проектный отдел завода «Большевик» и бюро рабочего проектирования Гипролесхима приняли общую конструкцию отливочно-формовочного агрегата и в настоящее время совместно выполняют рабочие чертежи.

На рис. 15 приведен общий вид отливочной машины с вакуумфильтром для производства древесных плит, установленной на заводе Arborite C° (USA Lisbon Fall, S. Me) и на рис. 16 — машины системы „Оливер" размером 8×13, тоже установленной в США на заводе Armstrong Newport C° (Pensacola, Florida).

Освоение опытной машины завода ЛОЗОД позволит нам широко внедрить этот тип машин в производство древесных плит.

Пропитка древесины ели сахаром

П. Н. ХУХРЯНСКИЙ

В качестве одного из радикальных средств понижения гигроскопичности древесины в литературе очень часто называют пропитку ее раствором сахара. Так, в Технической энциклопедии говорится следующее (т. 6, стр. 434): «Пропитка сахаром с последующим нагревом до 70—80° дает повышение твердости, причем пропиточный состав соединяется с веществом тканей дерева; такое дерево не коробится, не ссыхается и не разбухает даже при значительных колебаниях температуры или в парах».

Это утверждение послужило основанием для постановки широких опытов по выяснению режима пропитки древесины сахаром с целью понижения ее гигроскопичности.

Опыты проводились с древесиной ели. Предполагалось использовать полученные результаты при обработке спрессованной древесины этой же породы для понижения ее разбухаемости.

Описание опытов

Из нормальной древесины ели заготавливались кубики размером 20 мм×20 мм×20 мм. Все такие кубики в количестве 640 были разбиты соответственно числу вариантов обработки на 128 групп по 5 кубиков в каждой.

Концентрация раствора сахара при опытах бралась в 20, 35, 50 и 60%.

Температура раствора в момент пропитки образцов была 25, 60, 80 и 100°.

Все образцы в растворе выдерживались 6 час.

После подсушки при комнатной температуре в продолжение 15—20 дней каждая группа пропитанных образцов прогревалась при одной из температур: 60, 80, 100 и 110°, что делалось с целью лучшего соединения сахара с веществом древесины.

Продолжительность прогрева одной партии была 6 час., другой — 16 час.

После каждой фазы обработки образцы взвешивались и замерялись в плоскости годичных слоев и сердцевинных лучей.

После окончательной обработки часть образцов, а именно:

а) прогретые в течение 16 час. при 60°, пропитанные при всех концентрациях раствора при разной температуре;

б) прогретые в течение 16 час. при 80°, пропитанные раствором концентрации 60% при 100°;

в) прогретые в течение 16 час. при 100°, пропитанные так же, как в п. «б»;

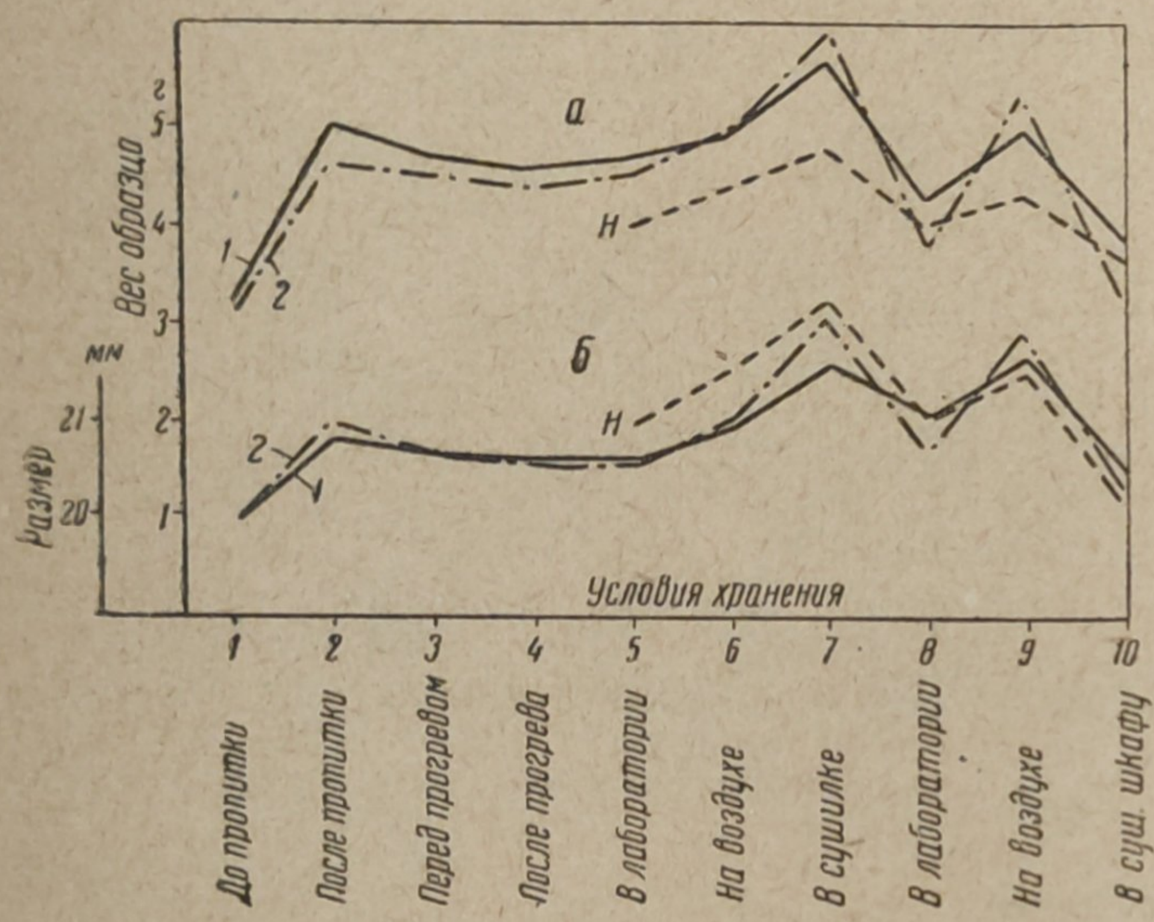
г) прогретые в течение 16 час. при 110°, пропитанные так же, как в п. «б» —

была помещена на крыше здания лаборатории для наблюдения за их поведением. Эта часть образцов ежедневно в течение 10 дней замерялась с точностью до 0,01 мм

Scanned by TapScanner

и взвешивалась с точностью до 0,01 г, а затем высушивалась до абсолютно-сухого состояния в сушильном шкафу.

Остальная часть образцов вначале находилась в лаборатории в течение 1,5—2 мес., а потом подвергалась попеременным воздействиям атмосферных условий (температуры и



Разбухаемость пропитанной сахаром древесины ели в зависимости от условий среды (концентрация раствора 60%, температура 80° Ц):

1 — прогрев 16 час.; *2* — прогрев 6 час.; *н* — нормальные; *а* — изменение веса образцов; *б* — разбухаемость в плоскости годичных слоев

влажности воздуха); эти образцы перебрасывались через периоды в 5 дней из одного места в другое: 1) лаборатория, 2) крыша здания лаборатории, 3) сушильная камера, 4) лаборатория, 5) крыша здания лаборатории и 6) сушильный шкаф. При всех этих переходах, как и раньше, образцы точно взвешивались и замерялись в двух направлениях. Одновременно с пропитанными образцами таким же переброскам подвергалась партия образцов и из непропитанной древесины (контрольные).

Температура и влажность воздуха во время этих наблюдений в сушильной камере и в лаборатории изменялись мало, на дворе же условия были изменчивы: тепло, сухо, мороз, дождь.

Образцы, пропитанные сахаром и прогретые при высокой температуре 80—110°, часто, даже в лаборатории, под воздействием атмосферных условий потели и делались липкими.

Образцы, прогретые при температуре 100—110°, имели обугленную поверхность.

Результаты опытов

Средние результаты замеров по каждой группе показывают следующее.

1. Концентрация пропиточного раствора при применении последующего прогрева в течение 6 час. на гигроскопичность древесины ели не влияет.

Разбухаемость древесины в плоскости годичных слоев одна и та же как для образцов, пропитанных при разной концентрации, так и для непропитанных.

Количество поглощаемой воды у пропитанных образцов независимо от концентрации раствора немного даже выше, чем у нормальных.

2. Температура раствора сахара при концентрации в 50 и 60% тоже не оказала никакого существенного влияния на изменение гигроскопичности пропитанной древесины ели.

Здесь, как и в первом случае, количество воды, поглощаемой пропитанными образцами, немного выше нормального.

Пропитка при температуре раствора 100° немного снижает разбухаемость древесины.

3. Температура последующего прогрева пропитанных сахаром образцов не оказывает никакого влияния на изменение гигроскопичности древесины ели.

4. При хранении пропитанных образцов во влажном воздухе сахар из древесины легко выделяется, отчего образцы потеют и делаются липкими.

Последние наблюдения подтвердились при постановке соответствующих опытов и над древесиной осины.

5. С увеличением продолжительности последующего прогрева пропитанной сахаром древесины как разбухаемость, так и количество впитываемой влаги снижаются, но очень слабо.

Выводы

Указание во многих источниках на пропитку древесины сахаром с целью понижения ее гигроскопичности не соответствует действительности для древесины ели: разбухание древесины ели от этого не уменьшается, а влагоемкость при этом даже немного увеличивается по сравнению с влагоемкостью нормальной древесины. Пропитка древесины ели при температуре раствора в 100° только немного снижает разбухаемость древесины, не понижая ее влагоемкости.

Тесного соединения сахара с клетчаткой оболочки, повидимому, не происходит, так как при изменении атмосферных условий, главным образом влажности воздуха, происходит выделение сахара в виде сиропа, а при действии воды — быстрое выщелачивание его.

Scanned by TapScanner

РЕФЕРАТЫ

Крекинг канифоли

Brodsky, „Bull. Int. du Pin", 10, 41, 42, 43, 44, I (1938)

В связи с большим недостатком моторного топлива во Франции проводятся работы по крекингу ряда продуктов с целью увеличения актива жидких горючих. Канифоль также явилась объектом исследования в вышеуказанном направлении, главным образом для получения дополнительного количества горючих на случай войны, так как в нормальных экономических условиях этот процесс едва ли сможет быть рентабельным.

Крекинг канифоли приводит в результате к образованию целого ряда углеводородов как газообразных, так жидких и твердых, разной степени насыщенности алифатических и ароматических. Процесс крекинга в основном осуществляется путем пропускания расплавленной канифоли через зону, нагретую в пределах 500—700° в присутствии различных катализаторов и дальнейшим разделением продуктов крекинга на газообразную, жидкую и твердую фазы. Жидкая фаза в свою очередь разделяется на собственно бензины, кипящие в пределах между 30 и 200°, и масла, перегоняющиеся при температурах выше 200°. Соотношение выходов всех продуктов крекинга варьирует в зависимости от условий крекинга: температуры, катализатора и скорости прохождения расплавленной канифоли через зону крекинга.

Приводимая ниже сводная таблица результатов опытов по крекингу канифоли иллюстрирует влияние отдельных факторов на выход тех или иных продуктов и их примерную характеристику.

Условия опыта			Получено в % от канифоли			Бензин				Тяжелые масла в г			
Температура в °Ц	катализатор	скорость в г/час	газы	бензин 30—200°	тяжелые масла выше 200°	d_4^{20}	n_D^{20}	этиленовые углеводороды в %	ароматические углеводороды в %	нафталин	фенантрен	антрацен	ретен
500	Медь	125	29,5	17,2	41,0	0,833	1,485	60,0	40,0	0	следы	следы	51
500	„	150	34,7	15,7	32,3	—	—	—	—	—	—	—	—
500	„	250	31,0	13,8	40,0	—	—	—	—	—	—	—	—
600	„	200	38,5	22,5	21,6	0,839	1,489	45,6	54,4	следы	15	следы	следы
700	„	110	52,0	11,5	28,0	0,875	1,506	24,0	76,0	25	15	15	0
700	„	140	36,5	19,0	28,0	—	—	—	—	—	—	—	—
500	Al_2O_3	110	34,8	19,1	36,5	0,851	1,488	49,3	50,7	твердые углеводороды отсутствуют			
600	Al_2O_3	112	43,0	18,2	25,0	0,867	1,505	41,6	58,4	следы	следы 10	следы	следы
600	Силикагель	110	43,3	17,8	25,7	0,873	1,504	39,2	60,8	твердые углеводороды отсутствуют			

Механизм образования различных углеводородов при крекинге канифоли находит себе объяснение в декарбоксилизации и дегидрогенизации смоляных кислот с отщеплением боковых цепей, с образованием ретена, фенантрена и их гидропроизводных. При дальнейшем разрыве гидрофенантренового ядра и дегидрогенизации полученных гидроароматических углеводородов происходит образование бензола и его гомологов.

С. Г.

Scanned by TapScanner

О новом методе расщепления некоторых эфиров

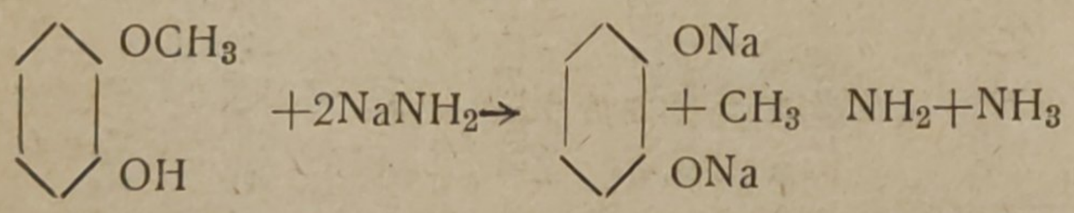
M. Mottier, «Heb. Ch, Acta», 6 (1938)

Автор изучал действие амида натрия на ряд эфиров фенолов, причем им было установлено, что действием этого реагента расщепляются только монометиловые эфиры двухатомных фенолов; эфиры же без свободных гидроксилов амидом натрия не расщепляются. Были проверены монометиловые эфиры фенола орто-, мета-, пара-крезола, диметиловые эфиры пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Во всех указанных случаях образования свободного фенола не наблюдалось.

При обработке же амидом натрия монометиловых эфиров гваякола, резорцина и гидрохинона получились выходы фенолов от 75 до 100% от теоретического.

Основным фактором, влияющим на ход расщепления эфиров, является температура — с повышением температуры выходы повышаются. Например, в случае гваякола выход повышается с 76% при температуре в 200—210° до 96% при 300°.

Повышение давления при прочих равных условиях на выходы не влияет. Механизм реакции расщепления еще не установлен. Автор предполагает, что реакция происходит по следующей схеме:



т. е. в двух фазах, а именно: образования натриевого соединения гваякола и разложения последнего.

С. К.

Гидрогенизированная канифоль „стейбелит"

«Ind. and Ing. Chem.», 5, 11, 30 (1938)

В результате нескольких лет исследовательской работы Hercubes Powder Company выпустила на рынок продукт гидрогенизации канифоли под названием «стейбилит». Стейбилит состоит из гидрогенизированных смоляных кислот и некислотных компонентов канифоли. Гидрогенизированная канифоль значительно светлее исходного продукта. Вследствие своей полной насыщенности стейбилит не окисляется на воздухе и на свету, благодаря чему сохраняет свой первоначальный цвет, будучи подвергнут действию воздуха и света. Также и продукты, получаемые из этого вида канифоли, сохраняют свою исключительно светлую окраску. Особенно интересно и многообещающе применение стейбилита для высших сортов бумаги и для получения очень светлых эфиров.

В настоящее время фирмой выпущено два сорта стейбилита: А-1 и А-2 со следующими показателями:

	Стейбилит А-1	Стейбилит А-2
Кислотное число	167	162
Число омыления	169	168
Неомыляемых в %	7,5	8
Не растворимых в петролейном эфире в %	0,2	0,2
Цвет (по Ловибонду)	5 амб.	13 амб.
Точка каплепадения в °F .	175	171

Необходимо указать, что стейбилит А-1 по американской шкале цветности значительно светлее марок X и WW.

С. Г.

Scanned by TapScanner

ЗАЯВКИ И ПАТЕНТЫ

Публикация о выдаче авторских свидетельств на изобретения за июль 1938 г.

(Бюллетень бюро последующей регистрации изобретений при Госплане СССР, № 7, 1938).

1. 53451, класс 12а, 5, заявка 194157 от 17 мая 1936 г. Выдано НКТП. И. М. Корякин. Способ перегонки с водяным паром органических веществ, частично растворимых в воде, отличающийся тем, что в качестве острого пара применяют пар, образующийся при перегонке в отдельном парообразователе не расслаивающихся при нормальной температуре водных растворов этих веществ.

2. 53565, класс 120, 10, заявка 608 от 28 января 1937 г. Выдано НКЛес. А. А. Прянишников, П. В. Изместьев и В. И. Кропотов. Способ извлечения сильвана из кетоновых масел путем фракционированной разгонки последних, отличающийся тем, что для этой цели применяют масло, отделяющееся при разбавлении ацетона-сырца водой (так называемое черное ацетоновое масло), которое подвергают разгонке сразу же после выделения.

3. 53501, класс 12ч, 2, заявка 529 от 7 февраля 1936 г. Выдано НКЛес. В. И. Шарков. Способ пирогенетического разложения древесины торфа и тому подобных материалов под давлением, отличающийся тем что обугливаемый в реакционной камере при 300—500° материал подвергают с целью непрерывного удаления первичных продуктов разложения из реакционного пространства непрерывной обработке органическими растворителями, термоустойчивыми в условиях пиролиза и находящимися благодаря давлению в жидком состоянии.

4. 53609, класс 38с, 1, заявка № 1115 от 5 октября 1936 г. Выдано НКЛес. С. И. Ушаков, Я. М. Лукомский и С. И. Кучеренко. Способ изготовления слоистых пластических материалов путем прессования листов шпона, проложенных бакелитовой бумагой, отличающийся тем, что бумагу, служащую для склеивания листов шпона, приготовляют путем добавления водных суспензий искусственных смол ФД (фенол—древесина) и ФЛ (фенол—лигин) в находящуюся в ролле готовую бумажную массу.

Публикация о поступлении заявок за июль 1938 г.

1. 1752, 12d, 19 июля 1938 г., А. Л. Пирятинский, Н. В. Туховицкий, Е. Г. Быховский и М. Б. Бейлин — Способ очистки живицы. НКЛес.

2. ТП 16413, 12д, 27 апр. 1938 г., В. Е. Раковский. Способ удаления карбоновых кислот из сырых фенолов. НКТП.

3. 1723, 12ч, 1 июля 1938 г., А. И. Цветков — Устройство для сухой перегонки дерева. НКЛес.

4. 17143, 24а, 31 мая 1938 г., М. А. Наджаров, М. М. Переверзев, М. Д. Макушенко и В. П. Меньшиков — Топка для сжигания влажных древесных отходов. НКМаш.

5. ТП 18190, 24е, 28 июля 1938 г., В. А. Лямин — Способ повышения выходов газа при газификации щепы, торфа и т. п. НКТП.

С. К.

БИБЛИОГРАФИЯ*

СПИСОК СТАТЕЙ, ПОМЕЩЕННЫХ В ИНОСТРАННЫХ ЖУРНАЛАХ ЗА 1938 г.

I. Химия древесины

Escourrou René, La Chimie du Bois.

Химия древесины („Bull. Inst. Pin.„, №37, январь 1938, стр. 18—22).

Wacek A., Der chemische Aufbau des Holzes.

Химическое строение древесины („Z. Papier, Pappe, Cellulose und Holzstoff“, т. 56, 1938, стр. 27—36).

Wacek A., Unsere Kenntnisse über den chemischen Aufbau, des Holzes.

Наши знания в области химического строения древесины („Öesterr. Chem. Ztg.“, т. 41, № 5, 1938, стр, 103).

Bailey I. W., Cell Structure of Higher Plants.

Строение клеточной стенки высших растений („Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.“, № 1, январь 1938, стр. 40—47).

Lewis F., Nature of the Outer Surface of the Cell Walls of the Mesophyle of the Leaf.

Природа наружной поверхности клеточных стенок мезофила листа („Nature“, т. 141, январь 1938, стр. 34).

Barkas W. a. Golder H., Relation of Strength of Wood to Shrinkage.

Отношение между крепостью и усадкой древесины („Naiure“, т. 141, 1938, стр. 874 — 875).

* По материалам информационного бюро ЦНИЛХИ.

Scanned by TapScanner

Stamm A. S., Calculations of the Void Volume in Wood.

Вычисления объема полостей в древесине („Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.“, т. 30, № 11, ноябрь 1938, стр. 1280—82).

Seiberlich, Influence of Nitric Acid on Wood.

Действие азотной кислоты на древесину („Pap. Tr. J.“, т. 107, № 3, 1938, стр. 28—30).

Griffioen K., Das Oxydationsreduktionspotential in verholzenden Zellen.

Окислительно-восстановительный потенциал в клетках, подвергающихся одревеснению („Nature“, London, т. 141, 14/V 1938, стр. 876—771).

Bertrand G., Sur la teneur en metoxyle des tissus lignifiés.

О содержании метоксилов в одревесневших тканях („Ann. des Comb. liquides“, март-апрель 1938, стр. 287—299).

Hibbert H., Chemistry of Wood.

Химия целлюлозы — реферат доклада на съезде технической секции канадского общества целлюлозы и бумаги в Монреале от 26, 27 и 28 января 1938 г. („The Pap. Ind.“, февраль 1938, стр. 1289).

Smith de Witt, Die Struktur der Cellulose.

Строение целлюлозы („Ang. Chem.“, т. 51, № 3, 29/I 1938, стр. 68).

Wise L. E., Cellulose Research, 1933—1937. (A Resumé. Part I — molecular weight of cellulose; Part II — miscellaneous investigations).

Исследование целлюлозы за период 1933—1937 гг. (итоги исследования: часть I—молекулярный вес целлюлозы; часть II—разные исследования) („Pap Ind.“, июль 1938, стр. 413—416; „Pap. Ind“. август 1938, стр. 540—543).

Kraemer E O., Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivatives.

Молекулярный вес целлюлоз и дериватов целлюлозы („Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.“, октябрь 1938, стр. 1200—1203),

Mark, Das mizellare Gefüge der Cellulose und die Fixierung grosser Molekule an ihrer Oberfläche.

Мицеллярная структура целлюлозы и фиксация больших молекул на ее поверхности („Papier-Fabr.“, № 7, 2/II 1938, стр. 57—63).

Wacek A., Chemische Modifikazion der Cellulose.

Химическая модификация целлюлозы („Z. Papier, Pappe, Cellulose u. Holzstoff“, 56, 27—36, 1938).

Jayme G. u. Schorning P., Bestimmung der „resistenten“ Reincellulose im Rotbuchenholz.

Определение „стойкой“ чистой целлюлозы в древесине красного бука („Papier-Fabr.“, № 24/25, 1938, стр. 235—252).

Krüger D., Ueber Lignin.

О лигнине („Z. u. P.“, т. 18, июнь 1938, стр. 305—311).

Freudenberg K., Lignin.

Лигнин („Papier-Fabr.“, т. 36, 21/1 1938, Tech. Tl, стр. 34—36).

Hibbert H., The Structure of Lignin.

Структура лигнина („Can. J. of Res.“, № 2, февраль 1938, стр. 69—71).

Bengtsson N., The Determination of Lignin by the Thioglycolic Acid Method.

Определение лигнина с помощью тиогликолевой кислоты („Lantbruks — Högskol Ann“. т. 5, 1938, стр. 61—69, по журналу „Chem. Abstr.“, т. 32, № 13, стр. 5204).

Phillips M. a. Goss M. Y., Effect of Various Carbohydrate Materials on the Determination of Lignin by the Fuming Hydrochloric Acid Method.

Действие различных углеводных веществ на определение лигнина посредством метода с дымящей соляной кислотой („J. Assoc. Offic. Agr. Chemists.“, т. 21, февраль 1938, стр. 140—451).

Hilpert R. S. u. Meybier H., Zusammenhänge zwischen den Bestimmungen der Pentosane und des lignins.

Зависимость между определениями пентозанов и лигнина („Ber.“, № 9, 7/IX 1938, стр. 1962—1966).

Friese H., Lignin. X. Reaction of Sulfuric Acid with Unsaturated Compounds.

Лигнин. X. Реакция серной кислоты с ненасыщенными соединениями („Ber.“, т. 41, 1938, стр. 1303—1306, по журналу „C. A.“, т. 32, № 19, стр. 7721).

Harris E., D'Ianni J. a. Adkins H., Reaction of Hardwood Lignin with Hydrogen.

Реакция лигнина твердых древесных пород с водородом („J. Am. Chem. Soc.“, т. 60, № 6, июнь 1938, стр. 1467—1470).

Phillips M., The Hydrolysys of Willstätter Lignin from Wheat Straw.

Гидролиз лигнина Вилльштеттера, полученного из пшеничной соломы („J. Assoc. Offic. Agr. Chemists.“, т. 21, февраль 1938, стр. 145—148).

Waksman S. a. Cordon T., A Method for Studying Decomposition of Isolated Lignin and the Influence of Lignin on Cellulose Decomposition.

Метод изучения разложения выделенного лигнина и влияние лигнина на разложение целлюлозы („Soil Sci.“, т. 45, 1938, стр. 199—206).

Sarkar P. B.

О лигнино-целлюлозных соединениях („Sci. and Cult“., № 3, январь 1938, стр. 399—401).

Bailey A. J., Adhesive Properties of Lignin and Cellulose.

Связующие свойства лигнина и целлюлозы („Pap. Ind.“, № 11, февраль 1938, стр. 1273—1276).

Puddington J. a. Snell J. F., Analysis of Maple Products.

Анализ продуктов древесины клена („Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.“, № 3, 15/III 1938, стр. 132—134).

Perlman J. L., Rapid Colorimetric Determination of Lead in Maple Sirup.

Быстрое колориметрическое определение свинца в кленовой древесине („Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.“, № 3, 15/III 1938, стр. 134).

Koch Y. E. u. Krieg W., Neues Verfahren zur Unterscheidung von Kern und Splint im Kieferholz.

Новый метод установления различия ядровой и заболонной части в деревесине сосны („Chemiker Ztg.“, т. 62, 19/II 1938, стр. 140—141).

Holmberg B., Spruce Wood and Thiglycolic Acid.

Scanned by TapScanner

Еловая древесина и тиогликолевая кислота („Pap.-Fabr.", № 24/25, 17/VI 1938, стр. 218—222).

Boswell I. G., The Bioshemistry of. Dry-Rot in Wood.

Биохимия сухой гнили древесины. III. Исследование продуктов разложения сосновой древесины, пораженной Merulius lacrimans („Biochem. J.", 32, т. XXXII, № 2, февраль 1938, стр. 218—229).

Dominik W. a. Haus M., Extraction of Wood by Glycol Monoethyl Ether.

Экстрагирование древесины моноэтилгликолем („Przem. Chem.", т. 22, № 5, май 1938, стр. 97—107, по журналу „Br. Chem. Abst.", № 7, 1938, стр. 789).

Dominik W. and. Haus M., Action of Cement on Wood.

Действие цемента на древесину („Przem. Chem.", т. 22, 1938, стр. 74—82, по журналу „Br. Chem. Abstr.", 1938, № 7, стр. 789).

Just F., New. Views on the Constitution of Pectins.

Новые взгляды на строение пектинов („J. of the Inst. of. Brewing.", февраль 1938, стр. 113).

Müller O. A. u. Halder F., Ueber die Chlorierung von Pflanzenstoffen.

О хлорировании растительных веществ („Pap. Fabr.", т. 34, № 10, 4/III 1938, стр. 81—88).

II. Живица, канифоль, скипидар и их производные

Skett A., Recent Developments in Natural Resin Technology.

Последние достижения в технологии естественных смол („Am. Paint. J.", т. 22, 20/I 1938, стр. 16, 18, 40).

Skett Anthony a. Allen C. H., Developments in Natural Resin Technology.

Достижения в технологии естественных смол („Paint, Oil Chem. Rev.", т. 100, № 5, 3/III, 1938, стр. 7—8).

Schütze, Treatment of Resins with Monoglycerides.

Обработка смол моноглицеридами („Fette u. Seifen.", т. 45, стр. 357—358, по журн. „Chem. Age", 10/IX 1938, стр. 202).

Littman E., The Action of Palladium on Abietic Acid.

Смоляные кислоты. Действие палладия на абиетиновую кислоту („J. Amer. Chem. Soc.", т. 60, № 6, июнь 1938, стр. 1419—1421).

Sandermann W., Ueber die Zusammensetzung und die Biogenese der ursprünglichen Harzsäuren.

О составе и биогенезисе природных смоляных кислот („Ber.", № 9, 7/IX 1938, стр. 2005—2014).

Wienhaus, Zur Chemie der Harze. III. Mitteil: Oxidation der linksdrehenden ursprünglichen Kiefernharzsäure (Laevopimarsäure).

К вопросу химии смол. III сообщение: Окисление левовращающей природной кислоты сосновой смолы (левопимаровая кислота) („Ber.", 4/V 1938, стр. 1094—1102).

Raudnitz H., Lederer N. u. Kahn E., Zur Kenntnis der Abietinsäure.

К вопросу об исследовании абиетиновой кислоты („Ber.", т. 71, 8/VI 1938, стр. 1273—1274).

Fleck E. u. Palkin S., On the Nature of Pyroabietl Acids.

О природе пиробиетиновых кислот („J. Amer. Chem. Soc.", апрель 1938, стр. 921—23).

Vasuhiko Asahima, Tuneita Sano und Tunematu Mayekawa, Ueber die Einwirkund von Schwefelsäure auf Camphen.

Действие серной кислоты на камфен („Ber." т. 71, № 2, 9/II 1933, стр. 312—317).

Vasuhiko Asahina und Kazutaka Vamaguti, Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitro-camphene.

Действие серной кислоты на нитрокамфен („Ber.", т. 71, № 2, 9/II 1938, стр. 318—324).

Hultzch, Turpentine as a Raw Material for New Products.

Скипидар — сырье для новых продуктов („Farbe u. Lack.", 1938, стр. 700, по журналу „Oil a. Colour Tr. J.", 5/VIII 1938).

Cohen H. C., Der Einflusz verschiedener Terpentinöle auf die Oxidationsgeschwindigkeit der Leinöle.

Действие различных терпентинных масел на скорость окисления льняного масла („Verfkronick.", т. II, февраль 1938, стр. 27—29).

Fieser L. a. Campbell W. P., Concerning Dehydroabietic Acid and the Structure of Pine Resin Acids.

О дегидробиетиновой кислоте и структуре смоляных кислот сосны („J. Amer. Chem. Soc.", т. 60, 11/I 1938, стр. 159—70).

Erdheim E., Action of. Bleaching Earths on Turpentine Oil.

Действие отбельных земель на терпентинное масло („Oele, Fette, Wachse", № 3—4, 1938, по журналу „Brit. Chem. Abstr.", № 8, 1938, стр. 941).

Foote P. a. Gilliland C., A Transparent Emulsion of Oil of Turpentine.

Прозрачная эмульсия из терпентинного масла („J. Am Pharm Assoc.," т. 27, № 4, апрель 1938, стр. 336—337).

Hessenland M. u. Michael G., Harzgewinnung nach dem Reizmittelverfahren.

Получение живицы по методу с раздражителями („Chemiker Ztg.", т. 62, 5/1 1938, стр. 19—20).

Dominik W. a. Haus M., Composition of Polish Pine Resin and Reactions Taking Place in it.

Состав польской сосновой живицы и реакции, происходящие в ней („Przem. Chem.", т. 22, 1938, стр. 130—135, по журналу „Br. Chem. Abstr.", 1938, № 9, стр. 1072).

Palkin u. Smith, New Non-crystallising Gum-Rosin.

Новая, некристаллизующаяся живичная канифоль („Oil a. Soap.", т. 15, 1938, стр. 120—122).

Brodschi M., Contribution à l'etude du Cracking de la Colophane.

Крекинг канифоли („Bull. Inst. Pin.," апрель-май, стр. 73—89; июнь-июль, стр. 118—145; август, стр. 159—171).

Garvlett W., Wood Rosin and Turpentine.

Экстракционная канифоль и скипидар („Chem. Tr. J.", т. 103, № 2686, 11/XI 1938, стр. 435—36).

Holowiecki K., Odbarwienie naturlnych zywicekstrahowanych.

Осветление экстракционной канифоли („Przem Chem.", т. 22, март 1938, стр. 66—71).

Scanned by TapScanner

Voltz G. F., Quelques nouvelles possibilités d'utilisation de la colophane.

Возможность новых видов использования канифоли („Rev. Gén. Mat. Plast.", т. 40, № 5, май 1938, стр. 134—139).

Smith W. C., Danger in Bleaching Rosin with Oxalic Acid.

Опасность, возникающая при отбелке канифоли щавелевой кислотой („Nav. Stores Rev.", т. 48, № 24, сентябрь 1938, стр. 16).

Plein E. a. Poe Ch., Determination of Camphor in Alcoholic Solutions. Dinitrophenylhydrazine Method.

Определение камфоры в спиртовых растворах — метод с динитро-фенилгидразином („Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.", т. 10, № 2, 15/II 1938, стр. 78—80).

Rabinowitch J., Biréfrigence magnétique de solutions benzéniques de pinènes.

Магнитное двойное преломление растворов пинена в бензоле („Comp. Rend. held. Acad. Sci.", т. 206, № 5, 1938, стр. 342—344).

Dulou R., Progrès récent dans la chimie de terpènes.

Новейшие достижения в химии терпенов („Chem. et Ind.", т. 40, № 1, 9/VIII 1938, стр. 3—18).

Ward K., Oxidation in the Terpene Series. Action of Lead Tetraacetate and of Red Lead and Acetic Acid on Pinene, Dipentene, α-Terpinene and Terpinolene.

Окисление в ряде терпенов. I. Действие тетраацетата свинца, свинцового сурика и уксусной кислоты на пинен, дипентен, α-терпинен и терпинолен („J. Amer. Chem. Soc.", т. 60, 1938, стр. 325—327).

Ruzicka L. a Sternbach Z., Zur Kenntnis der Diterpene (34 Mitteil). Ueber Entstehung und Abbau der Tetraoxyabietinsäure.

К вопросу изучения дитерпенов (34-е сообщение). Об образовании и разложении тетраоксиабиетиновой кислоты („Helv. Chim. Acta.", т. XXI, № 1867, 14/V 1938, стр. 565).

Ruzicka L., Bacon R., Lukes R. u. Rose J., Zur Kenntnis der Diterpene (35 Mitteil). Oxidativer Abbau der Lävo-pimarsäure und ihres Additionsproduktes an Maleinsäureanhydrid.

К вопросу изучения дитерпенов (35-е сообщение). Окислительное разложение левопимаровой кислоты и продуктов ее присоединения к малеиновому ангидриду („Helv. Chim. Acta", т. XXI, № 1867, 14/V 1938, стр. 583).

Ruzicka L., Bacon R., Sternbach L. u. Waldmann H., Zur. Kenntnis der Diterpene (36 Mitteil). Ueber die sogenante Pyroabietinsäure.

К вопросу изучения дитерпенов (36-е сообщение). О так называемой пироабиетиновой кислоте („Helv. Chim. Acta", т. XXI, № 1267, 14/V 1937, стр. 521).

Ruzicka L., Glacomello C. u. Crob Ad. Polyterpene und Polyterpenoide. Ueber die Gypsogeninsäure.

Политерпены и политерпеноиды. 124. О гипсогениновой кислоте („Helv. Chim. Acta", т. 21, 1/II 1938, стр. 83—87).

Ruzicka L., Engel L., Fischer W., Polyterpene und Polyterpenoide CXXV. Umlagerungen und Cyclisierungen bei Sclareol und Dihydro-sclareol.

Политерпены и политерпеноиды. 125. Перемещения и циклизирования в склареоле и дигидросклареоле („Helv. Chim. Acta", т. 21, 15/III 1938, стр. 364—370.

Ruzicka L., Die Architektur der Polyterpene.

Структура политерпенов („Ang. Chem.", т. 51, № 1, 1938, стр. 5—11).

Cook J. W. u. Lawrence C. A., The Synthesis of Polyterpenoid Compounds, Part IV.

Синтез политерпеновых соединений, часть IV („J. Chem. Soc.", № 1, январь 1938, стр. 58—63).

III. Продукты термического разложения

Charles E., L'Industrie de la carbonisation de bois et ses possibilités actuelles.

Промышленность переугливания древесины и ее возможности в настоящее время („Sci et Ind.", спец. номер, май 1938, по журналу „Ind. Chim.", июль 1938).

Haertel M. H., Hardwood as a Chemical Raw Material.

Древесина лиственных пород как химическое сырье („Chem. Ind.", т. 42, март 1938, стр. 267—71).

Donald G. H., Wood and Charcoal as Motor Fuels.

Дерево и древесный уголь в качестве моторного топлива („Wood.", март 1938, стр. 106—108).

Mecklenburg L., Eine neue Holzverkohlungskammer.

Реторта для карбонизации древесины („Chem. Ztg.", т. 62, 4/VI 1938, стр. 317—318).

Janes N. Cl., Wood Charcoal and Portable Charcoal Kilns.

Древесный уголь и переносные печи для углежжения („Ind. Chem.", октябрь 1938, стр. 396—401).

Berthelot Ch., Préparation, propriétés et applications des charbons de bois actifs.

Изготовление, свойства и применение активированного древесного угля („Rev. de Chim. Ind. de Quesneville. Abr.", 1938, стр. 227—231).

Kandilarow G. G., Beitrag zur Kenntnis der Kohlenaktivierung mittels Chlorzink.

Дополнение к исследованию активирования (древесного) угля посредством хлористого цинка („Koll.-Beih.", т. 48, № 1—3, 1938, стр. 1—32),

Faber Alfred, Beitrag zur Geschichte der Preszkohlenfertigung (Brikettierung).

Дополнение к истории брикетирования, в том числе отходов древесины („Z. Berg. Hütten u. Salinwes dtsch. Reich.," т. 85, февраль 1938, стр. 557—563).

Fujibayashi M., Stationary Charcoal Gas Producer."

Стационарный газогенератор на древесном угле („J. Fuel. Soc. Japan.", т. 17, 1938, стр. 41—42).

Sablatnög A., Baitrag zur Untersuchung der chemischen Vorgänge im Holzgasgenerator.

К вопросу об исследовании химических реакций в древесном газогенераторе („Oesterr. Chemiker-Ztg.", т. 41, 5/VI 1938, стр. 205—161).

Larguier L., Le Gaz de Ville à partir du Bois.

Светильный газ из древесины („Le Bois", 10 октября 1938).

Kroger a. Willenberg., Catalysts for the Gassing of Wood Charcoal in Steam.

Катализатор для газификации древесного угля при обработке паром (Ztschr. f. Elektro-

Scanned by TapScanner

chem.", т. 44, № 8, 1938, стр. 524—536, по журналу „Chem. Age", 17/IX 1938, стр. 222).

Mayor I., L'acétate d'ethyle. I. Les procédés de fabrication de L'acétate d'ethyle.

Этилацетат. I. Процессы производства этилацетата. II. Свойства и области применения („Rev. Prod. Chim.", т. 41, № 11, 1938, стр. 321—327, № 12, стр. 353—354).

Drexler El., Bestimmung der Essigsäure.

Определение уксусной кислоты („Ang. Chem.", т. 114, № 1 и 2, 1938, стр. 67—68).

Hughes E. and Acree S. T., Quantative Formation of Furfural from Xylose.

Количественное образование фурфурола из ксилозы („J. of Res. of the Nation. Bur. of Stand.", т. 21, № 3, сентябрь 1938, стр. 327—337).

Bates O., Hazzard G. a. Palmer G., Thermal Conductivity of Liquids. Binary Mixtures of Water-methylalcohol and Water-ethyl alcohol.

Теплопроводность жидкостей. Двойные смеси: вода — метиловый спирт и вода — этиловый спирт („Ind. Eng. Chem. An. Ed.", т. 10, № 6, 1938, стр. 314—318).

IV. Облагораживание и консервирование древесины

Becker E., Holz a's Rohstoff bei der Kunststoffherstellung.

Древесина как сырье для изготовления искусственных материалов („Holz Roh- u. Werkstoff.," т. 1, № 6, март 1938, стр. 216—217).

Leysieffer G., Richtige und falsche Anwendung von Kunststoffen.

Правильное и неправильное применение искусственных материалов, в том числе лигнофоля („Kunstoffe", № 3, март 1938, стр. 50).

Main E. Laminated Waven Veneer.

Новый пластик из переплетенного древесного шпона, покрытого пленкой из ацетилцеллюлозы („Mod. Plastics," т. 15, № 5, 1938, стр. 38—39, 66, 68).

Bailey A. Y., The Origin and Mechanism of Adhesion in Wood Plastics.

Происхождение и механизм сцепления в древесных пластиках („Mod. Plast.", т. 15, 1938, стр. 39—40, 66).

Esselen G. a. Scott W., Modified Plastics.

Модифицированные пластики из естественного сырья, в том числе лигнина и сахара („Chem. Ind.", № 3, сентябрь 1938, стр. 258—267).

Pfeiffer J. u. Eilers H., Fasernmaterialien als verstärkende Schicht in Baumaterialien u. Isolierkörpern.

Волокнистые вещества как армирующие слои в строительных материалах и изоматериалах („Ang. Chemie", 29/I 1938, стр. 671).

Perry H., Modern Insulating Materials for Modern Cars.

Современные изоляционные материалы для современных вагонов, в том числе на древесной основе („Automot. Ind.", т. 78, 1938, стр. 230—239).

Cammerer L. C., Die Wärmeschutztechnischen Eigenschaften von Holz und Holzhaltigen Baustoffen.

Теплоизоляционные свойства древесины и стройматериалов, содержащих древесину („Holz. Roh-u. Werkstoff", т. 1, март 1938, стр. 209—213).

Arnold L. K., Acoustical Board from Cornstalk Pulp.

Звукопоглощающие плиты из массы, полученной из кукурузных стеблей („Pap. Ind.", август 1938, стр. 547—550).

Steinschneider u. Grund., Ueber den Einflusz von Faserlänge und Faserschleim auf den Mahlgrad und die Festigkeitseigenschaften gemahlener Zellstoffe.

Влияние длины волокон на механические свойства размолотых материалов („Pap.-Fabr.", № 2, 7/I 1938, стр. 13—21).

Jayme G., Refining of (Wood) Pulp in the Light of Patent Literature.

Рафинирование древесной массы в освещении патентной литературы („Pap. Tr. J.", т. 106, май 1938, TAPPY Sect., стр. 297—302).

Sutherland, Lower Cost and Better Performance in Refining Pulp.

Более низкая стоимость и лучшее выполнение процесса размола массы на дисковом рафинере („Pap. Mill", 14/V 1938, стр. 17—20).

Kanamaru K., Untersychungen über den Mahlungsvorgang.

Изучение вопроса размола бумажной массы („Koll. Ztschr,", т. 84, № 2, 1938).

Cummins J., Modern Aspects of Wood Preservation.

Современные взгляды на консервирование древесины („Soc. Chem. Ind. Victoria Proc.", т. 37, 1938, стр. 1275—1296).

Bennett R. G., Some Principles of Wood Preservation Observed in the Treatment of Telegraph Poles.

Некоторые принципы пропитки древесины, выведенные на основе наблюдений при пропитке телеграфных столбов („Chem. and Ind.", 8/I 1938, стр. 27—31).

Walter M., Liquid Chlornaphtalenes as Wood Preservative and Primer.

Жидкие хлоронафталины в качестве консервирующего и грунтовки для древесины (ксиламон) („Farbe u. Lack", 1938, стр. 12—20).

Sisley C., Modern Methods of Timber Preservation.

Современные методы консервирования строительной древесины („Oil and Col. Tr. J.", 1938, стр. 750—755).

Bryson H. Courtney, The Preservation of Wood Against Fungi and Insects.

Защита древесины против грибков и насекомых („Paint Varnish Products Manager", т. 18, № 1, январь 1938, стр. 28—31).

Breazzano.

Методы определения фунгицидного действия консервирующих веществ („Ang. Chemie", т. 51, № 3, 29/1 1938, стр. 69).

Wernekke, Schutzmittel für Holz.

Вещества для защиты древесины („Bautenschutz", № 7, 5/VIII 1938, стр. 82—88).

Larguier L., La Protection du Bois contre le Feu.

Защита древесины от огня („Le Bois", № 19, 25/X 1938, стр. 1).

Peschek K., Fire-protective Treatment of Wood.

Огнезащитная обработка древесины („Oesterr Chem. Zt.", т. 41, 1938, стр. 179—182).

Scanned by TapScanner

Leube H., Die Wirkung von Feuerschutzanstrichen in praktichen Brandfällen.

Значение огнезащитных покрытий в фактических случаях пожара („Bautenschutz.", т. 9, 5/V 1938, стр. 59—61).

Brown, Fire Tests of Treated abd Untreated Wood Partitions.

Испытания на огнестойкость пропитанных и непропитанных деревянных перегородок („S. Res. Nat. Bur. Stand.", т. 20, февраль 1938, стр. 217—239).

Matagrin A., Materiel en bois pour l'industrie chimique (Sapin Douglas etc).

Деревянное оборудование для химической промышленности (дугласова пихта и др.). („L'Ind. Chim.", т. 25, июнь 1938, стр. 366—369).

Kollmann F., Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Nutzhölzern für die chemischen Apparatenbau.

Физические и механические свойства древесных пород, имеющие значение в химическом аппаратостроении („Chem. Apparatur", 10/II 1938, т. 25, стр 33—35).

Iwanowsky, Wachshaltige Glanz-Farbe u. Poliermittel für Holz usw.

Стойкие против выщелачивания краски и политуры для древесины („Farbe u. Lack.", 2/II 1938, стр. 29—30, 41—42, 55—56).

Browne P. L., What Can Be Done to Make Paint Maintenance More Successful.

Меры для повышения удержания краски, главным образом на древесине („Amer. Paint. J.", т. 22, № 22, 7/III 1938, стр. 22—26, 54—60).

Koch, Resins in Wood Fabrikation.

Применение смол при изготовлении изделий из древесины („Mod. Plast.", октябрь 1938, стр. 264—265 и 270).

Plywood. A. General Review of its Possibilities.

Фанера. Общий обзор возможности ее применения („Wood", февраль 1938, стр. 66—69).

Perry a. Brett, Hot Pressing for Plywood.

Техника горячего прессования фанеры („Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.", т. 60, 1938, стр. 59—68).

Wegner, European Progress in the Hotpress Bonding of Plywood in the Last Ten Years.

Достижения в европейской технике горячей склейки фанеры под давлением за последние 10 лет („Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.", т. 60, 1938, стр. 69—76).

Mörath E., Verleimung von Sperrholz.

Склеивание фанеры („Chem Ztg.", т. 62, 27/IV 1938, стр. 293—294).

Mörath E., Neuere Klebstoffe und Klebverfahren.

Новейшие клеящие вещества для древесины и методы склеивания („Kunststoffe", т. 28, январь 1938, стр. 11—14).

Sauer E. u. Willach E., Ueber die Bestimmung des Fugenfestigkeit hochwertiger Leime.

Об определении крепости клеевых швов высококачественных клеев („Koll-Ztschr.", т. 84, № 2, август 1938, стр. 205—215).

V. Использование отходов

Krasz A., Anfall und Verwertung von Holzabfällen.

Получение и использование древесных отходов („Holz Roh-u. Werkstoff", т. 1, февраль 1938, стр. 169—172).

Rassow B. u. Lüde R., Ueber die Verwendungsmöglichkeit des Lignins zur Herstellung von Aktivkohlen.

О возможности применения лигнина для изготовления активированного угля („J. für prakt. Chem.", т. 151, № 6/8, 18/X 1938, стр. 191—204).

Anonyme, Lignin a Source of Valuable Chemical Raw Material.

Лигнин—источник ценного химического сырья („Sci. News Letter", т. 33, 11/VI 1938, стр. 379—380).

Esselen G. a. Bacon F., Raw Materials of the Plastics Industry.

Различные материалы в качестве сырья в производстве пластиков, в том числе лигнин („Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.", т. 30, № 2, февраль 1938, стр. 125—130).

Kobe Kenneth A. u. Mc. Cleave W., The Specific Heat of Sulphite Waste Liquor.

Удельная теплота отработанных сульфитных щелоков („Paper. Tr. J.", т. 106, № 1, 35, 6/I 1938, стр. 35).

Leger F. a. Hibbert H., Isolation of Guaiacol from Waste Sulphite Liquor.

Выделение гваякола из отработанных сульфитных щелоков („Canad. J. of Res.", № 2, февраль 1938, стр. 68).

Noll Aug, Ueber den qualitativen Nachmeis der Ligninsulphosäure für sich allein, sowie in Seifen und Wassenmittelerzeugnissen.

О методе качественного определения лигносульфоновой кислоты как в отдельности, так и в мылах и моющих средствах („Pap.-Fabr.", № 5/6, 2/II 1938, стр. 41—45, T.W.T.).

Leger a. Hibbert, Studies on Lignin and Related Compounds. XXXIV. Acetovanillone and Acetosyringone as Degradation Products of Lignin Sulfonic Acids.

Изучение лигнина и близких ему соединений. XXXIV. Ацетованилон и ацетосирингон как продукты разложения лигносульфоновых кислот („J. of the Amer. Chem. Sty.", т. 60, № 5, март 1938, стр. 565—567).

Отдел
Шифр
Инв. №
...ени С. М. Кирова

Редколлегия

Технич. ред. С. И. Шмелькина

Уполномоч. Главлита № А—4240 Тираж 4000 экз. Изд. № 49 Формат бумаги 72×105 1/16
Объем 4,5 п. л. 7 уч. авт. л. Сд. в наб. 17/I 1939 г. Зн. в п. л. 62720. Подп. к печ. 17/II 1939 г.

Тип. изд-ва «Крестьянская газета», Москва, Сущевская, 21. Зак. 206

Scanned by TapScanner