

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

2

ГОСЛЕСТЕХИЗДАТ МОСКВА 1940

Содержание

Красная армия непобедима Стр. 1

Научно-технический отдел

- А. Деревягин, З. Володуцкая—Определение муравьиной кислоты в уксусных порошках по методу Либена 3
П. Д. Борисов и И. Ф. Чистов—Выделение муравьиной кислоты из смесей ее с уксусной кислотой 7
Доктор хим. наук М. Д. Тиличев—Древесносмольный антиокислитель 13
А. К. Славянский—Расчет ретортного холодильника 19
В. П. Сумароков и Е. В. Клиских—Обессмоливание жижки, полученной сухой перегонкой лиственных пород, действием органических растворителей 25

Технико-экономический отдел

- В. А. Тройников—К вопросу о коррозии аппаратуры в лесохимических производствах 35
Б. Н. Ясинский—Состояние техники безопасности на предприятиях Главлеса 47
М. Ф. Петров—Возможность лесохимического использования кедровых лесов 51

Труд и кадры

- Первый отряд значкистов научных сотрудников ЦНИЛХИ 54
М. А. Доильницын—Курсы мастеров социалистического труда в системе лесохимической промышленности 57

Иностранная техника

- Р. Л.—Швеция в поисках заменителей жидкого горючего 59
Р. Л.—Осветление канифоли по способу профессора Лябатью 60
Р. Л.—Различие в составе американских парового скипидара и терпентинного масла 61
С. К.—Эфиры целлюлозы из древесных опилок 61

Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

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

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

№ 2 ФЕВРАЛЬ 1940

ГОД ИЗДАНИЯ
ТРЕТИЙ

Красная армия непобедима

С гордостью страна социализма отмечает XXII годовщину существования Красной армии. День этот — праздник всего нашего народа.

Наша доблестная Красная армия, руководимая партией Ленина — Сталина, неизменно показывала образцы самоотверженной борьбы.

Наша Красная армия — армия героев. Славные боевые традиции героев гражданской войны восприняты новыми поколениями бойцов. Воспитанные на этих традициях, они их утвердили новыми подвигами у озера Хасан, у Халхин-Гола, в историческом освободительном походе в Западную Украину и Западную Белоруссию и ныне в борьбе с войсками белофиннов.

Доблестные воины страны социализма, сражаясь в жестокую стужу со злобной финской белогвардейщиной, преодолевают искусственные и естественные преграды и с честью осуществляют свою великую миссию. Воодушевляет их глубокое сознание своего интернационального долга. И трудящиеся Финляндии справедливо видят в частях Красной армии своих освободителей от кошмарного гнета финских капиталистов и помещиков, толкаемых в пропасть англо-французскими империалистами. Героизм Красной армии, преданность наших бойцов делу Ленина — Сталина вселяют в сердца финского народа веру в победу. Враг будет окончательно уничтожен и раздавлен.

С восхищением приветствовал весь советский народ указ Верховного Совета СССР о награждении бойцов, командиров и политработников за образцовое выполнение боевых заданий командования на фронте борьбы с финской белогвардейщиной и проявленную при этом доблесть и мужество. Многие красноармейцы и командиры удостоены высшего отличия, им присвоено звание Героя Советского Союза. Целый полк 19-й Стрелковый награжден орденом «Красное знамя». Тысячи отважнейших сынов советского народа отмечены орденами и медалями СССР.

Такова наша Красная армия, армия, какой еще не знает история человечества. Она создана народом, впервые восторжествовавшим в борьбе за социальное раскрепощение.

«Первая и основная особенность нашей Красной Армии, — говорит товарищ Сталин, — состоит в том, что она есть армия освобожденных рабочих и крестьян, она есть армия Октябрьской революции, армия диктатуры пролетариата...

Вторая особенность нашей Красной Армии состоит в том, что она, наша армия, является армией братства между народами нашей страны, армией освобождения угнетенных народов нашей страны, армией защиты свободы и независимости народов нашей страны...

Наконец, третья особенность Красной Армии. Состоит она в духе интернационализма, в чувствах интернационализма,

проникающих всю нашу Красную Армию».

Воинский долг и социалистическая честь вдохновляют бойцов Красной армии на исключительные подвиги и героизм. Она несет с собой неувядаемую славу боевого оружия советских народов в их борьбе с врагами. О Красной армии особенно заботятся рабоче-крестьянское правительство, ЦК нашей партии и лично товарищ Сталин.

Мечта Ленина, «чтобы Русь перестала быть убогой и бессильной, чтобы она стала в полном смысле слова могучей и обильной», претворена гениальным руководством товарища Сталина в жизнь. Мы добились исключительной военной мощи. Созданная могучая социалистическая индустрия, экономическая независимость страны Советов от капиталистического мира обеспечили материальную основу для снабжения Красной армии и Военно-морского флота передовой техникой. Сталинские пятилетки, высоко поднимавшие индустрию и хозяйство в целом, неизмеримо укрепили нашу армию, создали возможность непрерывного ее роста и совершенствования.

Огромный размах третьей сталинской пятилетки еще больше усилит боеспособность и мощь Красной армии.

В своей исторической речи по радио 17 сентября истекшего года председатель Совнаркома Союза ССР товарищ В. М. Молотов сказал:

«Наша задача теперь, задача каждого рабочего и крестьянина, задача каждого служащего и интеллигента состоит в том, чтобы честно и самоотверженно трудиться на своем посту и тем оказать помощь Красной армии».

Советский народ горячо откликнулся на этот призыв. Растет производительность труда, ширится высшая форма социалистического соревнования — много-станочное обслуживание и совмещение профессий. Не остались в стороне от этого замечательного движения и лесохимики.

На Ашинском лесохимическом комбинате первыми перешли на много-станочное обслуживание рабочие спиртового отдела. Организованное аппаратчиками тт. Афремовым и Малых звено по обслуживанию всей аппаратуры на много перекрыло нормы. Их примеру последовали рабочие укусно-экстракционного и ректификационного отделений. На много-аппаратном обслуживании все они прекрасно справляются со своими усложнившимися обязанностями. Таких примеров не мало.

Лесохимическая промышленность обладает замечательными кадрами. Они умеют плодотворно работать на своих постах. Социалистическое соревнование всей массы работников, систематическая проверка принятых обязательств, широкое распространение передового опыта, привлечение женщин и внедрение в производство новейших методов и достижений науки и техники — таков путь к новым победам. Идя по этому пути, наши лесохимики успешно справятся с возросшими требованиями, предъявляемыми к лесохимической промышленности и тем самым на деле помогут Красной армии еще более укрепить ее несокрушимую мощь.

Красная армия и Военно-морской флот — грозная и непобедимая сила. Нет таких преград, которых не смогли бы преодолеть доблестная армия и флот великой социалистической державы. Под защитой героической Красной армии, под водительством великого Сталина советский народ, народ героев и созидателей, уверенно и радостно идет к сияющим вершинам коммунизма.

Да здравствует героическая Красная армия и непобедимый Военно-морской флот Советского Союза!

Доблестным бойцам, боевым командирам, мужественным комиссарам и политработникам Армии и Флота Социалистического Государства — пламенный привет!

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

Определение муравьиной кислоты в укусных порошках по методу Либена

А. ДЕРЕВЯГИН, З. ВОЛОДУЦКАЯ

Определение муравьиной кислоты в лесохимических продуктах обычно производится общеизвестным методом Скала (1), основанным на восстановлении сулемы в каломель. Метод этот при соблюдении определенных условий дает надежные результаты, но требует для своего выполнения много времени (около 5—6 час.). Имеется еще ряд видоизменений этого метода, например Гермута (2), Лейса (3), метод Сухановского и Рогинской (4). Можно отметить еще метод Вейхе и Якобса (5), основанный на измерении выделяющейся при анализе углекислоты, и Ханака (6) (по выделению окиси углерода). Все эти методы, подобно методу Скала, преимущественно весовые и в большинстве случаев сложны по выполнению, а некоторые, кроме того, требуют сложной аппаратуры.

Более быстрыми и более удобными по выполнению являются объемные методы. К ним относятся известные в литературе: метод Риссера (7), затем описанный у Бенбери (8) метод окисления муравьиной кислоты желтой окисью ртути, метод Ауэрбаха и Плюдермана (9), метод Вегенера (10) и, наконец, наиболее простой метод Либена (11). Все эти методы просты по выполнению, но дают пониженное или повышенное содержание муравьиной кислоты в зависимости от условий анализа.

Если целью анализа является сравнительная оценка различных образцов порошка, то значение будут иметь не столько абсолютные, сколько относительные цифры, получаемые в результате стандартных условий анализа. Поэтому предпочтителен простейший из перечисленных методов, в частности метод Либена, сущность которого сводится к окислению раствора перманганатом с об-

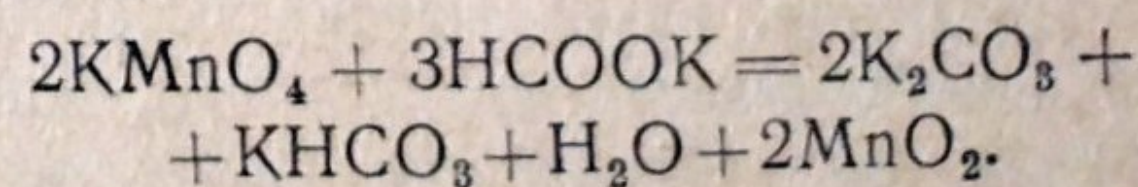
ратным оттитрованием иодометрическим путем.

Сухановский и Рогинская (12) указывают, что при проверке на чистых растворах муравьиной кислоты этот метод давал, по сравнению с весовым способом, повышенные на 120% результаты, а при анализе порошков и жижки — до 150%. Сами по себе указанные величины отклонений вполне допустимы при условии, что они могут быть исправлены путем экспериментально установленного поправочного коэффициента. С другой же стороны, как это вполне справедливо отмечено в цитированной статье, метод Либена чрезвычайно заманчив, так как практически он сводится к окислению перманганатом в стандартных условиях.

Руководствуясь отмеченными соображениями и указаниями, мы и поставили себе задачей проверить метод Либена на различных порошках. Мы надеялись, что нам удастся установить один или несколько поправочных коэффициентов для перехода от данных анализа к надежным значениям содержания муравьиной кислоты.

Метод Либена известен в нескольких модификациях, отличающихся деталями выполнения. Мы остановились на методике Блеккадера, по которой избыток перманганата определяется иодометрически, что обеспечивает резкое установление конца реакции.

Реакция окисления муравьиной кислоты марганцевоокислым калием происходит по уравнению:



При выполнении анализа по этому методу муравьиную кислоту нейтрализуют содой и приливают порциями раствор

перманганата при температуре водяной бани до тех пор, пока раствор над осевшим осадком не окрасится в красноватый цвет. Жидкости дают охладиться, затем прибавляют иодистый калий, подкисляют серной кислотой и титруют выделившийся иод гипосульфитом в присутствии крахмала как индикатора.

Для выявления степени точности метода Либена были проведены соответствующие опыты. Муравьиная кислота для этих опытов была перегнана с 5-шариковым дефлегматором и отобранная при этом фракция 101—102° имела удельный вес 1,2200 (при 20°) при содержании муравьиной кислоты по методу Скала 93,48%.

Самая проверка метода Либена производилась по однообразной нижеописанной методике, с тем только отличием, что вместо дистиллята от разложения уксусного порошка применялся титрованный раствор муравьиной кислоты.

В процессе работы выяснилось, что избыток перманганата влияет на показание содержания муравьиной кислоты. Поэтому пришлось поставить дополнительные опыты, чтобы установить влияние избытка перманганата, а также времени нагрева. Независимо от этого были поставлены опыты для установления влияния, оказываемого присутствием в растворе пропионовой кислоты.

Как видно из табл. 1, избыток перманганата играет большую роль. Очень близкие к действительным результаты получаются в тех случаях, когда перманганат берется в количестве, на 250—500% большем против теоретически нужного. Если же перманганата взято лишь на 108% больше теоретически нужного количества, то муравьиная кислота определяется в количестве только 66%. Основываясь на этих результатах, во всей последующей работе мы всегда брали перманганата в 2,5 раза более теоретически нужного количества.

Как видно из табл. 2, время нагревания от 15 до 1 мин. не оказывает заметного влияния на результат определения, и погрешности не выходят за допустимые пределы. В последующих наших опытах продолжительность нагревания всегда составляла 15 мин.

Присутствие пропионовой кислоты так-

Таблица 1
Влияние избытка перманганата на окисление муравьиной кислоты по методу Либена

№ опыта	Содержание в пробе муравьиной кислоты в г	Расход 0,1 N раствора перманганата на окисление муравьиной кислоты			Получено муравьиной кислоты в % от теоретически нужного количества
		количество 0,1 N перманганата, взятого для окисления в мл	взято избытка перманганата против теорет. нужного (в %)		
1	0,0570	26,66	108		66
2	0,0572	26,86	108		66
3	0,0229	26,86	263		101
4	0,0229	26,86	263		101
5	0,0114	26,86	540		103
6	0,0114	26,86	540		103
7	0,0114	26,86	540		103
8	0,0114	53,73	1080		105
9	0,0114	53,73	1080		105

Таблица 2
Влияние времени нагревания на окисление муравьиной кислоты по методу Либена

№ опыта	Время нагревания в мин.	Условия нагревания	Получено мурав. кислоты в % от теоретически нужного колич.
1	15	Колба погружена в кипящую баню	101
2	15	То же	101
3	15	Колба нагревается на бане	101
4	15	То же	102
5	10	"	101
6	10	"	102
7	5	"	102
8	5	"	101
9	1	"	101
10	1	"	101
11	0	"	46
12	0	"	59

Примечание. Навеска кислоты во всех случаях 0,0114 г.

же не оказывает заметного влияния на результат определения муравьиной кислоты. Наличие в растворе 4,01% пропионовой кислоты при 1,99% муравьиной очень мало отразилось на точности определения, показав 109,4% от фактического ее содержания (табл. 3).

Таблица 3
Определение муравьиной кислоты в присутствии пропионовой в искусственных смесях по методу Скала и Либена

№ опыта	Состав смеси в %			Найдено мурав. кислоты в % от действ. содерж.	
	муравьиной кислоты	пропион. кислоты	воды	по методу Скала	по методу Либена
1	1,99	0,49	97,52	94,0	101,7
2	1,99	2,02	96,09	94,5	105,2
3	1,99	4,01	94,00	92,7	109,4

При последующей работе с порошками была принята следующая однообразная методика.

Исследуемая проба порошка в количестве около 4 г разлагается фосфорной кислотой удельного веса 1,20 согласно ОСТ до получения 500 мл дистиллята.

Для определения муравьиной кислоты отбирают пипеткой 100 мл в эрленмейеровскую колбу на 250 мл и нейтрализуют насыщенным раствором соды с метилоранжем. Затем прибавляют из бюретки 50 мл 0,1 N раствора перманганата и нагревают на кипящей водяной бане 15 мин. По охлаждении вносят 20 мл 10%-ного раствора иодистого калия и 50 мл серной кислоты (1:10). Через 10 мин. выделившийся иод титруют 0,1 N раствором гипосульфита в присутствии крахмала как индикатора.

Разница между первоначальным объемом перманганата и объемом гипосульфита показывает количество перманганата, израсходованное на окисление муравьиной кислоты. 1 мл 0,1 N раствора перманганата соответствует 0,0023 г муравьиной кислоты.

Для проверки метода Либена на уксусных порошках было проанализировано 38 различных образцов. Из них 12 образцов серого порошка Ривичского и Никольского заводов, 12 образцов Ижевского завода и завода «Белый бычок» и 14 образцов порошков различных кустарных артелей. Данные, полученные в

результате анализов части указанных образцов, приведены в табл. 4 (стр. 6).

Основные аналитические характеристики порошков — содержание уксусной соли и влажность — определялись обычным методом по ОСТ. Кроме того, для сравнения в таблице приведены результаты анализа этих порошков по обычному методу Скала.

Как можно видеть из сводных результатов анализов, цифры, получаемые по методу Либена и по методу Скала, резко и сильно расходятся. Если принять, что содержание муравьиной кислоты в порошках по методу Скала может быть определено с достаточной точностью, то метод Либена дает указание на значительное присутствие еще каких-то веществ, окисляемых хамелеоном одновременно с муравьиной кислотой. Поэтому метод Либена в применении к порошкам определяет не только муравьиную кислоту, но и указывает еще на наличие каких-то окисляемых при данных условиях соединений.

Среднее содержание муравьиной кислоты по методу Скала составляет (табл. 4): для черных порошков 0,8%, для серых — 1,3% и для газогенераторных — 2,6%. Соответствующие средние цифры по методу Либена составляют: для черных порошков 5,0%, для серых — 5,2% и для газогенераторных — 9,1%. Как видно, несоответствие очень сильное.

В этих же таблицах приведены вычисленные отношения показателей Либена и Скала. Для каждой из групп порошков эти отношения являются достаточно согласными, давая определенный порядок цифр. Ввиду незначительного количества исследованных образцов делать сейчас какие-либо обобщающие выводы из полученных цифр не представляется возможным. Поэтому необходимы дальнейшие исследования для установления достаточно надежных норм содержания муравьиной кислоты в различных типах уксусных порошков.

Здесь нужно отметить значительное расхождение в результатах наших определений муравьиной кислоты в порошках по сравнению с результатами, приводимыми в статье С. Сухановского и Е. Рогинской (13). Эти авторы принимают среднее содержание муравьиной кислоты от

Результаты сравнительного анализа порошков по методам Либена и Скала

Черные порошки					Серые порошки					Газогенераторные порошки				
Содержание в %		Содержание муравьиной кислоты в %		Отношение величин по Либену к величинам Скала	Содержание в %		Содержание муравьиной кислоты в %		Отношение величин по Либену к величинам Скала	Содержание в %		Содержание муравьиной кислоты в %		Отношение величин по Либену к величинам Скала
уксус-кальц. соли	влаги	методом Скала	методом Либена		уксус-кальц. соли	влаги	методом Скала	методом Либена		уксус-кальц. соли	влаги	методом Скала	методом Либена	
Кустарные заводы					Ривичский завод					Ижевский завод				
57,60	13,10	0,54	4,50	8,33	76,24	7,37	1,24	5,26	4,33	60,94	12,72	2,98	10,37	3,51
56,15	11,30	0,69	4,63	6,67	79,56	5,55	1,26	5,01	3,97	62,65	10,38	2,94	10,28	3,49
60,43	8,54	1,23	6,55	5,32	74,03	9,16	1,50	5,30	3,53	58,34	9,73	2,62	11,60	4,42
55,16	9,84	0,79	3,62	4,58	76,09	8,68	1,03	5,00	4,85	60,97	11,08	2,99	10,24	3,42
58,42	5,81	0,57	4,26	7,47	84,21	2,41	1,11	4,42	4,88	59,06	13,96	3,03	11,33	3,73
65,38	4,05	0,68	4,91	6,14	77,50	7,65	1,14	6,12	5,36	62,03	8,67	2,85	10,28	3,60
61,78	8,32	1,05	7,84	7,46	Среднее . .		1,21	5,36	4,42	Среднее . .		2,92	10,68	3,69
62,47	4,92	0,57	4,15	7,28	Никольский завод					„Белый бычок“				
64,26	5,37	0,92	5,07	5,40	72,59	11,72	1,37	5,28	3,85	45,38	6,17	2,39	9,98	4,18
67,68	4,31	1,10	5,71	5,19	70,74	11,77	1,55	4,97	3,20	44,35	8,86	2,87	8,93	3,11
61,09	11,57	0,68	6,02	8,85	74,45	9,45	1,53	5,01	3,27	41,98	5,90	2,15	7,15	3,32
63,44	4,88	0,47	4,12	8,76	80,22	5,33	1,38	5,08	3,68	43,72	5,39	1,77	4,90	2,76
67,93	4,44	0,65	4,01	6,17	79,73	5,61	1,28	5,40	4,21	46,31	7,00	2,39	7,17	3,00
61,82	7,33	0,78	5,11	6,64	72,01	10,53	1,54	5,02	3,25	59,63	6,18	2,31	6,59	2,85
Среднее . .		0,75	5,02	6,65	Среднее . .		1,44	5,12	3,56	Среднее . .		2,31	7,45	3,20

общей суммы кислот для ижевских порошков в 25% и кустарных в 16,33%. Для подтверждения реальности приведенных ими цифр они ссылаются на литературу: у Ногина имеется указание на присутствие в жижке до 12,5% муравьиной кислоты, у Козлова и Васечкина — для жижки из березовых дров — 8,10%, а из еловых — 13,6%. Приведенные цифры как бы подтверждают найденный ими сравнительно высокий процент муравьиной кислоты в порошках.

С другой стороны, мы можем указать, что у Бергштрема⁽¹⁴⁾ в его руководстве «Углежжение» приводятся значительно более скромные цифры (для порошков из березовых дров — до 3%, а из хвойных — до 6—10%). Эти данные значительно ближе к нашим результатам. Можно отметить еще, что проведенные на Дмитриевском заводе в 1937 г. со-

трудниками ЦНИЛХИ анализы порошков на содержание муравьиной кислоты также дали цифры, согласные с полученными в настоящей работе.

Выводы

1. Метод Либена в применении к чистой муравьиной кислоте дает расхождение с методом Скала в пределах 1—2%. Влияние присутствия пропионовой кислоты очень мало отражается на результатах определения.

2. Метод Либена в применении к порошкам дает резко повышенные результаты. Так, при исследовании различных порошков по методу Либена были получены значения, превышающие результаты по методу Скала в среднем: для черных порошков — 6,7 раза, для серых — в 4 раза и для газогенераторных — в 3,5 раза.

3. Относительно небольшое количество

исследованных образцов порошка не дает сейчас возможности вывести надежные поправочные коэффициенты для перехода от данных, полученных по методу Либена, к данным по методу Скала. Поэтому исследование в данном направлении должно быть продолжено.

Литература

- Scala, G. (20), 394, (1890).
- Germuth, C. 1928, I, № 16, 1934.
- Leus, L. anal. (38), 677, (1900).
- С. Сухановский и Е. Рогинская, ЛХП, № 8, стр. 17, 1935.

- Weihe and Jacobs, Ind. Eng. chem. Anal. Ed. (8), № 1, 44—47 (1936).
- Hanak, Zt. für Untersuchung. der Lebensmittel (60), 403—407 (1930).
- Riesser, Bioch. (142), 280 (1924).
- Бенбери, Сухая перегонка дерева, стр. 292.
- Auerbach und Plüdderman, Arb. Ges. A. (30), 178—194 (1909).
- Wegener, Z. anal. (42), 427 (1903).
- Lieben, Monatshefte für chemie (14), 746, (1893), (16), 219, (1895).
- С. Сухановский и Е. Рогинская, ЛХП, № 12, стр. 17, 1935.
- То же, ЛХП, № 4, стр. 7, 1936.
- Х. Бергштрем, Э. Весслен, Углежжение, стр. 275.

Выделение муравьиной кислоты из смесей ее с уксусной кислотой*

П. Д. БОРИСОВ и И. Ф. ЧИСТОВ
(ЦНИЛХИ)

Одним из способов получения уксусной кислоты на заводах Главлеса является разложение черного древесно-уксусного порошка серной кислотой.

Черный древесный порошок до 1936 г. поступал на перерабатывающие заводы преимущественно от кустарных заводов промкооперации, работающих на древесине лиственных пород. С 1935 г. дополнительно начали применять порошок с газогенераторных установок. По качеству этот порошок значительно отличается от кустарного. В его состав входит значительное количество муравьиной кислоты и разного рода окисляющихся перманганатом примесей. В соответствии с этим и уксусная кислота-сырец, выделенная из газогенераторного порошка, содержит эти примеси в значительно большем количестве, чем кислота из кустарного порошка.

При разложении древесного порошка серной кислотой хотя и происходит значительное разрушение муравьиной кислоты⁽¹⁾, все же ее содержание в газогене-

раторной кислоте достигает 10% от общего содержания органических кислот. Такое значительное количество муравьиной кислоты в сырой уксусной кислоте имеет большое значение при оценке газогенераторной порошковой кислоты как исходного сырья для выработки муравьиной кислоты в том или ином виде.

Однако применяемые в настоящее время в промышленности методы обработки продуктов и способы очистки кислоты еще не дают возможности выделить ее в виде самостоятельного продукта.

Содержащаяся в уксусной кислоте-сырце муравьиная кислота вместе с другими окисляющимися перманганатом примесей сильно мешает использовать этот сырец для выработки высших сортов уксусной кислоты.

Получение высших сортов уксусной кислоты из такого сырья вызывает в основном необходимость затрачивать большое количество дорогостоящих окислителей и большие потери кислоты, связанные с ее очисткой. Поэтому уксусная кислота, полученная из газогенераторного порошка, применяется только как технический продукт; и в этом случае она имеет весьма существенные недостатки.

К таким недостаткам можно отнести

* В работе принимала участие лаборант А. А. Логинская. В 1937 г. впервые технологом Дмитриевского завода А. А. Шутовым был выдвинут вопрос о разработке какого-либо способа выделения муравьиной кислоты.

повышенную кислотность ацетатных растворителей, для производства которых расходуется главным образом техническая уксусная кислота. В этом производстве за счет имеющейся в уксусной кислоте муравьиной кислоты получаются эфиры со значительным содержанием формиата. При хранении, особенно когда эфир влажный, формиат легко омыляется и повышает кислотность продукта. Кислый же продукт вызывает ряд производственных неудобств почти у всех его потребителей. При ректификации уксусной кислоты-сырца, содержащего повышенное количество муравьиной кислоты, слабая уксусная кислота получается также со значительным содержанием муравьиной кислоты. Уксуснокислый натрий, получаемый из этой кислоты, неизбежно содержит формиат натрия, присутствие которого в уксусно-натриевой соли, даже в небольших количествах, уже препятствует применению его в тонкой химической промышленности.

Короче говоря, муравьиная кислота в процессе переработки уксусно-кальциевого порошка на уксусную кислоту и ее производные (эфиры, уксуснокислый натрий и т. д.) является вредной примесью и до последнего времени или разрушается всякого рода химикалиями (серная кислота, окислители и т. д.) или отходит в разные фракции получаемых продуктов. С другой стороны, в муравьиной кислоте ощущается недостаток, поэтому выделенная из лесохимической уксусной кислоты муравьиная кислота, безусловно, нашла бы широкое применение в промышленности.

Все это заставляет заняться изысканием и разработкой практически применимых в промышленности методов выделения муравьиной кислоты из смесей ее с уксусной кислотой.

В литературе по этому вопросу имеются некоторые указания. Так, Хагер (2) для отделения уксусной кислоты от муравьиной воспользовался свойством летучести уксусно-аммониевой соли. Для этого соли муравьиной и уксусной кислоты перемешивают с эквивалентным количеством сульфата аммония, содержащего небольшое количество свободного аммиака, и нагревают на водяной бане. При этом уксусно-аммониевая соль пол-

ностью перегоняется, а муравьино-аммониевая соль остается в реторте.

Герман (3) утверждает, что муравьиная кислота количественно вытесняет уксусную из ее солей и последняя может быть отделена отгонкой.

Акселер (4) проверил на многих опытах правило Либена, согласно которому при частичной нейтрализации в первую очередь связываются кислоты с более низким молекулярным весом.

Пикос (5) также предлагает удалять муравьиную кислоту из уксусной как более сильную частичной нейтрализацией и рекомендует соединять этот способ со способом окисления перманганатом калия.

В противоречии с приводимыми работами по выделению муравьиной кислоты из уксусной кислоты частичной нейтрализацией стоит работа Лекера (6), в которой указывается, что уксусная кислота, взятая в большем избытке, вытесняет муравьиную кислоту из ее солей.

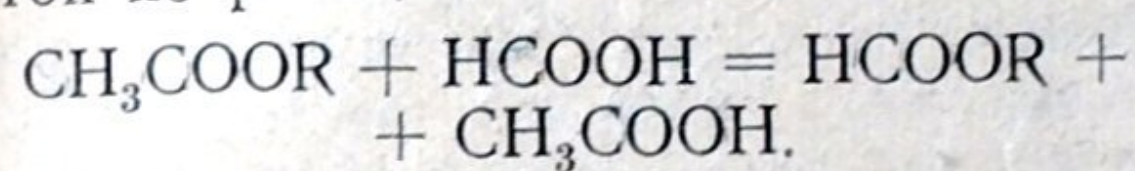
С. И. Сухановский, В. Д. Угрюмов и Б. Н. Соколов (7, 8, 9) на основании своих работ подали заявки на изобретения. В этих заявках они указывают, что способ частичной нейтрализации смеси кислот не может дать желаемого результата вследствие наступающего равновесия между свободными и связанными кислотами при значительно большей концентрации свободных водородных ионов. Они применяют поэтому другой способ — пропускают пары смеси кислот через абсорберы с раствором уксусно-натриевой или уксусно-кальциевой соли.

Все эти способы, основанные на разной константе диссоциации муравьиной и уксусной кислот (константа диссоциации НСООН при $18^\circ = 2,05 \cdot 10^{-4}$, а $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,86 \cdot 10^{-5}$), в большинстве случаев или совершенно не обеспечивают возможности выделения муравьиной кислоты или обходятся промышленно слишком дорого (приходится перегонять всю уксусную кислоту, хотя это совершенно не требуется; эта кислота разбавляется за счет реакционной воды, получающейся по реакции между основаниями и кислотой; для полной отгонки кислоты нужна повышенная конечная температура).

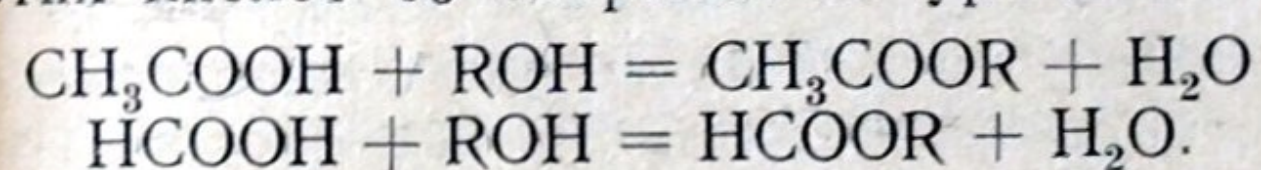
Мы выбрали несколько иной способ,

более простой, дешевый, не требующий дорогого и сложного оборудования и вполне обеспечивающий возможность выделения муравьиной кислоты из смесей ее с уксусной кислотой¹. Этот способ основан на разной скорости этерификации муравьиной и уксусной кислот. Процесс этерификации муравьиной кислоты протекает, как указывают Кайлан с со-трудниками (10, 11), в 2000—16 000 раз быстрее, чем с уксусной кислотой.

Используя эти свойства указанных кислот, можно достаточно легко и быстро перевести всю муравьиную кислоту в какой-либо легкокипящий эфир (метил-или этилформиат) и отогнать его от уксусной кислоты. При этом допускалась возможность выделения муравьиной кислоты путем обменной реакции между каким-либо уже готовым сложным эфиром уксусной кислоты и муравьиной кислотой по реакции:



В этом случае удалось бы избежать разбавления очищенной уксусной кислоты за счет реакционной воды, которая образуется в процессе этерификации этих кислот со спиртами по уравнениям:



В нашу задачу входила проверка способа очистки уксусной кислоты от муравьиной как путем проведения процесса этерификации с последующей отгонкой образовавшегося эфира, так и путем обменной реакции между готовым уже сложным эфиром уксусной кислоты и муравьиной кислотой с последующей отгонкой растворителя.

Методика работы

В колбу, снабженную насадочной колонной и холодильником (рис. 1), загружалось предварительно взвешенное количество исходной уксусной кислоты, некоторое количество катализатора, каким являлась концентрированная серная кислота, и рассчитанное количество того или иного спирта или ацетатного сложного растворителя. Смесь нагревалась при помощи газовой горелки и произво-

дилась отгонка растворителя до тех пор, пока термометр, установленный вверху колонны, не начинал показывать 100° .

Собранный в приемнике растворитель и оставшаяся в колбе уксусная кислота взвешивались и анализировались.

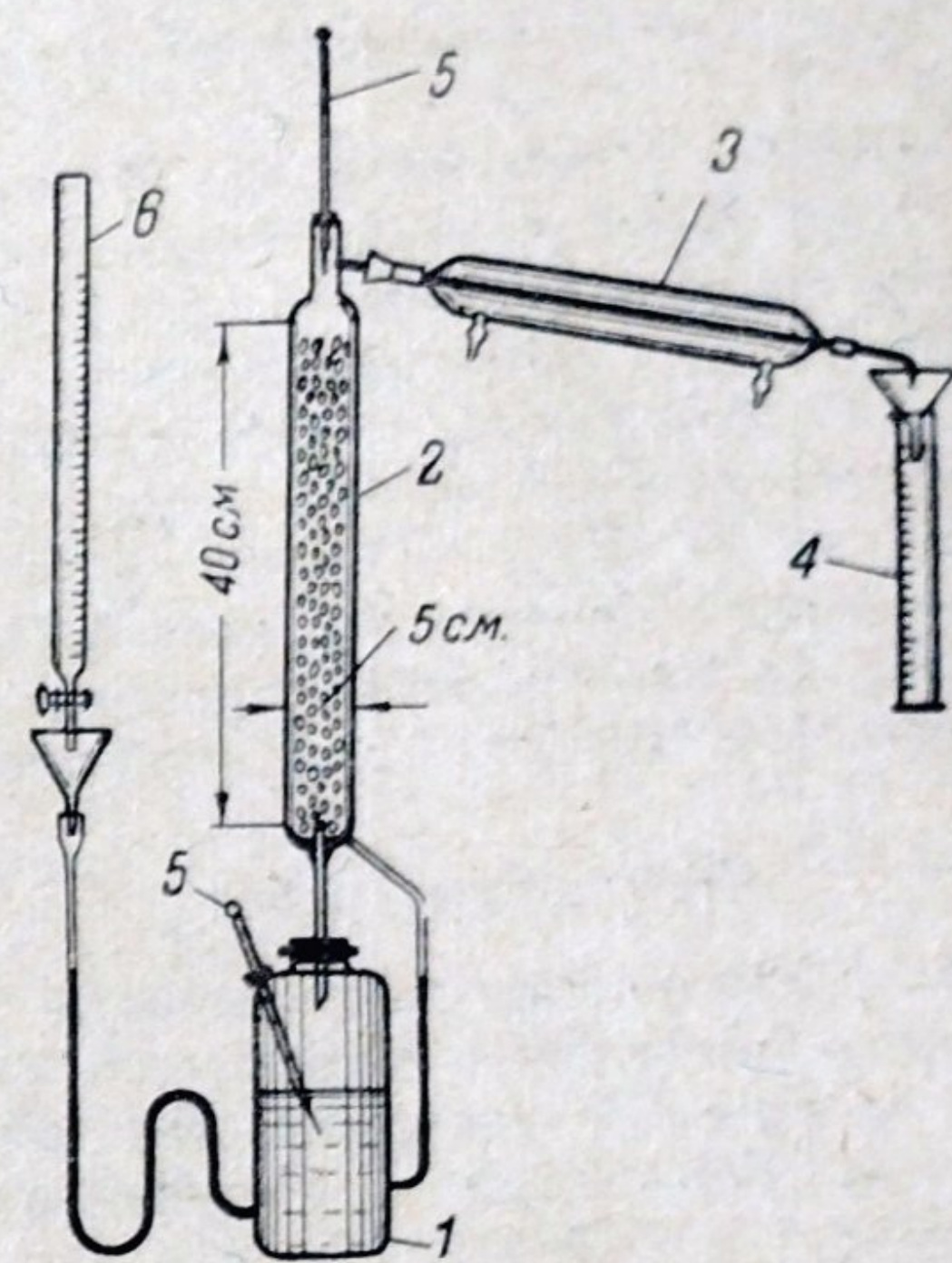


Рис. 1.

1—колба; 2—колонна; 3—холодильник; 4—приемник; 5—термометр; 6—бюретка для непрерывной подачи

Для определения муравьиной кислоты был использован широко применяемый для этих целей способ Скала (12); если муравьиная кислота определялась в растворителе, последний предварительно нацело омылялся едкой щелочью.

Общая кислотность смеси находилась прямым титрованием щелочью небольшой навески кислоты. В результаты анализа вносилась поправка на содержание серной кислоты (катализатора).

Содержание эфиров в растворителе определялось по обычному методу омыления.

Характеристика исходных продуктов

Исходным сырьем для работы бралась уксусная кислота разной концентрации и с разным содержанием муравьиной кислоты (от 1,5 до 7,2%). Часть опытов была проведена на кислоте, полученной из газогенераторного древесного порошка, а часть — на искусственно приготовленных смесях из 80%-ной пищевой

от 16 мая 1939 г. Наркомлес.

уксусной кислоты и 85%-ной технической муравьиной кислоты.

В большинстве опытов пользовались водными растворами уксусной кислоты с общей кислотностью 55—58%, т. е. близкой к кислотности сырца, полученного из древесного порошка разложением его серной кислотой в аппаратах Линде.

В способе, основанном на этерификации, были использованы простые одноатомные спирты с концентрацией не ниже 98%, а при обменной реакции этилацетат, свободный от этилформиата.

В качестве катализатора, если он применялся в опытах, служила химически чистая серная кислота уд. веса 1,84. Количество ее учитывалось в процентах по отношению к 100%-ной уксусной кислоте.

Результаты работ

Для установления возможности практического выделения муравьиной кислоты из ее смесей с уксусной кислотой был проведен ряд опытов. Результаты их приводятся в таблице.

Первые опыты (1, 2 и 3), проведенные с этиловым спиртом, взятым в однократном молекулярном отношении к муравьиной кислоте, показали возможность извлечения последней этим способом в количестве только 37,5—44,6% от ее содержания в исходной кислоте.

Исходная уксусная кислота для этих

опытов содержала муравьиной кислоты (см. таблицу) от 4,78 до 7,20%.

Чтобы получить необходимое для нас смещение равновесного состояния в системе и обеспечить более полное превращение муравьиной кислоты в этилформиат, в следующих опытах (8 и 9) количество этилового спирта было увеличено до 2,5, а затем до 3,5 молекулы на 1 молекулу муравьиной кислоты.

Кроме того, сам процесс этерификации был удлинен до 2 час. при кипячении смеси с обратным холодильником, после чего производилась отгонка растворителя.

В результате удалось извлечь 72,4—71,5% муравьиной кислоты из смеси, а содержание ее в исследуемых образцах снизить соответственно с 7,1—5,2 до 1,96—1,5%.

Эти два опыта, в отличие от первых, были проведены без добавления катализатора.

Возможность удаления муравьиной почти на две трети от ее содержания в исходной уксусной кислоте в отсутствии катализатора достаточно убедительно показывает, что для этерификации муравьиной кислоты и полноты ее извлечения участие катализатора в процессе имеет меньшее значение, чем правильно выбранное соотношение спирта к муравьиной кислоте². Таким образом,

² В дальнейшем везде имеются в виду молярные соотношения.

Выделение муравьиной кислоты из смесей ее с уксусной кислотой

№ опытов	Исходная смесь				Взято реагента			Получено эфира			Остаток смеси			
	г	Содержание CH_3COOH в %	Содержание HCOOH в %	Добавлено H_2SO_4 в %	наименование	в г	кратность	в г	Содержание в %		г	Общая кислотность в %	Содержание HCOOH в %	Извлечение HCOOH в % от исх.
									эфира	HCOOH				
1	326	54,5	4,78	0,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	1	36	—	18,6	314	47,1	2,85	40,4
2	180	54,5	4,78	0,5	"	13	1	21	—	17,8	170	48,0	2,65	44,6
4	302	57,6	7,20	0,5	"	28	1	45/4*	94,5	20,0	282	49,7	4,50	37,5
8	715	57,5	7,10	—	"	122	2,5	218	—	17,5	617	49,5	1,96	72,4
9	747	62,1	5,20	—	"	138	3,5	—	—	—	—	49,0	1,50	71,5
14	202	57,5	7,10	5,0	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	125	5,0	125	—	—	200	56,0	1,54	78,3
15	172	62,7	6,78	5,0	"	110	5,0	110	—	—	170	61,4	1,13	84,3
16	300	57,6	7,20	3,0	"	215	5,0	205/13*	93,0	8,6	295	59,0	1,38	80,9
17	300	57,3	1,50	5,0	"	67	7,5	69/4*	92,0	2,4	293	58,0	0,91	39,3
18	307	80,0	2,40	5,0	"	56	4,0	56,0	96,0	7,3	305	79,8	1,04	56,7

* Цифры в знаменателе указывают в виде азеотропа количество воды, отогнанной с эфиром.

можно предположить, что, используя этот способ при соответственно выбранных условиях, удастся освободить уксусную кислоту от муравьиной без разрушения последней.

Аналогичные опыты, проведенные без катализатора с другими спиртами — метиловым и бутиловым, также показали возможность выделения муравьиной кислоты в виде соответствующего формиата. Приходится, однако, отметить, что бутиловый спирт является для этих целей менее реакционно-способным, чем метиловый и этиловый. Пониженная реакционная способность бутилового спирта лишает возможности использовать в этом процессе высокие азеотропные свойства бутилацетата и формиата для укрепления исходной уксусной кислоты.

Использование азеотропных свойств растворителя было бы желательно и потому, что реакционная вода, образующаяся при этерификации, значительно снижает концентрацию исходной уксусной кислоты и таким образом может сильно затруднить применение этого способа в промышленности. Это снижение находится в прямой зависимости от взятого соотношения спирта и муравьиной кислоты и составляет, как показали опыты, 7—10% при концентрации исходной кислоты в 54,5—62,1%.

Во избежание образования реакционной воды в этом процессе все последующие опыты были проведены не со спиртом, как это делалось вначале, а с готовым этилацетатом. Этилацетат брался в 5—7,5-кратном отношении к муравьиной кислоте, и это количество могло быть еще увеличено без ущерба для дела.

Первые три опыта (14, 15 и 16) были проведены с образцами, близкими по содержанию в них уксусной и муравьиной кислот к кислоте-сырцу, полученному из газогенераторного порошка, а последующие два (17 и 18) — с близкими к сырцу из кустарного порошка.

Все опыты проведены с катализатором, взятым в количестве 5% от веса 100%-ной уксусной кислоты.

Путем применения обменной реакции между этилацетатом и муравьиной кислотой последняя была извлечена на

78,3—84,3%, а ее содержание в исходном продукте снижено с 6,78—7,2 до 1,13—1,54% (опыты 14, 15 и 16).

Дальнейшее снижение содержания ее при этих условиях связано с затруднениями, и получить меньше 1% нам не удалось даже в том случае, когда соотношение растворителя к муравьиной кис-

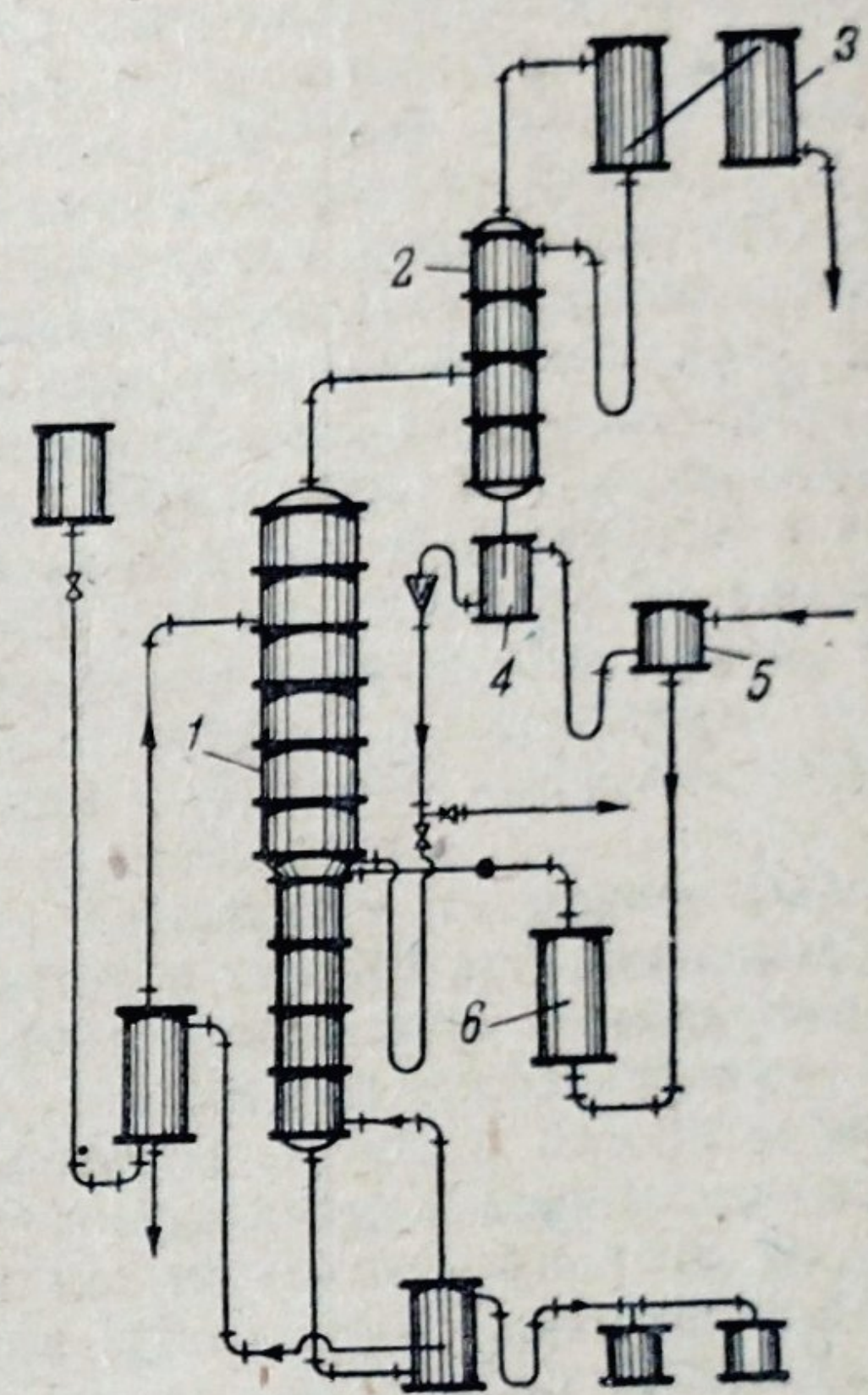


Рис. 2. Непрерывно-действующая установка для выделения муравьиной кислоты из уксусной

лоте было увеличено выше 7,5-кратного, а концентрация исходной уксусной кислоты поднята до 80% (опыты 17 и 18). В этих опытах (17 и 18), проведенных на уксусной кислоте с содержанием муравьиной кислоты 1,5—2,4%, содержание муравьиной кислоты было снижено до 0,91—1,04%, что соответствовало извлечению только на 39,3—56,7% (в последнем случае пользовались более концентрированной 80% уксусной кислотой).

Возможно, что дальнейшее снижение содержания муравьиной кислоты осуществимо только при значительном увеличении количества взятого растворителя. Практически это легче всего может быть осуществлено в приборе непрерывного действия, в котором навстречу подогретой смеси очищаемой уксусной и серной

кислот поступают пары растворителя, находящегося в круговороте замкнутого технологического цикла (рис. 2, стр. 11).

В этом приборе обменная реакция между ацетатным растворителем (метилэтилацетатом) и муравьиной кислотой должна протекать в основной колонне (1), работающей по принципу противотока реагирующих веществ. Сверху 1-й колонны пары избыточного ацетата и образовавшегося формиата направляются в середину ректификационной колонны (2), снабженной снизу самостоятельным нагревательным змеевиком. Сверху этой колонны непрерывно отводится формиат через холодильник (3), а снизу — ацетат, который снова возвращается в первую колонку, пройдя предварительно водоотделитель (4). Свежий ацетат взамен отогнанного формиата добавляется периодически, по мере надобности, через напорный бачок (5) и подогреватель (6).

Освобожденная от муравьиной кислоты уксусная кислота стекает вниз колонны и непрерывно отводится в сборники.

При практическом разрешении этого вопроса основное значение будут иметь затраты, связанные с расходом растворителя на этот процесс. Имеются некоторые предположения, что потери растворителя должны быть слишком велики.

Установление потерь и испытание непрерывной установки для этих целей предполагается провести в полувальном масштабе на Михайловском химическом заводе.

Данный способ, предлагаемый для очистки уксусной кислоты от муравьиной, может быть с успехом применен и при производстве сложных эфиров уксусной кислоты, свободных от формиатов. Последние должны рассматриваться или как готовый продукт для технических целей, или как полуфабрикат для получения муравьиной кислоты.

Выводы

1. Опытным путем установлено, что за счет разной скорости этерификации муравьиной и уксусной кислот с предельными одноатомными спиртами удается отделить эти кислоты друг от друга.

2. Этерификация муравьиной кислоты с указанными спиртами, а также обменная реакция между ацетатным растворителем и этой кислотой протекают как и без него. Более полное замещение происходит при предварительном перед отгонкой нагревании реакционной смеси.

3. Полнота извлечения муравьиной кислоты находится в прямой зависимости от отношения количества взятого спирта или ацетатного растворителя к количеству муравьиной кислоты, если содержание последней в смеси не слишком мало. Наилучшее извлечение, равное 84,3%, достигнуто при 5-кратном отношении этилацетата к муравьиной кислоте, содержащейся в исходной смеси в количестве около 7%.

4. При выделении муравьиной кислоты при помощи частичной этерификации образующаяся реакционная вода значительно снижает концентрацию очищенной уксусной кислоты, что может явиться основным препятствием к применению этого способа.

Применение вместо спиртов готовых ацетатных растворителей даст возможность полностью устранить этот недостаток.

5. Предложена схема непрерывно действующего аппарата для выделения муравьиной кислоты из уксусной. Этот аппарат обеспечивает высокое соотношение растворителя к муравьиной кислоте путем использования этого растворителя для обменной реакции в круговороте замкнутого технологического цикла.

Литература

1. С. Сухановский, Б. Соколов, З. Тихонова, "Лесохимическая промышленность", № 5, 1938, 2.
2. H. Hager, Ch. Zh. (15), 1873, 397.
3. P. Hermann, Chem. Ztg. (39) 1915, 124.
4. M. Achsler, Monatsch. chem. (14) 1893, 462.
5. P. Pikos, Chem. Ztg. (32), 1908, 906.
6. Lescour, Bull. (23) 1875, 259.
7. Заявка в Наркомлес № 2082 (120) от 25 февраля 1939 г.
8. Заявка в Наркомлес № 2137 (120) от 1 апреля 1939 г.
9. "Лесохимическая промышленность" № 11, стр. 5, 1939 г.
10. A. Railan u. F. Adler, Monatsch. (63), 1933, 155; C. A. 28, 2341.
11. A. Railan u. S. Schwebel, Monatsch. (63), 1933, 52; C. A. 28, 2982.
12. Ганс Майер, Анализ и определение органических соединений. Русское изд., 1937 г., стр. 102. Там же литература.

Древесносмольный антиокислитель*

(Статья 1)

Применение и методы испытания древесносмольного антиокислителя

Доктор хим. наук М. Д. ТИЛИЧЕЕВ
(Ветлужский смолоперегонный завод)

Введение

Древесносмольный антиокислитель является новым продуктом для лесохимической промышленности. В промышленном масштабе он был впервые получен у нас в 1938 г. Нормальное же промышленное производство его началось в 1939 г. Неудивительно поэтому, что широкие круги лесохимиков почти незнакомы с вопросами производства и применения древесносмольного антиокислителя.

Между тем древесносмольный антиокислитель представляет значительный интерес для лесохимической промышленности. Впервые в преискуртанте Главлесама появляется продукт, находящий широкое применение в нефтяной промышленности.

Как подробнее будет показано ниже, экономическое и техническое значение древесносмольного антиокислителя для народного хозяйства нашего Союза исключительно велико.

Древесносмольный антиокислитель — один из основных по ценности продуктов, получаемых при переработке древесной смолы. Наряду с антиокислителем получают легкие масла, технический креозот¹ и пек. Легкие масла и технический креозот служат исходным сырьем для производства автогорючего, растворителей, фенолов и т. д. Таким образом, развитие производства древесносмольного антиокислителя двигает вперед

ред один из наиболее отсталых участков лесохимической промышленности — переработку древесной смолы.

Все сказанное говорит о необходимости дальнейшего развития производства древесносмольного антиокислителя в соответствии с потребностями нефтяной промышленности Союза.

В публикуемой серии статей по древесносмольному антиокислителю будут изложены основные вопросы производства и применения антиокислителя на основе опыта Ветлужского смолоперегонного завода, работ научно-исследовательской группы завода и имеющихся литературных данных.

Правильное понимание вопросов применения антиокислителя невозможно без предварительного ознакомления с качеством крекинг-бензинов.

Свойства крекинг-бензинов

Примерно до 1930 г. нефтеперерабатывающая промышленность Союза выпускала в качестве горючего для автомобилей почти исключительно бензин прямой гонки, т. е. бензин, получаемый путем отгонки от нефти фракций до 200°.

Однако в связи с широким развитием автотранспорта бензин прямой гонки уже не мог удовлетворять возросший спрос на горючее. Поэтому примерно с 1930 г. начинает быстро развиваться промышленность крекинга, т. е. получение бензина путем термического разложения тяжелых нефтяных масел и остатков при температуре около 500° Ц и давлении около 30—40 ат. В настоящее время около двух третей всего выпускаемого у нас бензина получается путем крекинга.

В результате крекинга тяжелых нефтяных масел или остатков получается так называемый крекинг-бензин, резко отличающийся по свойствам от бензина прямой гонки. Крекинг-бензин содержит до 40% малоустойчивых непредельных углеводородов, совершенно не содержащихся в бензинах прямой гонки. Непредельные углеводороды в бензинах прямой гонки.

* Вместо термина "антиокислитель" применяются термины также "ингибитор" и "стабилизатор". В нефтяной и лесохимической отраслях промышленности наиболее широко распространен мало удачный термин "ингибитор". Недавно комиссия технической терминологии Академии наук СССР предложила применять для указанного понятия термин "антиокислитель" (1). Этот термин значительно более удачный, и предложение комиссии технической терминологии Академии наук СССР следует всячески поддержать.

¹ В соответствии с преискуртантом Главлесама (2) под техническим креозотом мы имеем в виду сырую фракцию креозотовых масел (примерно 190—240°) древесной смолы, удовлетворяющую существующим техническим условиям.

дельные углеводороды придают крекинг-бензинам характерные особенности.

В отличие от бензинов прямой гонки крекинг-бензины отличаются малой стабильностью и образуют при хранении так называемые «фактические смолы». Последние делают бензин непригодным к употреблению, так как вызывают усиленное нагарообразование в цилиндрах моторов.

По существующим техническим условиям 100 мл крекинг-бензина должны содержать на месте производства не более 5 мг фактических смол и на товарных базах — не более 10 мг. В соответствии с существующей стандартной методикой⁽³⁾ количество фактических смол определяется путем испарения 25 мл бензина в стеклянной чашке на водяной бане в токе воздуха, высушивания неспарившегося остатка до постоянного веса при температуре $110 \pm 2^\circ$ и взвешивания окончательного остатка.

Для полной характеристики качества крекинг-бензина недостаточно знать содержание в нем фактических смол в данный момент, так как при дальнейшем хранении крекинг-бензина количество смол может быстро возрасти. Поэтому, кроме определения содержания фактических смол в крекинг-бензине, необходимо также знать стабильность его при хранении. Для этой цели применяют метод искусственного старения или, правильнее, ускоренного окисления крекинг-бензина. Метод заключается в следующем⁽⁴⁾: 100 мл испытуемого крекинг-бензина помещают в стеклянном стаканчике в бомбу из нержавеющей стали. С помощью чистого кислорода в бомбе создают давление в 7 ат, после чего бомбу герметически закрывают и помещают в кипящую водяную баню. По мере разогревания бомбы давление в ней несколько повышается, после чего в течение некоторого времени остается постоянным и затем снова начинает падать. Время² от погружения бомбы в кипящую водяную баню до момента падения давления называется индукционным периодом и характеризует стабильность крекинг-бензина при хранении. Чем выше индукционный

² За вычетом поправки на предварительный разогрев бомбы.

период крекинг-бензина, тем больший промежуток времени можно хранить бензин без заметного образования фактических смол.

Индукционный период крекинг-бензина, удовлетворяющего техническим условиям, должен составлять не менее 240 минут. В подавляющем большинстве случаев сырой крекинг-бензин имеет значительно меньший индукционный период. Для повышения химической стабильности крекинг-бензина и доведения его индукционного периода до величины, требуемой техническими условиями, применяют химическую очистку крекинг-бензина или стабилизацию его с помощью антиокислителей.

Химическая очистка крекинг-бензинов

Из различных методов очистки крекинг-бензинов у нас наиболее распространены два метода: сернокислотный и очистка отбеливающими глинами в паровой фазе. Сернокислотный метод очистки крекинг-бензинов заключается в следующем. Бензин обрабатывается небольшим количеством (0,5—1%) концентрированной серной кислоты, промывается водой и раствором щелочи, после чего подвергается вторичной перегонке. При очистке крекинг-бензина серной кислотой потери его составляют около 5%. Крекинг-бензин, очищенный серной кислотой, обладает обычно достаточно высокой стабильностью.

Другой метод очистки крекинг-бензинов заключается в том, что пары бензина пропускаются через отбеливающую глину. Наименее стойкие соединения полимеризуются и стекают вниз в виде полимерного остатка, а пары очищенного бензина выходят через верх колонны с глиной и конденсируются в виде готового товарного продукта.

Стабилизация крекинг-бензинов с помощью антиокислителей³

Наиболее простой и дешевый способ химической стабилизации крекинг-бензинов, т. е. повышения их стабильности при хранении, заключается в добавке к бензину крекинга небольшого количества

³ Применение древесносмольного антиокислителя в нефтяной промышленности нашего Союза основано на работах Вольфа и Васильевой⁽⁴⁾.

какого-нибудь антиокислителя. У нас применяются в промышленном масштабе два антиокислителя: альфа-нафтол и фракция 240—300° древесной смолы.

Добавка к сырому крекинг-бензину не большого количества антиокислителя резко повышает индукционный период бензина и соответственно увеличивает срок возможного его хранения без порчи. Для получения особо стойкого крекинг-бензина применяют иногда оба метода химической стабилизации крекинг-бензина — крекинг-бензин подвергают сернокислотной очистке (или глинами), после чего прибавляют антиокислитель. В этом случае получают крекинг-бензин, способный выдерживать хранение в течение года и даже большего срока.

Задерживающее действие антиокислителей на реакцию образования смол в крекинг-бензинах является частным случаем отрицательного гомогенного катализа, цепная теория которого была разработана Христиансеном⁽⁵⁾. Согласно теории Христиансена, механизм действия антиокислителей заключается в том, что последние реагируют с активными центрами реакционной цепи, обрывая цепь и уменьшая таким образом скорость реакции. Теория Христиансена дает возможность теоретически подойти к важному вопросу выбора антиокислителя. Очень трудно окисляющиеся вещества почти не будут обрывать реакционные цепи и будут поэтому плохими антиокислителями. Наоборот, если какое-либо вещество слишком легко окисляется свободным кислородом, оно будет слишком быстро расходоваться и не только не задержит процесса окисления, но иногда даже ускорит его. Поэтому наиболее эффективными антиокислителями должны быть вещества, процесс окисления которых идет со средней трудностью⁽⁶⁾.

Эглофф и сотрудники⁽⁷⁾ экспериментально подтвердили эту точку зрения, показав, что для наиболее эффективных антиокислителей окислительно-восстановительный потенциал лежит в пределах от 0,609 до 0,797V. Вне указанных пределов окислительно-восстановительного потенциала стабилизирующий эффект вещества быстро падает. Таким образом, высокую восстановительную спо-

собность какого-либо вещества нельзя отождествлять с высокими стабилизирующими свойствами.

В применении к бензинам крекинга механизм самоокисления и действия антиокислителей подробно изучался Михайловой и Нейманом⁽⁸⁾, которые пришли к следующим выводам. Реакция самоокисления крекинг-бензинов имеет цепной характер. При хранении бензина в темноте цепи зарождаются под влиянием кислорода воздуха на поверхности раздела жидкость — газ и распространяются в объеме. Скорость реакции самоокисления крекинг-бензина пропорциональна величине поверхности раздела жидкость — газ и давлению кислорода. Зависимость скорости реакции самоокисления от температуры выражается законом Аррениуса, причем энергия активации реакции самоокисления крекинг-бензинов равна примерно 20 000 кал.

Как было отмечено, механизм действия антиокислителя заключается в обрыве цепей реакции окисления. Обрыв цепей связан с расходом антиокислителя, который при этом окисляется. Расход антиокислителя при окислении бензина подтвержден экспериментально в работе Вольфа и Васильевой⁽⁴⁾.

Большое значение имеет влияние концентрации антиокислителя в крекинг-бензине на индукционный период последнего. Михайлова и Нейман⁽⁸⁾ указывают, что увеличение индукционного периода пропорционально увеличению концентрации антиокислителя. Этот вывод подтвержден экспериментально лишь для альфа-нафтола при концентрации его не более 10 мг на 100 мл бензина. В случае же древесносмольного антиокислителя при концентрации его выше 10 мг на 100 мл бензина активность антиокислителя быстро падает вместе с увеличением его концентрации. Это видно из табл. I (стр. 16), составленной из оснований данных работы Вольфа и Васильевой.

К 100 мл крекинг-бензина последовательно прибавлялись 10, 15, 25 и 50 мл антиокислителя (фракции 260—290° древесной смолы). После прибавления очередной порции антиокислителя определялся индукционный период крекинг-бензина. 1 мг антиокислителя каждой добавленной порции вызывал последова-

Таблица 1

Общее содержание фракции 260—290° древесной смолы в 100 мл бензина в мг	Количество добавленного антиокислителя в мг	Индукционный период бензина в мин.	Увеличение индукционного периода от 1 мг фр. 260—290° на 100 мл бензина в мин.
0	0	25	—
10	10	190	16,5
25	15	275	5,7
50	25	385	4,4
100	50	540	3,1

тельно следующие увеличения индукционного периода; 16,5; 5,7; 4,4 и 3,1 минуты. Таким образом, наибольшей эффективностью обладают первые порции древесносмоляного антиокислителя (до 10 мг на 100 мл бензина). Дальнейшее увеличение концентрации антиокислителя дает уже значительно меньший эффект.

Нефтяная промышленность нашего Союза применяет для стабилизации крекин-бензина 0,065% древесносмоляного антиокислителя (50 мг антиокислителя на 100 мл бензина), или в округленных цифрах около 1 т антиокислителя на 2000 т крекин-бензина. Добавка антиокислителя полностью заменяет собою дорогую сернокислотную очистку, связанную с потерей около 5% бензина. Таким образом, каждая тонна древесносмоляного антиокислителя экономит около $2000 \times 0,05 = 100$ т крекин-бензина и 10—20 т концентрированной серной кислоты. Кроме того, установки для вторичной перегонки крекин-бензина освобождаются и могут быть использованы для перегонки нефти.

Приведенные цифры показывают, какое большое народнохозяйственное значение имеет широкое применение древесносмоляного антиокислителя в нефтяной промышленности нашего Союза.

Основные требования, предъявляемые к древесносмоляному антиокислителю, и методы его испытания

Мы уже говорили, что значение древесносмоляного антиокислителя заключается в увеличении стабильности бензина при хранении, измеряемой индукцион-

ным периодом. При этом антиокислитель не должен заметно ухудшать других свойств крекин-бензина, а именно: запаха, цвета. Отсюда вытекают четыре основных требования, предъявляемых к качеству антиокислителя. Рассмотрим их в отдельности.

Стабилизирующий эффект или эффективность антиокислителя. Для определения эффективности антиокислителя нет еще общепринятой методики. Эталонного антиокислителя еще также не предложено. Поэтому требования к эффективности антиокислителя не могут быть выражены какими-либо определенными цифрами. Можно только сказать, что добавка 0,065% антиокислителя к бензину крекинга должна повышать индукционный период по крайней мере до 240 мин.

ЦИАТИМ определяет эффективность антиокислителя путем сравнения ее с эффективностью фракции 240—300° древесной смолы, условно принятой в качестве эталона⁴. Для этой цели определяется индукционный период чистого крекин-бензина, того же бензина с добавкой 0,065% фракции 260—290° древесной смолы и того же бензина с добавкой 0,065% испытуемого древесносмоляного антиокислителя. По сравнительному увеличению индукционного периода крекин-бензина после добавления эталонного и испытуемого антиокислителей судят об эффективности испытуемого антиокислителя⁴.

Было предложено также выражать эффективность антиокислителя «циклогексеновым числом»⁽⁸⁾. Под этим термином разумеется число минут, на которое увеличивается индукционный период циклогексена после прибавления 0,002% антиокислителя.

Возможно, что последний метод окажется наиболее удобным в качестве стандартного метода определения стабилизирующих свойств антиокислителя. Во всяком случае необходимо возможно скорее разработать какой-либо стандартный метод определения эффективности антиокислителя. Отсутствие подобного ме-

⁴ В качестве временного эталонного антиокислителя применяется также альфа-нафтол (в количестве 0,013%).

тода не дает возможности ввести в технические условия на антиокислитель требование к его стабилизирующим свойствам и в известной мере задерживает дальнейшее развитие производства антиокислителя.

Содержание фактических смол в антиокислителе. В соответствии с существующими техническими условиями крекин-бензин сернокислотной очистки должен содержать не более 5 мг фактических смол на 100 мл бензина, а бензин, стабилизированный антиокислителем, — не более 6 мг.

Таким образом, при добавке антиокислителя допустимо повышение содержания фактических смол в 100 мл бензина не более чем на 1 мг. Отсюда вытекает и требование, которое следует предъявить к антиокислителю в отношении содержания фактических смол. Принятая норма добавки антиокислителя к 100 мл бензина крекинга составляет 50 мг, причем последние должны содержать не более 1 мг фактических смол. Следовательно, древесносмоляный антиокислитель должен содержать не более 2% фактических смол.

Стандартная методика определения фактических смол в антиокислителе в настоящее время отсутствует. Методика, принятая в ЦИАТИМ, заключается в следующем. Для свежеперегнанного крекин-бензина определяют содержание смол по обычной методике до и после прибавления стандартного количества антиокислителя (50 мг на 100 мл бензина). Увеличение количества фактических смол, вызванное добавкой антиокислителя, указывает на содержание смол в 50 мг антиокислителя.

Точность существующего стандартного метода определения фактических смол⁽³⁾ невелика и допускает расхождение между двумя параллельными определениями до 2 мг. Отсюда видно, что описанная методика определения фактических смол в антиокислителе совершенно неудовлетворительна по своей точности.

В наших опытах мы приняли следующую методику определения фактических смол в древесносмоляном антиокислителе. 100 мг последнего растворялись в 10 мл толуола, раствор помещался

в стеклянную полусферическую чашку и выпаривался почти досуха на кипящей водяной бане, после чего высушивался до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре $110 \pm 2^\circ \text{C}$. При этом вес чашки в миллиграммах выражал количество фактических смол в антиокислителе в весовых процентах.

В качестве растворителя мы применяли толуол вместо нефтяного бензина для полной стандартизации растворителя и устранения дополнительной операции подготовки бензина (отгонки до 200°). Кроме того, вместо обычной концентрации антиокислителя (5 мг на 10 мл бензина) мы применяли в 20 раз большую концентрацию: 100 мг антиокислителя на 100 мл толуола.

Навеску антиокислителя мы увеличивали до 100 мг для того, чтобы повысить точность определения фактических смол. Однако увеличение концентрации антиокислителя могло увеличить выход фактических смол. Поэтому для выяснения влияния природы растворителя и концентрации антиокислителя на выход фактических смол мы поставили соответствующие опыты (табл. 2).

Таблица 2

№ опыта	Наименование растворителя	Количество растворителя в мл	Количество антиокислителя в мг	Найденное количество смол в антиокислителе в %		
				I	II	Среднее
1	Толуол . .	10	100	1,6	1,4	1,5
2	Нефтяной бензин (фр. до 200°) .	10	100	1,6	1,4	1,5
3	То же . .	25	100	1,0	—	1,0

Замена нефтяного бензина толуолом не оказала никакого влияния на выход фактических смол. Уменьшение же концентрации антиокислителя в $2\frac{1}{2}$ раза (от 100 до 40 мг в 10 мл толуола) снизило найденное количество фактических смол с 1,5 до 1 мг, т. е. в 1,5 раза. Весьма вероятно, что дальнейшее уменьшение концентрации антиокислителя до нормальной величины (5 мг антиокислителя

ля на 10 мл толуола) еще больше снизилось бы содержание фактических смол.

При выпаривании раствора фактических смол на водяной бане мы не применяли продувания воздухом ввиду отсутствия воздухоудки в заводской лаборатории. Это также могло способствовать повышению найденного количества фактических смол. Надо полагать, что применявшаяся нами методика определения фактических смол в антиокислителе давала в $1\frac{1}{2}$ —2 раза большее содержание смол против истинных величин. Поэтому применительно к этой методике норму содержания фактических смол следует повысить, по крайней мере, до 3%.

В ближайшем будущем необходимо разработать стандартную методику определения фактических смол в древесносмольном антиокислителе и применительно к ней установить норму содержания смол.

Кислотность. По существующим временным техническим условиям на древесносмольный антиокислитель его кислотность не должна превышать 25 мг едкого калия на 1 г антиокислителя. Однако указанную величину нельзя считать строго обоснованной технически, так как органическая кислотность крекинг-бензинов не нормирована. Возможно поэтому, что в будущем норма кислотности будет изменена или даже совершенно не будет значиться в технических условиях на древесносмольный антиокислитель.

Цвет. Добавка антиокислителя к бензину крекинга в количестве 0,065% не должна заметно ухудшать цвета бензина. Этим определяется требование к цвету древесносмольного антиокислителя. Кроме того, определение цвета антиокислителя дает возможность быстро определить нормальный или ненормальный ход перегонки смолы и является, таким образом, одним из методов контроля производства древесносмольного антиокислителя. Так, в случае неудовлетворительной работы колонны в дистиллат могут попадать мелкие брызги смолы. В этом случае цвет погонов резко ухудшится и укажет на необходимость изменения режима работы установки или ремонта колонны.

На Ветлужском смолоперегонном заво-

де цвет антиокислителя определяется путем сравнения с эталонными образцами растворов йода в метиловом спирте концентрацией от 0,1 до 2%, помещенных в запаянные стеклянные пробирки. Для более точного определения цвета можно применять колориметр Дюбоска.

На основании опыта работы Ветлужского завода можно принять, что цвет антиокислителя должен быть не темнее 2-процентного раствора йода в метиловом спирте.

Итак, мы изложили основные требования, которые должны предъявляться к древесносмольному антиокислителю в отношении его основных качеств: стабилизирующих свойств, содержания фактических смол, кислотности и цвета. Что касается удельного веса и фракционного состава, то указанные свойства имеют главным образом вспомогательное значение при контроле производства. Поэтому описание перечисленных констант антиокислителя будет приведено в соответствующих местах последующих статей.

Выводы

1. Древесносмольный антиокислитель применяется для увеличения стабильности крекинг-бензинов при хранении в количестве около 1 т на 2000 т крекинг-бензина (точнее в количестве 0,065%).

2. Стабилизация крекинг-бензина древесносмольным антиокислителем может заменить дорогую сернокислотную очистку. В этом случае 1 т антиокислителя дает экономию 100 т крекинг-бензина и 10—20 т серной кислоты и устраняет надобность в установках для вторичной перегонки крекинг-бензина.

3. Задерживающее действие антиокислителей на реакцию образования смол в крекинг-бензине является частным случаем отрицательного гомогенного катализа.

4. Наиболее эффективными антиокислителями являются вещества, процесс окисления которых протекает со средней трудностью. Высокую восстановительную способность какого-либо вещества нельзя отождествлять с высокими стабилизирующими свойствами.

5. К древесносмольному антиокислителю должны предъявляться требования в

отношении следующих четырех качеств: стабилизирующего эффекта, содержания фактических смол, кислотности и цвета.

6. Добавка 0,065% древесносмольного антиокислителя к бензину крекинга должна повышать индукционный период бензина, по крайней мере, до 240 мин.

7. Древесносмольный антиокислитель должен содержать не более 2—3% фактических смол (в зависимости от применяемой методики определения смол).

8. Кислотность древесносмольного антиокислителя не должна превышать 25 мг едкого калия на 1 г антиокислителя.

Норма кислотности антиокислителя не является твердо установленной и должна быть уточнена.

9. Цвет древесносмольного антиокислителя должен быть не темнее 2-процентного раствора йода в метиловом спирте.

Литература

1. Академия наук Союза ССР. Бюллетень комиссии технической терминологии. Под редакцией акад. С. А. Чаплыгина и Д. С. Лютте. Вы-

пуск 29. Терминология моторного топлива. Издательство Академии наук Союза ССР, стр. 55, 1939.

2. $\frac{ОСТ}{НКТП} = \frac{7872}{2292}$. Нефтяная промышлен-

ность. Определение содержания фактических смол в бензинах и в легких продуктах пиролиза. 1936.

3. Наркомлес СССР. Главлесхим. Отдел сбыта. Прейскурант. Гослестехиздат, стр. 7 и 55, 1938.

4. М. Б. Вольф и О. В. Васильева. Применение древесной смолы и альфа-нафтола для стабилизации крекинг-бензина. «Нефтяное хозяйство», 17, № 9, 69—73, № 10, 54—59, 1936.

5. J. A. Christiansen. Note on negative catalysis. Journ. Phys Chem. 28, № 2, 145—148, 1924.

6. М. Н. Михайлова и Б. Н. Нейман. Исследование механизма самоокисления углеводородов в жидкой фазе. Журнал общ. хим., 6, № 6, 821—838, 1936.

7. C. D. Lowry, Jr. G. Egloff, J. C. Morrell and C. G. Dryer. Inhibitors in cracked-gasoline. II. Correlation of inhibiting action and oxidation-reduction Potential. Ind. Eng. Chem. 25, № 7, 804—808, 1933.

8. C. G. Dryer, C. D. Lowry, Jr. G. Egloff, J. C. Morrell. A pure hydrocarbon standard for evaluating inhibitors. Ind. Eng. Chem. 27, № 3, 315—317, 1935.

Расчет ретортного холодильника

А. К. СЛАВЯНСКИЙ

Имеющиеся в литературе данные по методу расчета ретортных холодильников¹ в настоящее время являются недостаточными и требующими уточнения.

Поэтому мы считаем целесообразным сообщить в настоящей статье пересмотренный и измененный метод расчета².

Расчет работы ретортного холодильника для периодически действующей реторты производится на такой период, когда в холодильнике отдается максимальное количество тепла и отходящая вода имеет наиболее высокую температуру. В процессе гонки периодически действующей реторты изменяются как температура поступающей перегретой парогазовой смеси, так и температура насы-

щения этой смеси. Последняя, считая ее по воде, изменяется в пределах от 99° в начале гонки до 90—83° в конце гонки. Значительное понижение точки росы в конце гонки происходит из-за большого количества неконденсируемых газов. Большая примесь газов сильно снижает коэффициенты теплопередачи, что приводит к увеличению необходимой поверхности охлаждения. С другой стороны, в конце гонки температура отходящей охлаждающей воды понижается, так как количество тепла, отнимаемого холодильником, в конце гонки уменьшается, а приток воды обычно остается постоянным. Разность температур между охлаждающей водой и охлаждаемой смесью увеличивается, что дает в расчете меньшую поверхность охлаждения, чем в средние часы экзотермической реакции, когда требуемая поверхность является наибольшей.

¹ А. К. Славянский, Аппаратура сухой перегонки дерева, ГЛТИ, 1936.

² А. К. Славянский, К расчету процесса охлаждения перегретых паров, журнал "Лесохимическая промышленность", № 12, 1939.

Число расчетных периодов

При расчете холодильника общая поверхность охлаждения определяется по сумме поверхностей трех периодов, так как в каждом периоде будут различные условия теплоотдачи. Первый период расчета ведется, начиная от температуры,

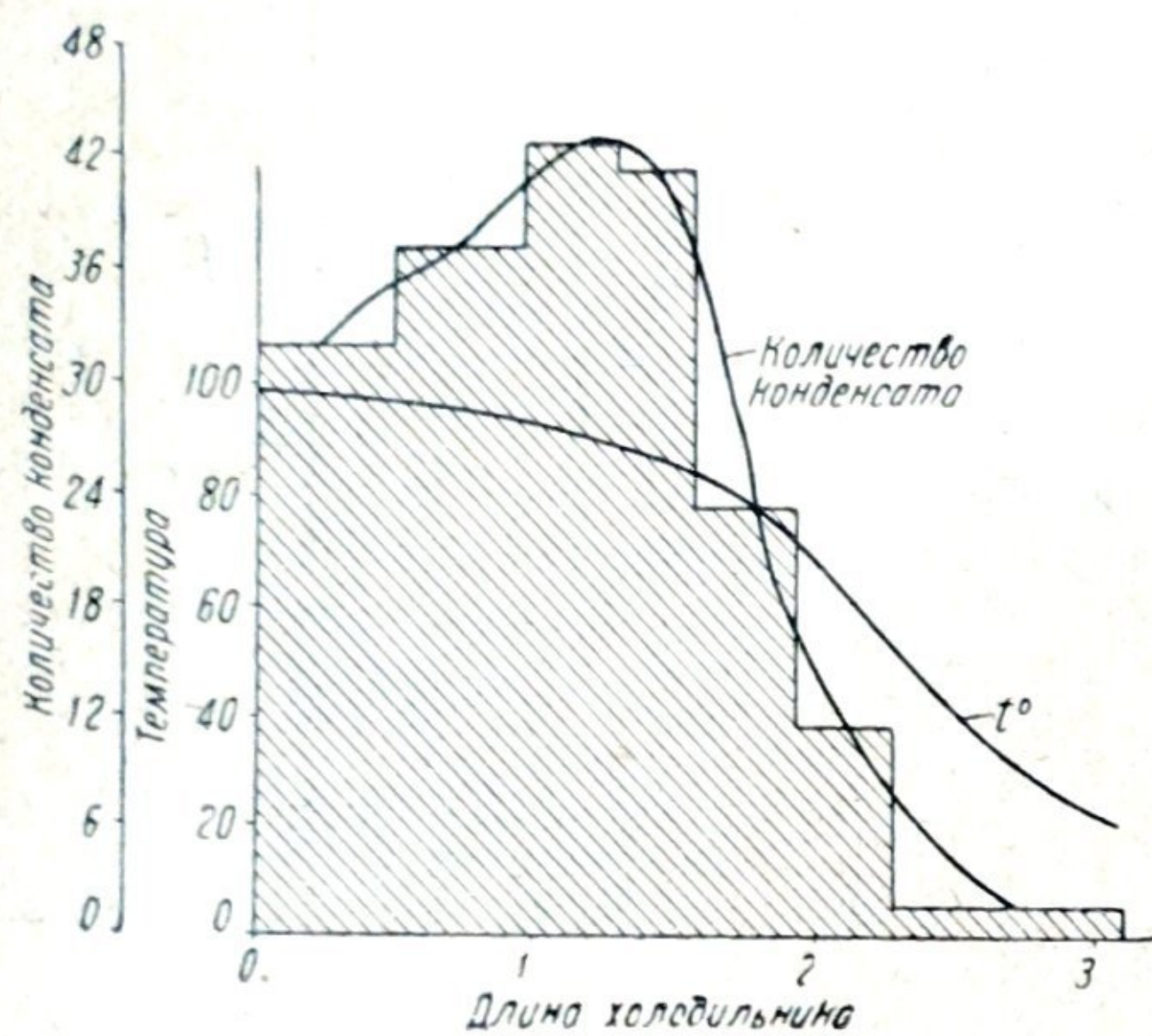


Рис. 1

с которой перегретая смесь входит в холодильник, и заканчивается при температуре насыщения смеси (точки росы).

Во втором периоде происходит конденсация пара с параллельным охлаждением конденсата и неконденсируемых газов. На рис. 1 представлен график конденсации водяного пара в смеси с воздухом по длине холодильника при составе, соответствующем составу смеси, охлаждаемой в холодильниках за период экзотермической реакции в ретортах. Как видно из графика, основная масса конденсата образуется при снижении температуры до 70°, поэтому период конденсации целесообразно разделить еще на два периода: второй — от точки росы до 70° и третий — от 70° до конца охлаждения.

Для определения поверхности охлаждения холодильника в каждом из периодов его работы требуется знать следующие величины: количество отнимаемого тепла, коэффициент теплопередачи и средние разности температур теплообменивающихся сред.

Разберем каждую из этих величин.

Тепловой расчет

Расчет количества тепла, отдаваемого в холодильнике, ведется по известной формуле теплосодержания паровоздушной смеси, которую в расчете на 1 кг газа для наших условий можно выразить следующим образом:

$$I = C_r t + C_n x t + r_n x,$$

где:

C_r и C_n — средние теплоемкости газа и пара,
 x — паросодержание газа в кг/кг сухого газа,
 t — температура смеси,
 r_n — средняя скрытая теплота испарения, взятая при 0°.

Последние константы для парогазовой смеси определяются как средние по составу рассматриваемого периода. Так, например, для периода экзотермической реакции при составе газов: CO_2 — 52%; C_2H_4 — 3,4%; CO — 29,3%; CH_4 — 15,3%; и при составе жидкости: воды — 82,4%; спирта — 2,47%; кислот — 8,44%; смол — 6,61% получены следующие константы:

r_n — 511 кал/кг, C_r — 0,3; C_n — 0,46; значение x вычисляется по формуле:

$$x = \frac{R_r}{R_n} \cdot \frac{P_n}{P - P_n},$$

где:

P_n — парциальное давление паров воды при данной температуре,
 P — общее давление смеси,
 R_r и R_n — соответственно средние газовые постоянные газа и пара.

Для периода экзотермической реакции для смеси указанного состава отношение средних газовых постоянных дает:

$$\frac{R_r}{R_n} = \frac{28}{41,25} = 0,678.$$

Количество тепла, отданное в холодильнике, вычисляется по разности теплосодержаний взятого интервала температур. При этом из тепла, получаемого для второго и третьего периодов, необходимо вычитать теплоту конденсата, образующегося в течение этих периодов, так как приведенная выше формула теп-

лосодержания смеси не учитывает этого тепла.

При этом также компенсируется несколько преувеличенная отдача скрытой теплоты в холодильнике, принимаемая при 0°, в то время как в действительности конденсация происходит при температурах 96—20°.

Теплота конденсата вычисляется по следующей формуле:

$$q = G(x_1 - x_2) C_n t_n,$$

где:

G — количество сухого газа в кг,
 x_1 — паросодержание при высшей температуре периода,
 x_2 — паросодержание при низшей температуре периода,
 C_n — теплоемкость конденсата,
 t_n — температура конденсата при вытекании из холодильника.

Таким образом, формулы для расчета количества тепла, отнимаемого холодильником, можно представить в следующем виде:

1-й период:

$$Q_n = G(I_n - I_p),$$

2-й период:

$$Q'_n = G[(I_p - I_{np}) - C_n t_n (x_p - x_{np})],$$

3-й период:

$$Q''_n = G[(I_{np} - I_k) - C_n t_n (x_{np} - x_k)],$$

где:

G — количество сухого газа в кг/час,
 I_n — теплосодержание парогазовой смеси в кал/кг сухого газа при начальной температуре смеси у входа в холодильник,
 I_p — то же, при точке росы (температуре насыщения),
 I_{np} — то же, при промежуточной температуре между вторым и третьим периодом,
 I_k — то же, при конечной температуре холодильника,
 C_n и t_n — теплоемкость и температура конденсата при вытекании его из холодильника и
 x_p, x_{np} и x_k — паросодержание смеси при тех же температурах, при которых определялись I_p, I_{np} и I_k .

Расчетные разности температур

Разности температур определяются обычными методами, т. е. сначала определяются промежуточные температуры воды, соответствующие точке росы смеси и температуре смеси перед началом третьего периода. Эти температуры во-

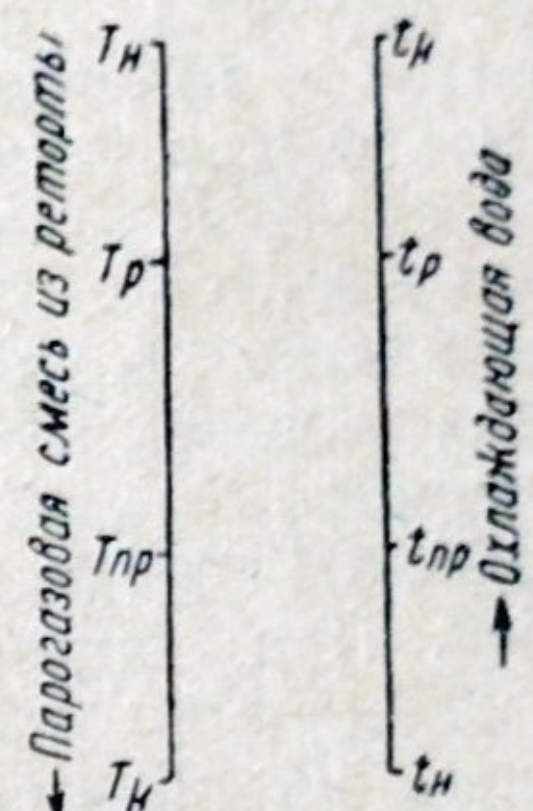


Рис. 2

ды определяются из пропорциональности повышения ее температуры в соответствии с количеством отнятого тепла. Расчетные разности температур для каждого периода определяются по схеме (рис. 2) и формулам:

$$\Delta t = \frac{t_{n6} - t_{nm}}{\ln \frac{t_{n6}}{t_{nm}}} \quad \text{при} \quad \frac{t_{n6}}{t_{nm}} > 2$$

или

$$\Delta t = \frac{t_{n6} + t_{nm}}{2} \quad \text{при} \quad \frac{t_{n6}}{t_{nm}} < 2,$$

где: t_{n6} и t_{nm} — соответственно наибольшая и наименьшая разность температур между температурами смеси T и воды t .

Коэффициенты теплопередачи

Определяются для каждого периода по формуле:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}} = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2},$$

при этом термическим сопротивлением стенок пренебрегаем. В формуле: a_1 — коэффициент теплоперехода от смеси к

стенке и a_2 — то же, от стенки к охлаждающей воде.

Коэффициент теплоперехода a_2 для всех периодов определяется по формуле:

$$a_2 = 200 + 1200 \sqrt{W},$$

где W — скорость воды в м/сек.

Настоящая формула принята как наиболее простая и надежная из тех формул, которые можно было бы применить для определения коэффициентов теплоперехода от стенки к охлаждающей воде. Движение воды в вертикальных трубчатых холодильниках ретортного типа имеет ламинарный характер движения, так как число Рейнольдса получается порядка 500. При определении же коэффициента теплоперехода a_2 при ламинарном движении по формуле Крауссоля:

$$Nu = C Pe^{0,25} \left(\frac{d}{e} \right)^{0,5},$$

где Nu и Pe — параметры Нуссельта и Пекле, получаются очень малые и неубедительные значения.

Скорость воды в холодильниках при максимальном расходе составляет примерно 1—2 мм/сек., поэтому можно было бы применять формулы, рекомендованные для случаев естественной конвекции, как, например,

Формулу Кольборна и Гугена для скоростей до 0,03 м/сек:

$$a_2 = (80 + 4,5 t_s) \sqrt{\Delta t},$$

где t_s — средняя температура воды, Δt — средняя разность температур между стенкой и водой, и формулу Стоза и Виттмора:

$$a_2 = 245 \sqrt{\Delta t z},$$

где z — текучесть воды (величина, обратная вязкости).

По этим формулам значение a_2 получается порядка 500—600 кал/м² час °Ц.

Нуссельт для подобных случаев дает следующую формулу:

$$Nu = 0,128 Gr^{1/4} St^{1/4},$$

где Gr и St — параметры Грасгофа и Стантона.

По этой формуле значение a_2 получается порядка 400.

Все приведенные формулы получены при исследовании теплообмена с чистыми трубками, поэтому практически значения, получаемые по этим формулам, следует считать преувеличенными. В нашем же методе надежность определения имеет особо важное значение, так как при помощи a_2 получается в дальнейшем a_1 .

По известным эмпирическим упрощенным формулам, как например, $a_2 = 4500 \sqrt{W}$, значение a_2 для наших условий при $W = 1,5$ мм/сек. получается равным:

$$a_2 = 4500 \sqrt{0,0015} = 175.$$

По другой опытной формуле значение a_2 будет равно:

$$a_2 = 200 + 1200 \sqrt{W} = 200 + 1200 \sqrt{0,0015} = 246,$$

т. е. оно будет приблизительно средним между всеми полученными ранее. Кроме того, последняя формула применялась нами ряд лет и всегда давала практически хорошие результаты, поэтому мы ее и рекомендуем для расчета.

Коэффициент теплоперехода a_1 от перегретой смеси к стенке для первого периода определяется следующим образом. Сначала определяется средняя температура стенки по формуле:

$$t_1 = ta_{cp} - \Delta t,$$

где:

ta_{cp} — средняя температура смеси в первом периоде,

Δt — расчетная разность температур в первом периоде.

Причем ta_{cp} определяется как логарифмическое среднее, если $\frac{T_n}{T_p} > 2$,

по формуле:

$$ta_{cp} = \frac{T_n - T_p}{\ln \frac{T_n}{T_p}},$$

или, в случае $\frac{T_n}{T_p} < 2$ — как арифметическое среднее.

Если температура стенки получается выше точки росы, то a_1 рассчитывается по известным формулам для газовых пленок, из которых формула Моляе и формула Вебера дают наибольшие значения.

Если температура стенки получается ниже точки росы, то коэффициент теплоперехода определяется по нашей формуле:

$$a_1 = a_2 \left(\frac{\Delta t}{ta_{cp} - t_1} - 1 \right),$$

где t_1 — температура стенки, равная температуре насыщения смеси.

По найденным a_1 и a_2 для первого периода определяется общий коэффициент теплопередачи K_n . Для второго периода a_2 остается неизменным, а коэффициент теплоперехода a_1 определяется для крайних значений второго периода по формуле Робинсона:

$$\lg a = 1,69 + 0,0246x,$$

где x — объемный процент паров.

Из определенных a_1 в начале и в конце периода по формуле Робинсона берут среднее арифметическое значение, которое и принимается для определения общего коэффициента теплопередачи.

Последнее можно допустить с достаточной для практики точностью, так как изменение коэффициента теплоперехода, определенного по формуле Робинсона, по длине холодильника идет почти по прямой линии до температуры 70°. От 70 до 20° линия коэффициента теплоперехода получается кривой, но для упрощения расчета коэффициент можно определять по среднеарифметическому значению, так как ошибка получается порядка 3%, т. е. вполне допустимая при промышленном проектировании.

Поверхность охлаждения определяется обычным образом по формулам следующего вида:

$$F_I = \frac{Q_n}{K_n \Delta t_n}; F_{II} = \frac{Q'_n}{K'_n \Delta t'_n};$$

$$\frac{Q''_n}{K''_n \Delta t''_n}; F = F_I + F_{II} + F_{III},$$

где F_I, F_{II}, F_{III} — поверхности охлаждения для каждого из трех периодов.

Пример. Определить поверхность охлаждения двух трубчатых холодильников к вагонной реторте, если в трубчатке в течение часа поступает парогазовая смесь, состоящая из 845 кг паров и 178,6 кг газов, состава указанного выше. Температура парогазовой смеси при входе в трубчатку 200°. Точка росы 96°. Температура конденсата 19°. Охлаждающая вода входит с температурой 17°, уходит при 67°. Скорость охлаждающей воды 0,0015 м/сек.²

Решение. Паросодержание смеси в начале процесса и при точке росы:

$$x_n = x_p = 845 \times 178,6 = 4,73 \text{ кг/кг},$$

при промежуточной температуре 70°:

$$x = 0,678 \frac{233,5}{760 - 233,5} \approx 0,3 \text{ кг/кг}$$

и при конечной температуре охлаждения 19°:

$$x_k = 0,678 \frac{16,5}{760 - 16,5} = 0,0149 \text{ кг/кг}.$$

Теплосодержание смеси при входе в трубчатку:

$$I_n = 0,3 \times 200 + 0,47 \times 4,73 \times 200 + 511 \times 4,73 = 2911 \text{ кал/кг}.$$

При температуре насыщения (точка росы):

$$I_p = 0,3 \times 96 + 0,46 \times 4,73 \times 96 = 511 \times 4,73 = 2653 \text{ кал/кг}.$$

При промежуточной температуре 70°:

$$I_{np} = 0,3 \times 70 + 0,46 \times 70 \times 0,3 + 511 \times 0,3 = 181 \text{ кал/кг}.$$

¹ В разбираемом случае температура парогазовой смеси при выходе из реторты равнялась 380° и понизилась до 200° при движении по патрубку и верхней камере холодильника.

² Пример построен на опытных данных обследования ашинских ретортных холодильников. Количество смеси и температура взяты из журнала обследования в час максимальной нагрузки холодильника во время экзотермической реакции. Скорость воды высчитана, исходя из замеренного количества воды при испытании и известных расходах холодильника.

При конечной температуре охлаждения:

$$I_k = 0,3 \times 19 + 0,46 \times 0,0149 \times 19 + 511 \times 0,0149 = 13,4 \text{ кал.}$$

Количество тепла, отдаваемого в холодильник в разные периоды:

1-й период:

$$Q_n = 178,6(2911 - 2653) = 46\,078 \text{ кал.}$$

2-й период:

$$Q_k = 178,6[(2653 - 181) - 1 \times 19(4,73 - 0,3)] = 426\,461 \text{ кал. и}$$

3-й период:

$$Q_k'' = 178,6[(181 - 13,4) - 1 \times 19(0,3 - 0,0149)] = 28\,951 \text{ кал.}$$

Общее количество тепла, отнятого в холодильнике:

$$46\,078 + 426\,461 + 28\,951 = 501\,490 \text{ кал.}$$

Найдем средние разности температур.

Охлаждающая вода нагревается всего на $67 - 17 = 50^\circ$.

В том числе:

1) вступая в холодильник, вода нагревается в 3-м периоде на

$$(28\,951 \times 50) : 501\,490 \cong 2,9^\circ,$$

2) во 2-м периоде на

$$(426\,461 \times 50) : 501\,490 \cong 42,5^\circ$$

и 3) в 1-м периоде на

$$(46\,078 \times 50) : 501\,490 \cong 4,6^\circ.$$

Тогда соответственные температуры воды на границах периодов будут $17,4 + 2,9 = 19,9^\circ$; $19,9 + 42,5 = 62,4$; $62,4 + 4,6 = 67^\circ$.

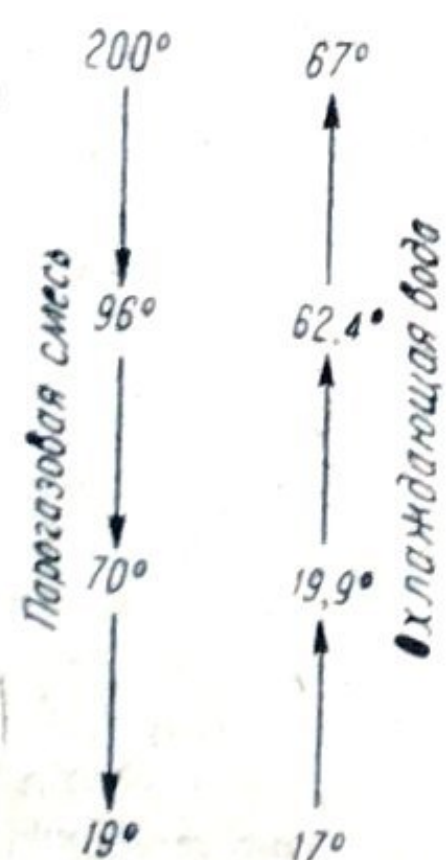


Рис. 3

Расчетные разности температур:

$$\Delta t_n = \frac{(200 - 67) - (96 - 62,4)}{\ln \frac{200 - 67}{96 - 62,4}} = 72,3^\circ,$$

$$\Delta t_k' = \frac{(70 - 19,9) + (96 - 62,4)}{2} = 41,8^\circ,$$

$$\Delta t_k'' = \frac{(70 - 19,9) - (19 - 17)}{\ln \frac{70 - 19,9}{19 - 17}} = 14,9^\circ.$$

Определим коэффициенты теплопередачи. Коэффициент теплопередачи от наружной поверхности стенки к воде при скорости охлаждающей воды 0,0015 м/сек. составляет:

$$\alpha_2 = 200 + 1200 \sqrt{0,0015} = 246,$$

средняя температура смеси в первом периоде будет:

$$t_{\text{ср}} = \frac{200 - 96}{\ln \frac{200}{96}} = 142.$$

Коэффициент теплопередачи от смеси к стенке в первом периоде по нашей формуле:

$$\alpha_1 = 246 \left(\frac{72,3}{142 - 96} - 1 \right) = 140.$$

Общий коэффициент теплопередачи для первого периода:

$$K_n = \frac{140 \times 246}{140 + 246} \cong 89,2.$$

Объемный процент паров при точке росы 96° равен 90. Тогда для второго периода коэффициент теплопередачи от конденсирующейся смеси будет равен:

$$\lg \alpha_1 = 1,69 + 0,0246 \times 90 = 3,0904,$$

$$\text{откуда } \alpha_1 = 8017;$$

при температуре 70° объем паров равен 36%:

$$\lg \alpha_1 = 1,69 + 0,0246 \times 36 = 2,5756,$$

$$\text{откуда } \alpha_1 = 376,4;$$

при температуре 19° объем паров равен 2,8%:

$$\lg \alpha_1 = 1,69 + 0,0246 \times 2,8 = 1,7588,$$

$$\text{откуда } \alpha_1 = 57,4.$$

Среднее значение коэффициентов для второго периода:

$$(8017 + 376) : 2 = 4197;$$

$$K_k' = \frac{4197 \times 246}{4197 + 246} = 232;$$

для третьего периода:

$$(376,4 + 57,4) : 2 \cong 217;$$

$$K_k'' = \frac{217 \times 246}{217 + 246} = 115.$$

Общая поверхность охлаждения будет равна:

$$F = F_I + F_{II} + F_{III} = \frac{46078}{89,2 \times 72,3} + \frac{426461}{232 \times 41,8} + \frac{28951}{115 \times 14,9} = 7,1 + 44 + 16,9 = 68 \text{ м}^2,$$

или на каждый холодильник необходима охлаждающая поверхность по 34 м^2 .

Обессмоливание жижки, полученной сухой перегонкой лиственных пород, действием органических растворителей

(Сообщение 1-е)

[В. П. СУМАРКОВ и Е. В. КЛИНСКИХ

(ЦИНЛХИ)]

Водный дистиллат, получающийся при сухой перегонке древесины, или жижка, содержащая в растворенном состоянии наряду с уксусной кислотой и метиловым спиртом большое количество разнообразных органических соединений, Бенбери⁽¹⁾ и Бугге⁽²⁾ называют до 150 химических веществ, найденных в жижке и древесной смоле, различными исследователями в XIX и XX вв. Эти вещества принадлежат к разным группам веществ органической химии: фенолам, альдегидам, кетонам и т. п.

Наряду с насыщенными соединениями среди них присутствуют и соединения ненасыщенные (с двойной связью). Соединения с открытой цепью присутствуют наряду с циклическими соединениями. Вещества, присутствующие в жижке вместе с уксусной кислотой, мешают выделению последней в чистом состоянии. Основной задачей переработки жижки наряду с отделением воды является отделение всех прочих веществ, сопровождающих уксусную кислоту и метанол.

Часть загрязняющих веществ отделяется от водного слоя отстаиванием (отстойная смола), другая же часть остается в растворенном состоянии, чему способствует наличие в воде уксусной кислоты и метилового спирта.

Обычный прием отделения растворенных в жижке органических веществ от уксусной кислоты в производстве заключается в перегонке жижки. При перегонке жижки вследствие нагрева и каталитического действия кислоты имеют место реакции конденсации находящихся в ней фенолов и альдегидов. Поэтому остающаяся при перегонке жижки кубовая смола содержит не только те перво-

начально находившиеся вещества, которые не могли испариться с парами воды и уксусной кислоты вследствие малой упругости своих паров, но и вещества, сконденсированные из ранее летучих веществ (смологенов).

Перегонка жижки не может, однако, произвести отделение от уксусной кислоты загрязняющих веществ в более или менее полной степени, так как с парами воды улетучиваются многие вещества. Эта часть веществ при экстракционном методе извлекается далее растворителем вместе с уксусной кислотой и образует так называемую «кислую» или экстракционную смолу. Таким образом, перегонка жижки по существу не разрешает вопроса отделения от уксусной кислоты фенолов, фурфурола и других смолообразующих веществ. Она отделяет от уксусной кислоты лишь осмолившиеся продукты (смолы в собственном смысле слова), но не отделяет потенциальных смол — смолообразователей (смологенов).

Вместе с тем перегонка жижки требует большого расхода пара. По данным фирмы Баджер, для перегонки жижки в трехкорпусном аппарате требуется на 100 кг жижки 48 кг пара, или 18,6% от общего расхода пара на всю переработку жижки в химическом корпусе (258 кг на 100 кг жижки). Помимо большого расхода пара, перегонка жижки в трехкорпусном аппарате требует значительной затраты дефицитной меди на сооружение аппаратуры и увеличивает объем здания химического цеха. Поэтому было обращено внимание на изыскание возможности исключить эту стадию процесса переработки жижки путем замены перегонки жижки

экстракцией загрязняющих веществ соответствующими подобранными растворителями. Такой способ был предложен в частности в 1929 г. французским инженером Н. Guinot³). Наилучшим растворителем для этой цели по Guinot является бутилкрезол, который практически нерастворим в воде с содержанием до 10% CH_3COOH , мало растворяет уксусную кислоту и энергично экстрагирует смолообразующие примеси. В полученном Guinot вместе с Ricard германском патенте (собственный патента Sos. Anon. des Usines de Melle) № 559834 для обессмоливания жижки рекомендуются следующие гомологи крезола: этилкрезол, пропилкрезол, бутилкрезол и амилкрезол. В дальнейшем Guinot⁴) изменил свой первоначальный метод, применив для целей обессмоливания жижки этилацетат в количестве 25% от перерабатываемой жижки. Этот метод осуществлен фирмой Distillerie des Deux Sevres (сокращенно D. D. S.) в Мелле во Франции. В СССР для обессмоливания жижки применялись в 1928 г. в опытно-порядке на Михайловском заводе тяжелые смоляные масла⁵). В авторском свидетельстве № 39781 для удаления смолистых веществ из нейтральной жижки рекомендуется березовая смола или продукт ее разгонки. В авторском свидетельстве № 43651 для очистки жижки указываются фракции легкого смоляного масла с пределами кипения 80—95°. Применение древесных крезотовых масел рекомендуется авторским свидетельством № 39799. По авторскому свидетельству № 43050 для удаления загрязняющих примесей из жижки последнюю обрабатывают летучими продуктами перегонки нефти.

Удаление смолистых примесей перед экстракцией уксусной кислоты пытались применять и из перегнанной жижки (кислой воды). В качестве экстрагента для смолистых примесей в этом случае предлагается тот же растворитель, который применялся далее для экстракции уксусной кислоты, т. е. этиловый эфир (предложение А. Н. Бриком и В. П. Сумарокова дирекции Ашинского завода в 1934 г.). В этом случае экстракция производится в 2 ступени и носит название «фракционированной экстракции»¹. Опыты такой экстракции были проведены на Ашинском заводе в 1936 г. А. Н. Бриком и И. Ф. Чистовым. В том же году Ашинский завод сделал кратковременную попытку постоянного ведения процесса по принципу фракционированной экстракции.

В результате этих опытов удалось установить возможность получения основной массы уксусной кислоты с весьма небольшим количеством загрязняющих примесей и концентрацией 70—80%.

Несмотря на достигаемую очистку основной массы кислоты, обессмоливание перегнанной жижки органическими растворителями имеет меньше перспектив в промышленности, так как вызывает добавочное ус-

ложнение технологического процесса уксусно-экстракционных заводов.

Таким образом, мы считаем целесообразным ориентироваться на разработку метода обессмоливания перегнанной жижки. Проводились поэтому на перегнанной жижке и ставили своей задачей:

- 1) подыскание наиболее эффективного растворителя для обессмоливания жижки;
- 2) изыскание методов оценки обессмоливания;
- 3) подбор условий для проведения процесса.

В результате проведенной работы с 12 растворителями нами найдено, что наиболее эффективными растворителями в отношении удаления смолистых примесей общего рода являются этилацетат и дихлорэтан.

Для оценки обессмоливания нами с положительными результатами впервые было применено определение окраски жижки при помощи колориметра, что дает возможность быстро количественно оценивать загрязненность жижки смолами. Нами впервые также введено для оценки загрязненности жижки так называемое «фенольное число», выражающее в процентах соотношение содержания фенолов и кислот.

В целях выработки условий процесса мы проверили эффективность обессмоливания в зависимости от количества экстрагента и от способа обработки.

Экспериментальная часть

Методика работы

Изучение эффективности удаления загрязняющих веществ органическими растворителями мы проводили на жижке Ашинского завода, которую подвергали предварительное обессмоливание на лабораторной установке. Обессмоливание жижки в количестве 100—200 мл подвергалась многократному взбалтыванию в делительной воронке с выбранными растворителями в соотношении 0,25:1; 0,5:1 и 1:1. После отстаивания производилось разделение слоев и замер их объема. Обычно изменение объема при обработке было незначительным (порядка 2,5%) и выражалось уменьшением объема жижки. Лишь при обработке этиловым эфиром это изменение объема было положительным для жижки. Значительное уменьшение объема жижки наблюдалось при обработке бутиловым спиртом и крезотом. В обоих случаях производилось определение удельного веса и содержания кислот и фенолов. Данные об объемах, удельных весах и содержании кислот и фенолов служили для составления балансов кислот и фенолов. Баланс кислот рассчитывался по летучим кислотам в жижке, причем концентрация кислот в экстракте определялась при помощи содовой вы-

тяжки с последующим выпариванием, разложением фосфорной кислотой и отгонкой. Прямое же титрование давало завышенные результаты. Степень обессмоливания нами оценивалась по понижению в жижке после обработки содержания фенолов, фурфурола и летучего остатка, а также по понижению бромного числа, окисляемости перманганатом и окраски жижки. Кроме этих показателей, мы применили для оценки обессмоливания и оценку качества кислоты, извлеченной из обработанной растворителем жижки. Извлечение кислоты производилось при помощи этилового эфира. Полученная после отгонки эфира кислота подвергалась перегонке с отбором дистиллата в пределах 100—120°. В дистиллате определялись концентрация кислоты и окисляемость перманганатом. При оценке пригодности растворителя для обессмоливания нами учитывалась также величина перехода кислоты из жижки в экстракт. Растворители, давшие лучшие результаты при опытах в делительных воронках, были испытаны также на камеральной установке непрерывного действия.

Растворители

Поскольку систематического изучения обессмоливающего действия растворителей нашей работы не проводилось, мы вынуждены были поставить опыты с возможным большим количеством растворителей, чтобы накопить экспериментальный материал для их сравнения. При выборе растворителей мы старались выбрать наиболее доступные. Из 12 испытанных растворителей 6 являются продуктами лесохимической промышленности, а 6 вырабатываются другими отраслями промышленности. По своему составу 7 растворителей являлись технически индивидуальными веществами (этилацетат, бутилацетат, бутиловый спирт, этиловый эфир, бензол, дихлорэтан и трихлорэтилен), остальные же 5 — техническими смесями.

Характеристика применявшихся нами растворителей приведена в табл. 1.

Указанная в табл. 1 кислотность смоляных и кетоновых масел и крезота определялась путем получения содовой вытяжки и разложения полученных солей фосфорной кислотой с последующей отгонкой летучих кислот. Непосредственное же титрование этих продуктов давало завышенные результаты. Приведенные значения коэффициентов распределения CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ получены путем взбалтывания в делительной воронке растворителя с равными объемами чистых водных растворов CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, причем мы пользовались 10%-ным раствором CH_3COOH и 9%-ным раствором $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. После определения коэффициента распределения (мы под ним в данном случае подразумеваем отношение концентрации кислоты в слое растворителя к концентрации кислоты в водном слое, а не наоборот) мы производили дальнейшее извлечение кислоты, применяя попрежнему равные объемы растворителя. Полученные в результате ряда последовательных экстракций данные дают наглядное представление об извлечении обеих кислот.

Эти данные графически представлены на рис. 1 и 2 (стр. 29).

Примененный в работе древесный крезот представлял фракцию фенолов с пределами кипения 220—250°, выделенных из кислой смолы Ашинского завода. Из этой же смолы были получены разгонкой и тяжелые смоляные масла. Что касается нейтральных смоляных масел, то за недостатком соответствующего продукта из кислой смолы нам пришлось применить для наших целей продукт, полученный обработкой щелочью смоляных масел (из отстойной смолы) Ветлужского завода.

Различное происхождение фенольных и нейтральных фракций затрудняет сделать сравнение обессмоливающего действия нейтральной и фенольной части, но все же мы считаем, что специфичность действия фено-

Таблица 1

Характеристика растворителей, применявшихся для обессмоливания

Название	Удельный вес при 20°C d_{20}^{20}	Пределы кипения в °C	Всплыв. над водой в %	Кислотность в %	Содержание фенолов в %	Содержание эфиров в %	Бромное число	Окисляемость	Коэффициент распредел. CH_3COOH	Коэффициент распредел. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
Бензол	0,8815	79—81	—	—	—	—	—	—	0,033	0,475
Бутилацетат	0,8812	74,5—131	90	0,02	—	98,33	—	—	0,708	—
Бутиловый спирт (нормал.)	0,8122	112—119	105	0,01	—	2,70	—	—	1,185	—
Дихлорэтан	1,2475	81—90	—	—	—	—	—	—	0,088	0,749
Трихлорэтилен	1,4660	86—87,5	100	—	—	—	2,00	—	0,034	—
Этилацетат	0,8923	73—105	87	0,01	—	87,27	—	—	0,861	2,405
Этиловый эфир	0,7211	34—35	—	—	—	—	—	—	0,496	2,007
Бензин	0,7445	85—110	—	—	—	—	—	—	0,000	—
Кетоновые масла	0,8653	85—150	92,5	0,80	—	—	33,91	62,5	0,341	—
Нейтральн. смоляные масла	0,9050	174—205	105	0,64	1,4	—	30,36	91	—	—
Тяжелые смоляные масла	1,0620	180—220	100	1,29	27,8	—	29,68	343	0,382	—
Крезот древесный	1,0810	220—250	100	2,76	—	—	—	392	—	—

² Работа проведена в ЦНИЛХИ в первую половину 1938 г.

¹ Принцип фракционированной экстракции был выдвинут впервые А. Н. Бриком в 1928 г.

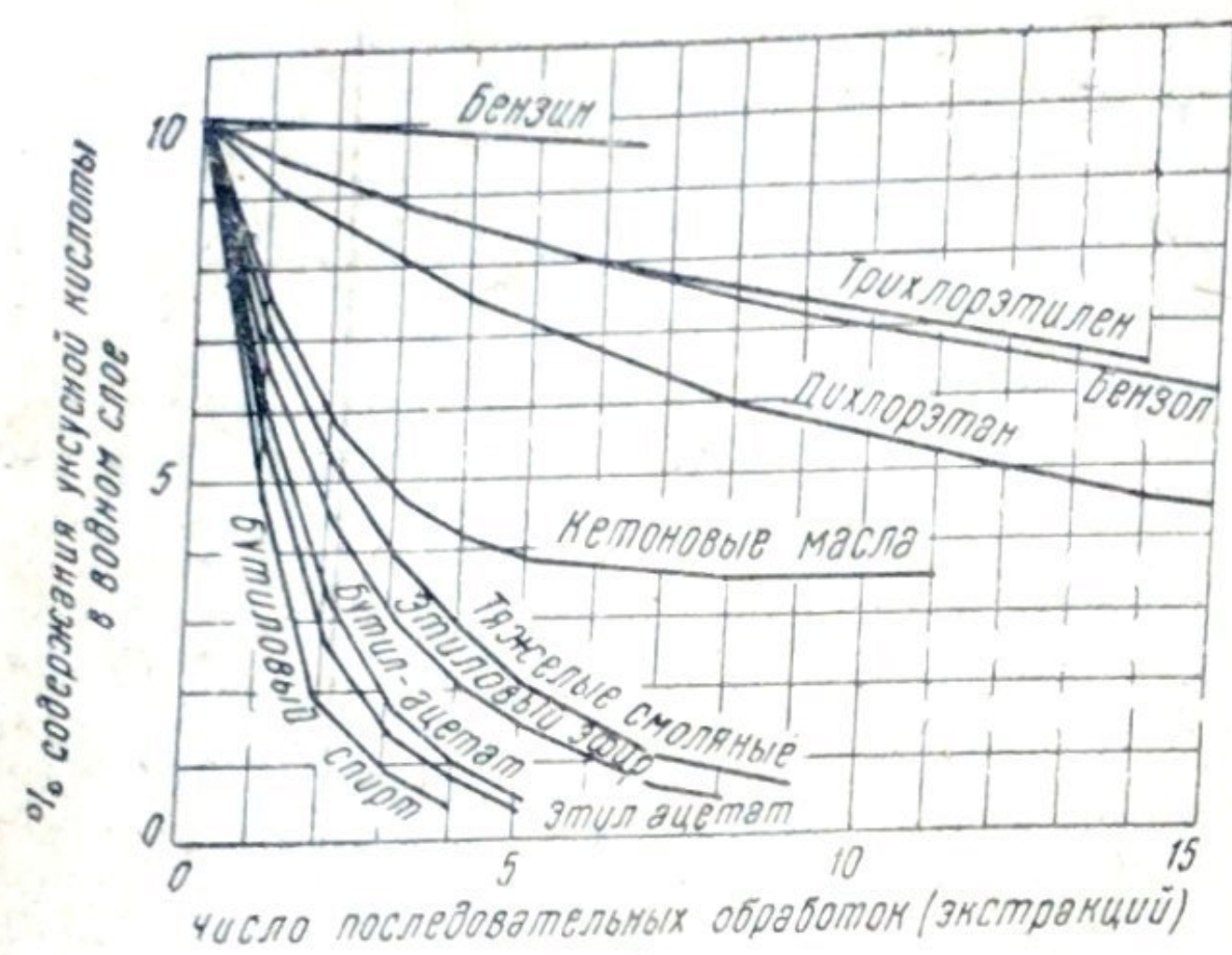


Рис. 1. Ход экстрагирования уксусной кислоты из 10%-ного водного раствора

лов и нейтральных веществ нами показана достаточно наглядно. Кетоновые масла, примененные в нашей работе, были выделены из сырых масел Всеволодо-Вильвенского завода и представляли легкокипящую фракцию этих масел с пределами кипения 85–150°. Этилацетат, бутилацетат, бутиловый спирт, этиловый эфир, дихлорэтан, трихлорэтилен и бензол представляли обычные технические продукты. В качестве представителя продуктов нефтяного происхождения, что было интересно ввиду наличия упомянутого выше авторского свидетельства № 43050, был взят бензин-калоша, применяемый для экстракции канифоли из пневого осмолы.

Показатели обессмоливания

Выше мы указывали на сложность состава органической части жижки. Смолообразующие вещества, находящиеся в жижке, принадлежат к разнообразным группам веществ органической химии. Это обстоятельство весьма затрудняет определение содержания смол, присутствующих в жижке. Применяемые при анализе жижки методы дают известное представление о содержании в ней отдельных групп веществ (альдегидов, кетонов, фенолов, эфиров, фурфурола), но не дают представления о суммарном содержании загрязняющих примесей. Ленинградский институт нефти предложил метод определения в жижке растворимой смолы при помощи отгонки воды с ксилолом. Растворимая смола при этом методе определяется по разности между первоначальным весом жижки и весом отогнанного с ксилолом водного слоя. Этот метод требует много времени и дает, по нашим наблюдениям, слишком высокие результаты. Определение нелетучего остатка при помощи отгонки всех летучих веществ с паром и сушки остатка при 100–105°, применяемое обычно при техническом анализе продуктов сухой перегонки, также не дает точного представления о содержании загрязняющих примесей.

Учитывая отсутствие надежного метода определения растворимой смолы в жижке в

целом, мы для наших целей остановились на определении содержания фенолов, фурфурола, нелетучего остатка, общей кислотности, содержания летучих кислот, выделение фенолов производили обычным способом в ЦНИЛХИ методом, извлекая фенолы и жижки этиловым эфиром и отделив фенолы от нейтральных веществ 10%-ным раствором водилом методом Толленса с осаждением флораглюцином (14). Бромное число определялось по методике Поуэлла и Уиттена для определения фурфурола (14). Избыток свободного брома определялся по количеству калия иода. Бромное число выражалось в граммах брома, израсходованного на 100 г жижки. Проба на содержание окисляемости веществ производилась титрованием 0,1 N раствором $KMnO_4$. Окисляемость определялась количеством миллилитров 0,1 N расходуемого продукта. Методика определения была та же, что и для контроля качества кислоты в уксуснокислотном производстве (7).

Помимо перечисленных показателей, мы производили оценку загрязненности жижки по ее окраске. Смолообразные примеси, присутствующие в жижке, придают ей темнокрасный цвет. Наши опыты показали, что обработка жижки органическими растворителями сопровождается в ряде случаев значительным ослаблением темной окраски жижки. В весьма заметной степени это ослабление окраски наблюдалось нами при обработке креозотом. Заметное осветление жижки наблюдалось при обработке этилацетатом и бутиловым спиртом. При применении других растворителей это осветление не было резко выражено. Осветление, как показало рассмотрение анализов, стоит в близкой связи с уменьшением количества нелетучего остатка. В целях подыскания объективного критерия для оценки осветления, а значит и обессмоливания, мы применили колориметрический метод аналогично предложенному при стандартизации сосновых смол опреде-

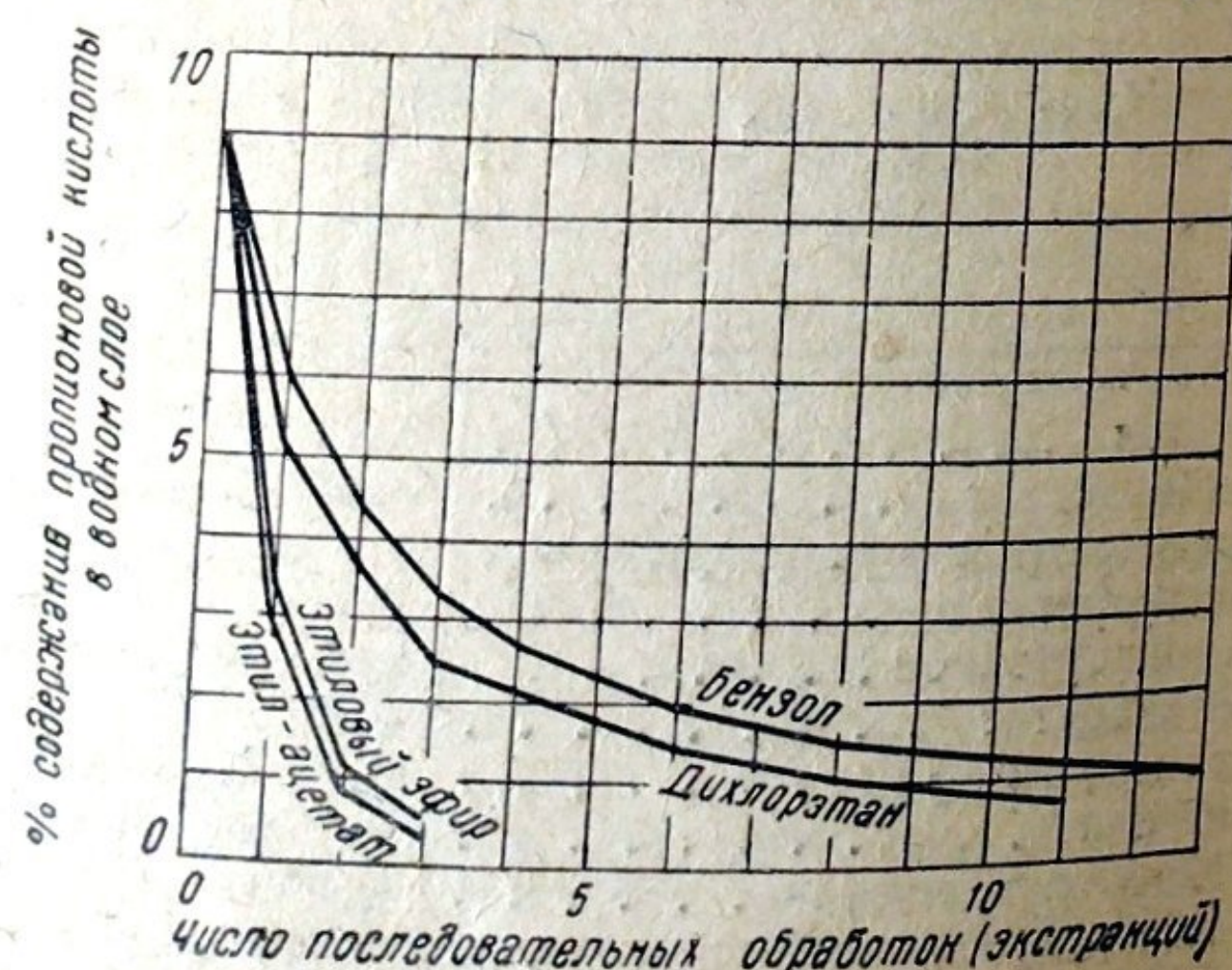


Рис. 2. Ход экстрагирования пропионовой кислоты из 9%-ного водного раствора

лению цветности (8). Наиболее подходящим в качестве стандартного раствора при оценке окраски жижки оказался 0,01 N раствор иода. При сравнении жижки со стандартным раствором мы применяли обычный колориметр Дюбоска. Так как жижка со- держала взвешенные сгустки смол, то перед определением цветности в колориметре для создания однородного раствора мы подвергали ее фильтрованию. Показателем окраски жижки при определении ее при помощи колориметра Дюбоска может служить частное от деления высоты столба иодного раствора на высоту равного ему по окраске столба жижки. Но мы предпочли окраску столба выражения по аналогии с другим способом выражения по аналогии с бромным числом, а именно выражали цветность количеством 1 мг свободного иода, содержащегося в 100 мл иодного раствора, равного по окраске испытуемой жижке. Вычисления производили по формуле:

$$FZ_j = \frac{H_j}{H_{ж}} \cdot G,$$

где:

H_j — высота слоя иодного раствора,
 $H_{ж}$ — исследуемой жидкости (жижки),
 G — содержание иода в 100 мл иодного раствора в миллиграммах,
 FZ_j — число цветности жижки по иодному раствору.

Такой метод дает возможность окраски жижки выражать численной величиной.

В заключение отметим введение нами для оценки загрязненности жижки так называемого «фенольного числа», представляющего отношение содержания фенолов к содержанию кислот и выраженного в процентах.

Такой прием позволяет сравнивать дестилляты различных концентраций, получающихся при сухой перегонке. Одна лишь абсолютная величина содержания фенолов (или другой группы веществ) не может быть достаточно показательна из-за колебаний в концентрации органического вещества различных образцов жижки. Это «фенольное число» так же может характеризовать загрязненность жижки и других продуктов сухой перегонки, как известное муравьинокислое число Класона характеризует условия термического разложения древесины.

Опыты обессмоливания жижки органическими растворителями в малых количествах

Эти опыты производились, как указывалось выше, взбалтыванием 100–200 мл жижки с растворителем в делительных воронках. Количество растворителя по отношению к жижке применялось равным 0,25:1, 0,5:1 и 1:1. Соотношение 0,5:1 было испытано со всеми указанными в табл. 1 растворителями, за исключением бутилацетата. Соотношение 0,25:1 испытывалось на растворителях, хорошо извлекающих уксусную кислоту: бутилацетате, этилацетате, тяжелых смоляных маслах, креозоте, кетоновых мас-

лах и этиловом эфире. Соотношение 1:1 было применено на растворителях, мало извлекающих уксусную кислоту: дихлорэтано, трихлорэтилене, бензоле и бензине.

В табл. 2 приведены результаты опытов обессмоливания в соотношении 0,5:1 (см. табл. 2, стр. 30).

Рассмотрение данных табл. 2 приводит к следующим выводам в отношении обессмоливания при соотношении 0,5:1.

1. Удаление фенолов наилучше достигается при обработке кетоновыми маслами, дихлорэтаном и этилацетатом, которые дают почти одинаковые результаты.

Довольно значительное удаление фенолов наблюдается при обработке трихлорэтиленом, бензолом, бутиловым спиртом и этиловым эфиром. Хуже удаляются фенолы нейтральными ветлужскими маслами и тяжелыми смоляными маслами и совсем мало креозотом и бензином.

2. Удаление фурфурола наилучше достигается при обработке креозотом. Значительное удаление фурфурола достигается при обработке этилацетатом, бутиловым спиртом, дихлорэтаном. Несколько худшие результаты дает обработка тяжелыми смоляными маслами, этиловым эфиром, кетоновыми маслами. Сравнительно незначительное удаление фурфурола наблюдается при обработке трихлорэтиленом, бензолом, бензином и нейтральными маслами.

3. Удаление нелетучего остатка вообще при всех растворителях невелико. Наилучшие результаты дает в этом отношении креозот. Довольно заметное удаление нелетучего остатка происходит при обработке этилацетатом, бутиловым спиртом, тяжелыми смоляными маслами.

4. Снижение окисляемости в наиболее заметной степени достигается при обработке этилацетатом и дихлорэтаном. Довольно заметное снижение окисляемости дают: этиловый эфир, кетоновые масла, трихлорэтилен, бутиловый спирт и бензол. Весьма незначительное снижение окисляемости наблюдалось при обработке нейтральными маслами, а при обработке тяжелыми смоляными маслами, креозотом и бензином наблюдалось даже повышение окисляемости, особенно заметно выраженное при обработке тяжелыми смоляными маслами.

5. Понижение бромного числа в наибольшей степени наблюдалось при обработке бутиловым спиртом. Довольно значительное понижение бромного числа давали тяжелые смоляные масла и дихлорэтан. Заметное понижение давали этилацетат и этиловый эфир. Мало понижали бромное число трихлорэтилен и кетоновые масла. При четырех растворителях (креозоте, бензоле, бензине и нейтральных маслах) наблюдалось после обработки даже некоторое повышение бромного числа.

6. Понижение общей кислотности в наименьшей степени было после обработки бензином. Далее следует (в порядке увеличения извлечения кислоты) бензол, трихлорэтилен и нейтральные масла. Все эти четыре растворителя можно объединить

Аналитические определения	Обес- спирто- ванная жидкая обра- ботки (обр.1)	Обесспиртованная жидка после обработки							Обес- спирт. жидка до обработ. (обр. 2)	Обесспирт. жидка после обработки		нейтр. жидкая масляни
		бугино- вым обработ- том	этил- алко- голю том	токсил. салицил. масляни	кетон- ным эфир- ном	глицеро- ном	диало- рат- ном	три- хлор- этил- ном		беспо- м	бензином	
Уд. вес при 20° II	1,046	1,010	1,025	1,046	1,047	1,021	1,037	1,043	1,046	1,043	1,047	1,042
Общая кислотность	13,27	7,84	8,59	10,69	9,77	9,48	9,79	11,48	13,11	12,48	12,80	12,38
Содержание летучих кислот	11,32	6,62	7,86	9,64	8,96	8,85	8,82	10,50	11,59	11,14	11,46	10,82
Процент летучих кислот от общ. кисл.	85,30	84,50	91,50	90,30	91,80	93,40	90,30	91,50	88,20	89,30	89,30	87,60
Содержание фенолов	2,64	1,20	0,66	2,04	0,53	1,27	2,35	0,58	2,56	0,96	2,58	1,52
Содержание фурфурола	2,20	0,92	0,88	2,03	1,44	1,35	0,68	1,12	2,07	1,53	1,89	1,87
Содержание нелетучего остатка	6,32	4,72	4,72	4,90	5,54	5,84	4,24	5,18	6,23	6,08	6,19	6,43
Бромное число	4,16	2,34	3,16	2,60	3,98	3,30	4,64	2,86	4,14	3,68	4,14	6,82
Окислем. перманганатом	45,78	26,45	13,73	60,80	22,55	22,08	48,58	17,25	46,54	25,15	49,75	42,25
Фенольное число	19,8	15,3	7,7	19,1	11,0	15,0	24,0	3,3	19,5	7,7	20,2	12,3
Снижение содержания фенолов в %	—	54	75	23	80	52	11	78	—	63	3	41
" " общей кислотности в %	—	41	35	20	26	28	26	14	—	5	3	6
" " содержания фурфурола в %	—	58	60	44	35	39	69	49	—	26	9	10
Понижен. содерж. нелетуч. остат. в %	—	25	25	23	13	8	33	18	—	3	0,6	повыш.
Снижение окисляемости в %	—	42	70	повыш.	51	52	повыш.	62	—	46	повыш.	9
" бромного числа в %	—	44	24	36	5	21	повыш.	32	—	13	повыш.	повыш.
" " содерж. летучих кислот в %	—	41	30	15	21	22	22	7,5	—	3,5	1	6,5

В целях более удобного сопоставления растворителей как обессмоливающих агентов мы даем табл. 3.

Показатели

Показатели	Бутил. спирт	Этилацетат	Тяж. смол. масла	Креозот	Кетоновые масла	Этиловый эфир	Нейтрал. масла	Дихлорэтан	Трихлорэтилен	Бензол	Бензин
Извлечение фенолов	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Извлечение фурфу-	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
рола	+	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—
нижение нелетуче-	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
го остатка	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
нижение окисляе-	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
мости	—	+	—	—	+	+	—	—	—	—	—
нижение бромно-	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—
го числа	+	—	+	—	—	—	+	—	—	—	—
извлечение летучих	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
кислот	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+

Эти нормы, конечно, очень условны и имеют лишь вспомогательное значение для оценки эффективности обессмоливания. На

ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБЕСМОЛИВАНИЯ

Exam 1

by Kaptein

Изменение окрашенности жижки и содержания нелетучего остатка при обработке растворителями в соотношении 0,25:1

Показатели	Обесспи- тованная жижка до обработки	Обесспиртованная жижка после обработки					
		этил. эфиром	бутил- ацетатом	этилаце- татом	кетон- выми маслами	тяжело- ми смо- ляными маслами	креозо- том
Окрашенность жижки в мг иода	153,8	84,21	73,51	63,9	60,6	35,9	28,0
То же, в % от первоначальной величины	100	54,8	47,8	41,6	39,5	23,4	18,2
Содержание нелетучего остат- ка в %	6,26	5,92	5,52	5,68	6,01	5,34	4,33
То же в % по отношению к первоначальной величине	100	94,5	88,1	90,7	96,0	85,0	69,1

сколько сильнее осветляет жижку. Бутил-ацетат зато лучше извлекает фурфурол. В общем же оба растворителя оказывают весьма сходное действие.

Последняя серия опытов была проведена с растворителями, мало экстрагирующими кислоты жижки: дихлорэтаном, трихлорэтиленом, бензолом и бензином, причем обработка производилась в соотношении 1:1. Результаты обработки приведены в табл. 6.

Применение экстрагентов в большем количестве способствовало лучшему отделению примесей. Так, концентрация фенолов при обработке дихлорэтаном была понижена на 84,2%. Довольно значительное удаление фенолов было достигнуто и при обработке три-

хлорэтиленом и бензолом, и даже бензином, который при соотношении 0,5:1 мало извлекал примеси, при соотношении 1:1 дал довольно заметное снижение содержания фенолов. Весьма повысилось и отделение фурфурола, особенно при обработке дихлорэтаном, при которой содержание фурфурола снизилось на 76,3%. Эта величина, как и величина понижения содержания фенолов, является максимальной из всех 22 опытов. Трихлорэтилен и бензол дали тоже довольно высокие величины удаления фурфурола. Лишь обработка бензином дала сравнительно незначительное удаление фурфурола. Удаление нелетучего остатка продолжало оставаться и при этом соотношении невысоким. Особенно малым

Таблица 6

Изменения в аналитической характеристике жижки при обработке растворителями в соотношении 1:1

Аналитические определения	Обес- спир- тованная жижка до обра- ботки	Обесспиртованная жижка после обработки			
		дихлор- этаном	трихлор- этиле- ном	бензо- лом	бензи- ном
Удельный вес при 20° С	1,049	1,040	1,041	1,040	1,046
Общая кислотность	13,44	11,58	12,13	12,17	12,71
Содержание летучих кислот	12,32	10,42	10,98	11,28	11,75
Процент летучих кислот	91,67	89,98	90,52	92,69	94,60
Содержание фенолов	3,41	0,54	0,97	1,10	2,16
Содержание фурфурола	3,12	0,74	1,13	1,24	2,05
Содержание нелетучего остатка	6,26	4,90	5,13	5,96	6,11
Бромное число	5,35	2,40	2,79	3,51	6,41
Окисляемость перманганатом	52,3	17,10	26,50	27,1	51,9
Фенольное число	25,3	4,6	8,0	9,0	17,0
Снижение содержания фенола в %	—	84,2	74,5	67,8	46,7
Снижение содержания летучих кислот в %	—	15,5	10,9	8,5	4,6
Снижение содержания фурфурола в %	—	76,3	63,8	60,6	33,9
Снижение содержания нелетучего остатка в %	—	22,8	19,1	4,8	2,4
Снижение окисляемости в %	—	67,3	49,4	48,3	0,8
Снижение общей кислотности в %	—	13,9	9,8	9,5	5,5
Снижение бромного числа в %	—	55,1	21,6	34,4	повыш.
Цветность	153,8	99,17	146,7	158,7	211,5

сно было при обработке бензином и бензолом. При дихлорэтано снижении содержания нелетучего остатка достигло 22,8%, т. е. почти такой же величины, как и при обработке этилацетатом в соотношении 0,5:1. Понижение окисляемости при обработке дихлорэтаном было почти такое же, как и при обработке этилацетатом в соотношении 0,5:1, т. е. близкое к максимальной при наших опытах величине.

Снижение окисляемости довольно высокой величины, близкой к 50%, достигалось и при обработке трихлорэтиленом и бензолом. Лишь обработка бензином почти не сказывалась на понижении окисляемости. Понижение бромного числа при обработке дихлорэтаном в соотношении 1:1 явилось максимальным из всех проведенных опытов (55,2%).

Довольно значительное понижение достигалось при обработке бензолом. При обработке бензином, как и ранее, наблюдалось некоторое повышение бромного числа. Понижение содержания летучих кислот было при данной серии опытов незначительным: наибольшим оно было при дихлорэтано (15,5%), наименьшим при бензине (4,6%). Но даже и эта наибольшая величина (15,5%) была ниже, чем при обработке этилацетатом и этиловым эфиром в соотношении 0,25:1.

Окрашенность жижки наиболее понижалась при дихлорэтано, при трихлорэтилене понижение окрашенности было очень незначительным.

При обработке же бензолом и бензином, как видно из табл. 6, наблюдалось повышение окрашенности. Вызывалось ли это образованием эмульсии или другими причинами, установить не удалось. Баланс летучих кислот при опытах дал картину, близкую к тому, что вытекало из наблюдений понижения кислотности. Из обессмоленной жижки, как и ранее, извлекалась кислота этиловых эфиром, но в соотношении 3:1. Извлеченная кислота подвергалась перегонке с отбором дистиллата в пределах 100—120°. Характеристика как сырой, так и перегнанной кислоты приведена в табл. 7.

Таблица 7

Характеристика кислоты, извлеченной из жижки, после предварительной обработки ее растворителями в соотношении 1:1

Наименование растворителей	Черная кис- лота	Перегнан- ная кислота		
		кислот- ность	окисля- емость	Окисляемость перманганатом кислота в пере- счете на 100%
Дихлорэтан	57,60	74,87	6,05	8,08
Трихлорэтилен	55,22	70,69	7,10	10,04
Бензол	53,76	72,29	9,30	12,86
Бензин	48,37	62,11	19,80	31,88
Без обработки рас- творителем	50,33	65,42	10,30	15,78

Заслуживает быть отмеченной как высокая концентрация перегнанной кислоты, полученной из жижки, после обработки дихлорэтаном, так и малая ее окисляемость (6,05 мл раствора KMnO_4 при концентрации 74,87%). Эта кислота являлась и по концентрации и по окисляемости наилучшей из всех 22 опытов. По величине окисляемости она уже довольно близко приближается к крепкой кислоте, получаемой на наших экстракционных заводах экстракцией из перегнанной жижки (кислой воды). Так проанализированная при опытных разгонках на Ашинском заводе в 1935 г. крепкая кислота кислотностью 95,6% имела окисляемость 5,75 мл⁽¹⁵⁾. Следует при этом учесть, что заводская ректификационная аппаратура позволяет гораздо лучше очистить кислоту при концентрировании от примесей, нежели это было при наших лабораторных опытах. Полученные при опытах в делительной воронке результаты в следующем сообщении будут дополнены результатами очистки в непрерывно действующей камеральной установке.

Выводы

1. Из 12 растворителей, испытанных в отношении удаления смол и смолообразующих веществ из обесспиртованной жижки, наилучшие результаты показал дихлорэтан при обработке в соотношении 1:1. Это доказано почти полным удалением фенолов, значительным удалением фурфурола, значительным снижением бромного числа и окисляемости, относительно большим удалением нелетучего остатка и значительным снижением окрашенности жижки, а также качеством полученной кислоты. При этом величина перехода летучих кислот из жижки в смолистый экстракт относительно невелика.

2. Довольно хорошие показатели в отношении обессмоливания были получены и при обработке этилацетатом в отношении 0,5:1. Обработка жижки этилацетатом дает весьма значительное удаление фенолов, фурфурола, снижение окисляемости. Заметно снижаются в жижке в результате обработки содержание нелетучего остатка и бромное число. Однако обработка этилацетатом сопровождается значительным переходом летучих кислот в смолистый экстракт, что должно значительно понизить выход очищенной кислоты в производстве.

3. Обработка бутилацетатом дает в отношении обессмоливания результаты, очень близкие к обработке этилацетатом.

4. Обработка бутиловым спиртом дает значительное удаление фурфурола, нелетучего остатка и заметное снижение бромного числа. Однако при этом значительная доля кислоты переходит в экстракт, что вряд ли будет допустимо в производстве.

5. Обработка креозотом дает весьма значительное понижение содержания фурфурола в жижке и заметное снижение нелетучего остатка и окрашенности жижки. Вместе с тем при креозоте наблюдаются значительный переход летучих кислот в смоли-

стый экстракт и повышение окисляемости обработанной жижи и бромного числа. Вследствие этого и качество полученной кислоты хуже, чем при других растворителях. Указанные отрицательные стороны не позволяют признать креозот подходящим экстрагентом.

6. Обработка тяжелыми смоляными маслами дает заметные результаты в отношении понижения бромного числа и содержания фурфурола. Однако удаление фурфурола выражено менее резко, чем при обработке креозотом. По удалению нелетучего остатка смоляные масла также уступали креозоту. Уход летучих кислот в смолистый экстракт происходит в меньшей степени, чем при креозоте. Извлечение же фенолов достигается в большей степени. Таким образом, резко выраженного эффекта обработки тяжелыми смоляными маслами не приносит.

7. Обработка нейтральными смоляными маслами дает в отношении обесмоливания мало эффективные результаты.

8. Обработка кетонными маслами дает весьма хорошие результаты в отношении удаления фенолов и снижения окисляемости. В весьма заметных количествах кетонные масла удаляют фурфурол, заметно ослабляют окрашенность жижи, но мало снижают содержание нелетучего остатка и бромное число. Серьезным минусом для их применения является значительная величина уноса кислоты в смолистый экстракт.

9. Обработка этиловым эфиром в соотношении 0,5:1 по большинству показателей не дает хороших результатов. Снижение окисляемости, однако, довольно значительно. Качество кислоты тоже заметно повышено. При соотношении 0,25:1 действие этилового эфира сходно с действием этилацетата, причем по снижению бромного числа этиловый эфир превосходит этилацетат и другие растворители. Отрицательной стороной этилового эфира является значительное извлечение им вместе со смолистыми примесями кислот.

10. Обработка трихлорэтиленом в соотношении 1:1 дает значительный эффект в отношении удаления фенолов и фурфурола и снижения окисляемости, но по всем этим показателям уступает обработке дихлорэтаном, равно как и в отношении снижения бромного числа, удаления нелетучего остатка и понижения окрашенности жижи. Единственным преимуществом трихлорэтилена перед дихлорэтаном является несколько меньшее извлечение им кислот со смолистыми веществами.

11. Обработка бензолом в отношении 1:1 давала значительное удаление из жижи фенолов, фурфурола и снижение окисля-

емости и бромного числа. По сравнению с дихлорэтаном, однако, эффект был меньше. Понижение нелетучего остатка и при этом соотношении ничтожно мало. По качеству кислоты бензол также уступает дихлорэтану и трихлорэтилену (табл. 7). Положительной стороной бензола является малый унос кислоты при обработке.

12. Обработка бензином дала наименьшие результаты в отношении удаления загрязняющих веществ. Лишь фенолы при обработке в соотношении 1:1 заметно извлекались, но несравненно хуже, чем при обработке дихлорэтаном, ацетатными растворителями, трихлорэтиленом и кетонными маслами. Не замечено улучшения и в качестве кислоты (табл. 7).

13. Заслуживает использования в исследовательских работах в ЦНИЛХИ и в заводских лабораториях колориметрический метод оценки степени окрашенности жижи по помощи нодного раствора.

14. При оценке загрязненности жижи и других полупродуктов уксусно-экстракционного производства следует пользоваться не только абсолютным содержанием фенолов, но и соотношением концентраций фенолов и кислот («фенольным числом»).

Литература

1. Н. М. Bunbury, The Destructive Distillation of Wood. London, 1923.
2. G. Bugge, Industrie der Holzdestillationsprodukte, Leipzig, 1927.
3. Н. Guinot, Chim. et Ind., № 2, 21, 243 (1929).
4. Н. Guinot, Chim. et Ind., № 6, 25, 1354 (1931).
5. Журнал "Хим. промышл.", № 23—24 (1928).
6. А. Н. Брик и В. П. Сумароков, "Лесохим. промышл.", № 1 (1938).
7. К. И. Ногин, Сухая перегонка дерева. См. 240 стр., ГЛТИ (1936).
8. К. С. Боброва и др., Исследование сосновых смол и опыт их стандартизации. КОИЗ (1936).
9. Авт. свид. СССР № 39781.
10. Авт. свид. СССР № 43651.
11. Авт. свид. СССР № 39779.
12. Авт. свид. СССР № 43050.
13. Германский патент № 559834.
14. В. А. Высотская и О. Я. Гайшина, Отчет по теме "Внедрение в практику методов анализа продуктов сухой перегонки дерева", ЦНИЛХИ, 1936 (не опубликовано).
15. В. П. Сумароков и М. Ф. Саненкова, "Лесохим. промышл.", № 12 (1936).

ТЕХНИКО - ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

К вопросу о коррозии аппаратуры в лесохимических производствах*

(Сообщение 2-е)

В. А. ТРОЙНИКОВ

(Сявский лесохимкомбинат)

В настоящей статье обобщены данные, характеризующие поведение материала аппаратуры и производственных трубопроводов Сявского лесохимического комбината. Эти данные получены в результате наблюдений, которые начались почти одновременно с пуском завода в промышленную эксплуатацию и велись более двух лет.

Как известно, Сявский комбинат перерабатывает жижу по экстракционному методу Брюстера, применяя в качестве растворителя серный эфир, а в последнее время этилацетат.

Собранные данные окажутся полезными при проектировании новых заводов при определении сроков амортизации аппаратов и выявления межремонтных промежутков.

В условиях Сявского комбината (так же как и других, работающих по идентичному методу предприятий), наиболее агрессивным в смысле коррозии веществом является уксусная кислота и ее гомологи, почти всегда сопутствующие ей, хотя и в незначительных количествах. Поэтому выделить действие уксусной кислоты и гомологов невозможно, и содержание кислот в дальнейшем изложении дается как сумма всех кислот, участвующих в процессе.

1. Характеристика коррозии отдельных аппаратов

Всю изученную аппаратуру можно разделить на пять основных групп.

К первой относятся аппараты, перерабатывающие слабые растворы уксусной кислоты с кислотностью от 3 до 12%.

* См. "Лесохимическая промышленность", № 9, 1939.

в основном сырую и перегнанную жижу; ко второй — аппараты, перерабатывающие растворы серного эфира с кислотностью, не превышающей 0,8%.

К третьей — аппараты, перерабатывающие растворы уксусной кислоты с общей кислотностью свыше 60%.

К четвертой — аппараты, перерабатывающие древесную смолу с кислотностью не свыше 20%, и

к пятой — аппараты, перерабатывающие слабокислотные древесные спирты, кетоны и эфиры (метилацетат).

В табл. 1 (стр. 36—44) указано состояние аппаратуры, в котором она находится после эксплуатации ее в течение двух с лишним лет.

Аппараты, перерабатывающие слабые растворы уксусной кислоты с кислотностью от 3 до 12%

В эту группу входят аппараты, перерабатывающие в основном сырую и перегнанную жижу. Материалом для этой аппаратуры служит преимущественно медь, древесина, нержавеющая сталь, соответствующая крупновской стали V2AE.

Медь вообще слабо подвержена коррозии. Однако при повышенной температуре коррозия усиливается, что особенно хорошо видно на примере мультипасного холодильника (табл. 1, п. 13), тарелок и колпачков деалькоголайзера (п. 3), подогревателей и корпусов трехкорпусного аппарата (пп. 7, 8, 9, 10, 11, 12).

Древесина прекрасно сопротивляется действию уксусной кислоты, но при повышенной температуре растворов наблюдается коробление клепки и течь в швах.

Таблица 1

№ по порядку	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали	Характеристика коррозии отдельных деталей	Оценка пригодности примененного материала
1. Аппараты, перерабатывающие слабые растворы уксусной кислоты (с кислотностью от 3 до 12%)						
1	Отстойники для сырой жижки	Сырая жижка с содержанием уксусной кислоты в среднем 7—9%	Атмосферное давление; температура 10—20°C	Древесина — ель	Разрушений древесины не наблюдается	Материал соответствует назначению
2	Трубчатый подогреватель — каландрия деаэлогонизера	Обесспиртованная жижка со средним содержанием уксусной кислоты 8—10%. Внутри трубок жижка и ее пары; снаружи — водяной пар	Избыточное давление 0,1—0,2 ат при 105°C	Корпус из углеродистой стали. Трубная решетка из нержавеющей стали марки V2 AE. Трубки из красной меди	Сплошное разъедание решеток на глубину 0,5—1 мм; поверхность — матовая. Трубки слабо корродированы	Несмотря на заметную коррозию решеток, их все же можно изготовлять из стали V2 AE при условии достаточной толщины
3	Исчерпывающая непрерывно действующая колонна деаэлогонизера	То же	То же	Корпус, колпачки и тарелки из красной меди	Тарелки и царги слабо корродированы, значительно сильнее разъеданы коридорные колпачки, особенно в местах механического воздействия струй пара и жидкости	Материал вполне соответствует назначению, но требуется изготовление коридоров из более толстого материала
4	Непрерывно действующая ректификационная колонна к деаэлогонизеру	Древесные спирты и вода со слабой кислотностью, большей в нижней части колонны	Избыточное давление 0,05—0,1 ат; температура 80—94°C	Целиком из красной меди	Следов коррозии не обнаружено ¹	Материал вполне соответствует назначению
5	Трубчатый дефлегматор, теплообменник к деаэлогонизеру	Конденсирующиеся пары древесных спиртов и воды в межтрубном пространстве и подсмоленная вода с содержанием уксусной кислоты до 7—9% в трубках	Атмосферное давление; температура 18—80°C	Трубки, кожух и решетки из красной меди	Следы коррозии, поверхность матовая	То же

¹ На Ашинском комбинате идентичная колонна, работающая в таких же условиях, имеет заметную коррозию 3—4 нижних тарелок и царг. (Примечание ред.)

Продолжение

№ по порядку	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали	Характеристика коррозии отдельных деталей	Оценка пригодности примененного материала
6	Сборник обесспиртованной жижки	Обесспиртованная жижка того же состава, что и в п. 2 и 3	Атмосферное давление; температура 100—102°C	Древесина — ель	Разрушений древесины не наблюдается, но заметно коробление клепки	То же
7	Первый корпус трехкорпусного аппарата	Обесспиртованная жижка того же состава, что и в п. 2 и 3. Перегонка жижки	Атмосферное давление; температура 98—102°C	Целиком из красной меди	Сплошная коррозия на глубину до 0,5 мм	То же
8	Второй корпус трехкорпусного аппарата	То же	Вакуум до 200 мм рт. ст.; температура до 80°C	То же	То же	То же
9	Третий корпус трехкорпусного аппарата	То же	Вакуум до 600 мм рт. ст.; температура до 60°C	То же	То же	То же
10	Подогреватель первого корпуса трехкорпусного аппарата	Внутри трубок испаряющаяся жижка того же состава, что и выше. Снаружи водяной конденсирующийся пар	Атмосферное давление со стороны жижки при температуре 98—102°C	Трубная решетка из стали V2 AE; трубки, шлемы — из красной меди	Трубные решетки имеют слабую сплошную коррозию на глубину 1—2 мм. Шлемы и трубки корродированы значительно меньше	Несмотря на заметную коррозию стальных решеток их можно изготовлять из стали V2 AE, при условии достаточной толщины
11	Подогреватель второго корпуса трехкорпусного аппарата	То же с внутренней стороны трубок, а снаружи конденсирующиеся пары жижки	Вакуум до 200 мм рт. ст. со стороны жижки при температуре до 80°C	Трубные решетки из стали V2 AE; трубки, шлемы и кожухи из красной меди	То же, что и в предыдущем пункте. Медный корпус не исследован	То же в части трубок и трубных решеток. Корпус должен быть дополнительно исследован
12	Подогреватель третьего корпуса трехкорпусного аппарата	То же	Вакуум до 600 мм рт. ст. со стороны жижки, при температуре до 60°C	То же	То же	То же

№ по порядку	Продолжение			
	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали
13	Окончательный холодильный трехкорпусный аппарата ("мультикас")	Окончательное охлаждение перегнанной жижки с содержанием кислот до 12%	Атмосферное давление; температура до 20—40°C	Трубы, решетки, шлемы и трубки, по которым проходит жижка, изготовленная из красной меди
14	Сборники перегнанной жижки ("кислой воды")	Сбор перегнанной и охлажденной жижки с содержанием кислот до 12%	Атмосферное давление; температура до 20—25°C	Древесина — ель
15	Маслоотстойники	Отстаивание древесных масел от перегнанной жижки с содержанием кислот до 12%	То же	То же
16	Жижкоразгонный куб	Перегонка обеспирированной жижки того же состава, что и в п. 2, 3, 7	Избыточное давление до 0,3—0,5 ат; температура 106—110°C	Куб из еловой древесины, эмалевый из красной меди на твердом припое
17	Конденсатор к предыдущему аппарату	То же, но без смолы	Атмосферное давление; температура от 110°C до 20°C	Трубки и трубчатые решетки из красной меди
18	Флорентина	Отделение древесных масел от жижки предыдущего состава	Атмосферное давление; температура до 25°C	Целиком из красной меди
19	Экстрактор	Экстракция жижки с содержанием кислот до 12% в верхней части и	В верхней части атмосферное давление, увеличение	Корпус и барботеры из красной меди, распределение по всей

Продолжение

№ по порядку	Продолжение			
	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали
20	Сборник для эфирокислоты	Серный эфир с содержанием уксусной кислоты и ее гомологов до 5%	Атмосферное давление; температура до 20°C	Целиком из красной меди
21	Цистерна для серного эфира	Кислотность не превышает 0,1%	Атмосферное давление; температура до 20°C	Целиком из красной меди
22	Сборник эфир-воды	Экстрагированная жижка с кислотностью нормально 0,3% и не выше 0,8% ¹ . Содержит в растворе серный эфир	То же	То же
23	Теплообменник эфироподного аппарата	То же	Избыточное давление до 0,3 ат; температура до 100°C	То же

II. Аппараты, перерабатывающие растворы серного эфира (кислотностью, не превышающей 0,8%)

№ по порядку	Продолжение			
	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали
24	Сборник для серного эфира	Кислотность не превышает 0,1%	Атмосферное давление; температура до 20°C	Целиком из красной меди
25	Сборник эфир-воды	Экстрагированная жижка с кислотностью нормально 0,3% и не выше 0,8% ¹ . Содержит в растворе серный эфир	То же	То же
26	Теплообменник эфироподного аппарата	То же	Избыточное давление до 0,3 ат; температура до 100°C	То же

¹ Такой же экстрактор Михайловского завода, имеет хотя и незначительную коррозию, но заметно увеличивающуюся в верхней части и у мест соприкосновения с деревянными тарелками.

№ по пор.	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали	Характеристика коррозии отдельных деталей	Оценка пригодности примененного материала	Продолжение
24	Исчерпывающая колонна эфироводного аппарата	То же, но содержание эфира постепенно падает к низу и доходит до 0%	Избыточное давление до 0,1 ат; температура до 100°С	То же	Слабая матовая коррозия тарелок и царг	Материал соответствует своему назначению	Требуется более стойкий припой — необходимо избегать перегрева металла
25	Ректификационная колонна эфироводного аппарата	В нижней части колонны преобладает вода, а в верхней — эфир со следами кислоты	Атмосферное давление; температура внизу до 80°, вверху 40—50°С	То же	Следы коррозии в виде бурой корки, трудно отстающей от металла	То же	
26	Ректификационная колонна эфироводного аппарата	В верхней части колонны эфир имеет незначительную кислотность — не выше 0,1%, внизу кислотность больше	Атмосферное давление; температура до 40°С и внизу до 50°С	То же	Нижняя часть колонны корродирована заметно сильнее. Внутренние части покрыты трудно отстающей зеленой коркой	То же	
27	Конденсатор эфирокислотного аппарата	В основном серный эфир с кислотностью не выше 0,1%. Конденсация и охлаждение эфира	Атмосферное давление; температура 40—20°С	Трубки, решетки и шлемы из красной меди	Значительная коррозия соединительных патрубков между корпусами, которые вышли из строя через 1 год. Особенно сильная коррозия в местах пайки		

III. Аппараты, перерабатывающие растворы уксусной кислоты с общей кислотностью свыше 60%

28	Каландрия эфирокислотного аппарата	Раствор уксусной кислоты концентрацией до 65%. Подогрев и испарение раствора	Избыточное давление до 0,1 ат; температура 102—114°С	Трубная решетка из стали V2AE. Трубки и шлемы из красной меди	Сильная коррозия решеток глубиной до 25 мм. Особенно глубоко корродированы места близ трубок (см. рис. 1). Мелкие детали затронуто значительно меньше	Требуется замена решеток, которые так же, как и трубки, должны быть из меди
----	------------------------------------	--	--	---	---	---

№ по пор.	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали	Характеристика коррозии отдельных деталей	Оценка пригодности примененного материала	Продолжение
29	Исчерпывающая колонна эфирокислотного аппарата	То же	Избыточное давление 0,1 ат; температура 50—114°С	Целиком из красной меди	Сильная коррозия всех внутренних деталей и стенок колонны. Глубина коррозии достигает в цельных листах 2—3 мм, в местах паек и в отожженных листах — 3—4 мм	Необходима замена внутренних деталей, изготовленных из более стойких материалов или покрытие кислотостойкими покрытиями	Необходима особенно тщательная футеровка с оставлением температурных швов. Для пайки необходимы более стойкие припои
30	Куб чернокислотного аппарата	Раствор уксусной кислоты со смолами. Кислотность, считая на водный раствор, от 60 до 99%	Избыточное давление 0,1—0,2 ат; температура 120—130°С	Куб чугунный, футерованный кислотоупорными керамическими плитками на КЦ — цементе. Крышка и змеевик из красной меди	Сильная коррозия чугуна в паровой части куба, несмотря на керамическую футеровку. За 1 год верхняя царга совершенно вышла из строя. Крышка и змеевик менее пострадали от коррозии. Особенно сильно разъедаются пайки		
31	Ректификационная чернокислотная колонна	Водный раствор уксусной кислоты от 10 до 99%, в виде паров и жидкости	Атмосферное и избыточное давление 0,1—0,2 ат; температура от 100 до 120°С	Царги и тарелки из красной меди, колпачки бронзовые	Особенно сильная коррозия бронзовых колпачков в их верхней части. Царги и тарелки сплошь разъедены на глубину 2—3 мм и имеют матовую поверхность. В местах пайки сквозные свищи	Требуется наиболее кислотостойкий металл или же специальное покрытие, так же как и припой	
32	Змеевиковый холодильник и дефлегматор чернокислотного аппарата	Конденсация и охлаждение паров уксусной кислоты. Концентрация от 10 до 99%	Атмосферное давление; температура от 118 до 20°С	Целиком из красной меди	В конденсационной части змеевика сплошная равномерная коррозия; корродированная поверхность имеет матовый и охладительный вид. В части, охлаждающей дистиллат, корродирована нижняя половина на глубину 1—2 мм	Желателен более кислотостойкий материал типа нержавеющей сталей	

№ по пор.	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемого материала и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали	Характеристика коррозии отдельных деталей	Продолжение	
						Оценка пригодности примененного материала	Оценка пригодности примененного материала
33	Сборники технической уксусной кислоты	Техническая уксусная кислота (с гомологами) концентрацией от 10 до 99%	Атмосферное давление; температура 20—25°C	Древесина — ель	Следов разрушений древесины незаметно	Материал отвечает назначению	Материал отвечает назначению
34	Куб эссенционного аппарата	Уксусная кислота концентрацией от 80 до 110% с добавлением окислителей (перманганат; одно время употреблялась серная кислота)	Избыточное давление до 0,1 ат; температура 120°C	Куб чугуный, футерованный керамическими плитками. Змеевик и крышка из красной меди	Особенно сильно корродирована паровая часть чугуного куба. Очень сильно разрушаются медные змеевики, где потеря металла доходит до 320 г в час. Крышка также подвержена сильной коррозии, но менее сильной, чем змеевики. Срок службы крышки (8 мм) 1 1/2 года	Необходима особенно тщательная футеровка с оставлением температурных швов. Змеевики должны быть из более стойкого металла, а крышка иметь защитное покрытие	Необходима особенно тщательная футеровка с оставлением температурных швов. Змеевики должны быть из более стойкого металла, а крышка иметь защитное покрытие
35	Сборники пищевой уксусной кислоты	Уксусная кислота концентрацией от 80 до 100%	Атмосферное давление; температура 20—25°C	Древесина — ель	Следов разрушений не замечено	Поставленный материал соответствует своему назначению	Поставленный материал соответствует своему назначению

IV. Аппараты, перерабатывающие древесную смолу с кислотностью не выше 20%

36	Вакуум-бачки у трехкорпусного аппарата	Кислая смола — остаток от разгонки живицы. Кислотность до 10%	Периодически вакуум до 600 мм рт. ст.; температура 60—100°C	Целиком из красной меди	Значительная коррозия глубиной 1—2 мм, равномерно распределенная по поверхности. Значительно сильнее разрушаются паяные швы	Требуется более стойкий припой. Желательно применение защитных покрытий	Требуется более стойкий припой. Желательно применение защитных покрытий
37	Непрерывно-действующий куб для обезвоживания смолы	То же	Избыточное давление до 0,1 ат; температура до 110°C	То же	Слабая коррозия, более заметная в паровой фазе. Паяные швы разьедаются сильнее и в них наблюдается течь	То же	То же

№ по пор.	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали	Характеристика коррозии отдельных деталей	Продолжение	
						Оценка пригодности примененного материала	Оценка пригодности примененного материала
38	Исчерпывающая колонна к кубу (п. 37)	То же, что и в предыдущем	То же, но температура до 103°C	То же	Значительная коррозия всех деталей, распространяющаяся равномерно. Ослабляется коксованием смолы	То же	То же
39	Сборник уваренной смолы от исчерпывающей колонки (п. 38)	То же, но кислотность не выше 4—5%	Атмосферное давление; температура до 105°C	Древесина — ель	Разрушений материала не замечено, но наблюдается коробление клепки и течь от высокой температуры	Необходимо изготовление сборников из хорошо просушенной клепки	Необходимо изготовление сборников из хорошо просушенной клепки
40	Куб для переработки смолистых веществ от чернокислотных аппаратов	Смолистые вещества с кислотностью до 15—20%	Избыточное давление до 0,1 ат; температура до 130—150°C	Куб чугуный, футерованный керамическими плитками. Крышка и змеевик из красной меди	Значительная коррозия чугунных стенок под футеровкой, большая в паровой части. Равномерная коррозия крышки глубиной 3—4 мм. Особенно разьедаются места паяк. Змеевик разьеден значительно меньше	Требуется тщательная футеровка и своевременный ее ремонт. Крышка должна изготавливаться из более стойкого материала или иметь защитное покрытие	Требуется тщательная футеровка и своевременный ее ремонт. Крышка должна изготавливаться из более стойкого материала или иметь защитное покрытие
41	Холодильник ректификационной колонны деалколизера	Слабокислотный древесный спирт крепостью до 60—70°Т	Атмосферное давление; температура от 70 до 20°	Все детали, соприкасающиеся со спиртом, из красной меди	Следов коррозии не обнаружено	Материал соответствует назначению	Материал соответствует назначению
42	Сборник спирта-сырца	То же	Атмосферное давление; температура до 20°	Железо со сварными швами	Слабые следы коррозии в виде ржавого налета	То же	То же

V. Аппараты, перерабатывающие слабокислотные древесные спирты, кетоны и эфиры (метилацетат)

№ по порядку	Наименование аппаратов	Характеристика перерабатываемых материалов и процесса	Физические условия	Материал, из которого сделаны детали	Характеристика коррозии отдельных деталей	Окончание
						Оценка пригодности примененного материала
43	Куб для П.Д.А.	То же, с добавкой катализатора	Избыточное давление; температура до 105°C	Корпус и крышка — железные, со сварными швами. Змеевики — из красной меди	Железный корпус кубов покрыт трудно отделяемой от металла ржавчиной. Следов коррозии змеевиков не заметно	То же
44	Ректификационная колонна П. Д. А.	То же, но концентрация спиртов более высокая	Избыточное давление до 0,1 МПа; температура 50—100°C	Все детали из красной меди	Бурий налет на поверхности деталей; следов коррозии не заметно	То же
45	Сборники отдельных фракций спиртов	То же, что и в п. 44	Атмосферное давление; температура до 20°C	Все детали из железа	Слабая коррозия в виде ржавой пленки, трудно отделяемой от металла	То же

Нержавеющая сталь, из которой изготовлены трубные решетки подогревателей, всюду подверглась значительному разрушению, чем красная медь. Однако такая усиленная коррозия стали всецело может быть объяснена тем, что в аппаратуре было допущено сочетание резко противоположных по своему электрохимическому потенциалу металлов. Это привело к образованию гальванической пары, где анодом оказалась сталь. Сама по себе сталь V2AE вполне устойчива против действия уксусной кислоты ($0,014 \text{ г м}^2/\text{час}$), поэтому при выборе того или иного сочетания материалов необходима всесторонняя оценка этого сочетания.

Необходимо особо сказать о припоях, примененных при изготовлении аппаратуры этой группы. Так как в состав припоя вошел цинк, он всюду подвергся коррозии в большей степени, чем цинковые листы и трубы из красной меди. Очевидно, применение серебряного припоя должно дать значительно лучшие результаты, чем латунного и оловянного.

Аппараты, в которых перерабатываются растворы серного эфира кислотностью не более 0,8%

Общее состояние аппаратуры, как видно из табл. 1, указывает на то, что красная медь хорошо противостоит коррозионному действию эфира с малым содержанием уксусной кислоты как в паровом, так и жидком состоянии.

Образующаяся на металле коррозионная пленка трудно отстает и сама по себе дает антикоррозионный слой, затрудняя дальнейшее распространение коррозии. Попытки применить железо в качестве материала для данной группы аппаратов не дали положительных результатов. Так, например, сделанный из железа напорный бачок для серного эфира, имеющего весьма слабую кислотность менее 0,1%, проработал только 8 месяцев, после чего пришел в полную негодность.

В этой группе аппаратов также совершенно непригодны припой, содержащие олово и цинк.

Аппараты, перерабатывающие растворы уксусной кислоты с общей кислотностью 60% и выше

Для аппаратов этой группы, перерабатывающих горячие жидкости, влияние

температуры сказалось особенно сильно главным образом в паровой фазе. Те же аппараты, в которых температура жидкости не превышает 25°C, подвержены коррозии в значительно меньшей мере. В этих аппаратах теряется огромное количество красной меди, с чем приходится мириться из-за отсутствия соответствующих заменителей. В качестве одной из мер борьбы с коррозией здесь можно рекомендовать эмалировку колпачков и тарелок для ректификационной колонны чернокислотного аппарата.

В связи с очень большой коррозией змеевиков эссенционного аппарата следует испытать алюминиевые толстостенные змеевики или змеевики из нержавеющей стали ЭЯ-1.

Электрохимическому процессу разложения особенно сильно подверглись решетки рорванды подогревателей эфирокислотных аппаратов (табл. 1, п. 28).

Решетки, изготовленные из нержавеющей стали марки V2AE толщиной 32 мм, за год эксплуатации пришли в полную негодность. Коррозия металла распространялась по площади решетки неравномерно, углубляясь вокруг вальцованных медных трубок (см. рисунок) до 25 мм. Нержавеющая сталь марки V2AE была рекомендована как вполне устойчивая против воздействия уксусной кислоты. При обнаружении сильной коррозии сталь была подвергнута анализу, который показал, что она содержит: С — 0,08%, Мп — 0,1%, Si — 0,51%, Р — 0,013%, S — следы, Ni — 8,91%, Cr — 18,5%.

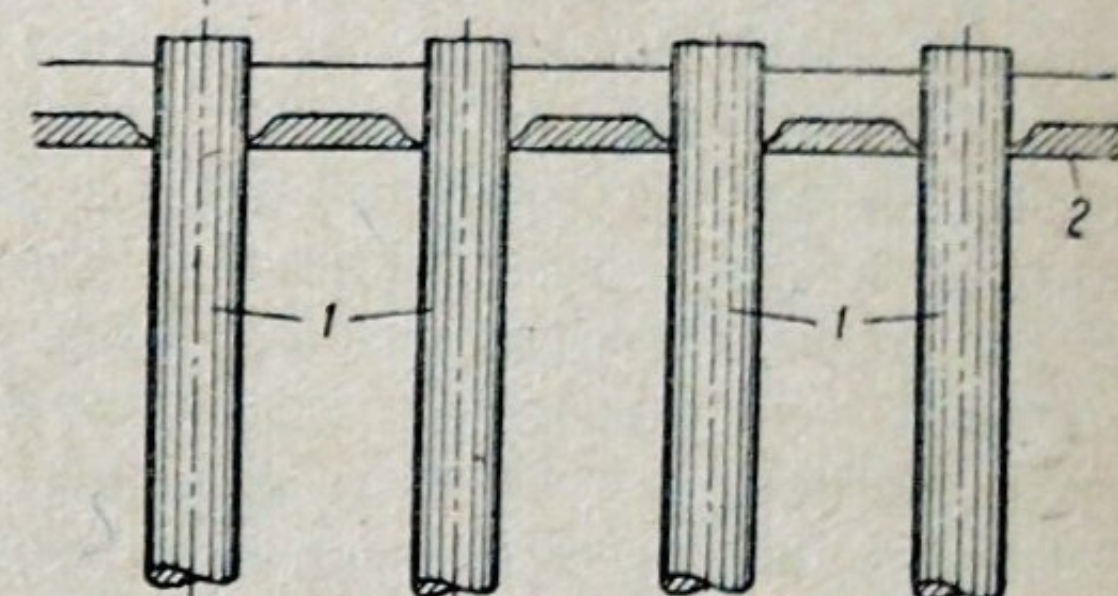
По маркировке завода Электросталь анализируемую сталь можно отнести к марке ЭЯ-1 с пониженным содержанием марганца (для стали ЭЯ-1 содержание марганца должно колебаться в пределах 0,3—0,70%).

По маркировке завода Крупна (Германия) анализируемая сталь близко подходит к марке V2AE; по данным этого завода, она должна иметь состав С — 0,10%, Cr — 18%, Ni — 8%, Si — 0,3—0,6%, Мп — 0,8—0,5%, Р и S — не более 0,03%.

По данным анализа, коррозия нержавеющей стали равна 0,014 г на м²/час. Указанную сталь нельзя применять в сочетании с медью, так как и в этих усло-

виях происходит процесс электрохимического разложения.

Чугун без футеровки оказался абсолютно не пригодным для аппаратуры данной группы. В начале эксплуатации в течение 2—3 месяцев применялись нефутерованные кубы; затем была произведена футеровка, оказавшаяся недоброкачественной; через 7—8 месяцев эксплуатации на кубах в верхних царгах (паровое пространство) появились сквозные отвер-



Коррозия рорвандов решетки из нержавеющей стали марки:

1 — медные трубы; 2 — решетка, подвергшаяся коррозии

ствия, несмотря на то, что толщина чугунной стенки кубов равнялась 35 мм.

Деревянные сборники вполне оправдали свое назначение.

Аппараты, перерабатывающие древесную смолу с кислотностью не выше 20%

Смолообезвоживающий куб и исчерпывающая колонна (табл. 1, пп. 37 и 38) в отношении коррозии ведут себя так же, как аппаратура первой группы, а куб для переработки остатков смолистых веществ (табл. 1, п. 40) — подобно аппаратам третьей группы. Из этого видно, что сама смола сильно коррозирующего действия не оказывает, коррозия происходит в результате действия уксусной кислоты.

Аппараты, перерабатывающие слабокислотные древесные спирты, кетоны и эфиры (метилацетат)

Спирт-сырец не оказывает разъедающего действия на изготовленную из указанного материала аппаратуру (незначительная кислотность), а поэтому для аппаратов данной группы железо вполне приемлемо.

II. Арматура и трубопроводы

При рассмотрении коррозии и стойкости арматуры и трубопроводов их сле-

дует разделить соответственно группам, к которым были отнесены аппараты.

Трубопроводы первой группы целиком изготовлены из красной меди и работают в тех же температурных условиях, что и аппараты. Горячие жидкости, протекающие по медным трубопроводам, оказывают более сильное корродирующее действие. Это действие особенно сильно сказывается на трубопроводах, несущих пары уксусной кислоты (например перекидные трубопроводы от аппаратов к холодильникам), а также на трубопроводах, не постоянно заполненных жидкостью. В этом случае коррозия усиливается под действием кислорода воздуха (примером могут служить воздушники от аппаратов, трубопровод которых приходится менять сравнительно часто). Бронзовая арматура — вентили и краны — сильно подвержены коррозии, но от ремонта до ремонта при соответствующем контроле и при своевременной приделке могут выдерживать срок 3 месяца.

Для второй группы трубопроводы также целиком изготовлены из красной меди, но коррозии подвержены значительно слабее благодаря образованию внутренней антикоррозийной корки, трудно растворимой и не отстающей от металлов. Трубопровод, по которому проходит жидкий эфир, подвержен потению и от присутствия в воздухе паров кислоты снаружи покрывается зеленью. Во избежание наружной коррозии эфирные трубопроводы следует покрывать защитным слоем, которым может служить масляная краска.

Бронзовые краны и вентили подвержены коррозии в меньшей степени, чем у аппаратов первой группы. Как показывает опыт эксплуатации, просмотр и приделка арматуры необходимы через 3 месяца.

Для третьей группы трубопроводы изготовлены из красной меди, и только у аппаратов, вырабатывающих пищевую кислоту (эссенционные), применен трубопровод из серебряных и алюминиевых труб. Коррозия медных трубопроводов очень сильна, особенно там, где проходят горячие растворы. Примером может служить трубопровод, по которому отходила черная кислота из эфирокислот-

ного аппарата. До установки этот трубопровод приходилось менять через каждые 10 дней. С установкой охлаждающего гидравлика срок службы трубопровода увеличился до 3 месяцев. В качестве меры борьбы с коррозией трубопроводов можно рекомендовать внутреннюю защитную эмалевую трубу КЦ бетоном, или же замену их трубами из алюминия, нержавеющей стали и текстолита.

Применяемая бронзовая арматура подвержена очень сильной коррозии, в особенности в местах, где проходит горячая жидкость. Это приводит к тому, что арматуру приходится заменять каждые 1—2 месяца. Коррозия выражается в полном съедании клапана и седла и сквозном проедании корпуса. В 1938 г. часть бронзовых вентилях, работающих в условиях высоких температур, были заменены вентилями из стали марки ЭЯ-1, изготовленными Ленинградским экспериментальным заводом. После эксплуатации в течение 192 часов в аппарату-

Таблица 2
Результат испытания образца нержавеющей
кислотоупорной стали марки ЭЯ-1
Первоначальный вес образца № 1 — 7,93025 г,
№ 2 — 7,2997 г

№ образца	Время кипячения образца в 60% уксусной кислоте	Время выдержки образца в холо- дной уксусной кислоте	Уменьшение в весе в г	Процент потери
1	16 час.	—	0,11545	1,455
1	5 "	—	0,035	0,441
1	—	45 час.	нет	—
1	—	38 "	"	—
1	—	41 "	"	—
2	7 час.	—	0,03465	1,295
2	9 — 30	40,30	0,0347	0,4767
2	5	36	нет	—
2	10 час.	—	нет	—
2	10 час.	18 час.	нет	—

Общее уменьшение в весе образца № 1, 0,15045 г, общая потеря — 1,897%.

Общее уменьшение в весе образца № 2, 0,12935 г, общая потеря — 1,773%.

Примечание. Дальнейшее уменьшение в весе прекращается благодаря образованию коррозийной корки на поверхности металла. При движении жидкости в результате открывания и закрывания клапана корка отскакивает, и процесс коррозии возобновляется.

ре, предназначенной для отъема горячей черной кислоты от истощающей колонны эфирокислот аппарата, вентиль начал пропускать и вскоре дал в корпусе течь. При осмотре клапан и седло оказались сильно корродированными. То же самое, но через несколько больший срок, произошло с вентилями, установленными на загрузочном и спускном трубопроводе кислото-ректификационных аппаратов. Параллельно с установкой вентилях в химическом цехе, в заводской лаборатории было произведено испытание кислотостойкости вентилях из нержавеющей стали марки ЭЯ-1. Результат анализа приведен в табл. 2.

Из анализа видно, что эти вентили совершенно непригодны к работе в существующих условиях; поэтому пришлось вернуться к бронзовой арматуре.

Трубопроводы четвертой группы вод, изготовленные из красной меди, и бронзовая арматура сильно подвержены коррозии. Трубопровод и арматура аппаратов, указанных в пп. 37 и 38 (табл. 1), в отношении коррозии ведут себя аналогично трубопроводам и арматуре первой группы. Трубопроводы же и арматура к аппаратам, перерабатывающим смолистые остатки (п. 1) ведут себя подобно трубопроводам и арматуре третьей группы.

Трубопроводы пятой группы, предназначенные для горячих жидкостей, изготовлены из меди, а для холодных — из железа, арматура бронзовая и чугунная. Трубопроводы и арматура подвержены коррозии в незначительной мере и вполне соответствуют своему назначению; срок осмотра и приделки 3—4 месяца.

Состояние техники безопасности на предприятиях Главлеспхима

Б. Н. ЯСИНСКИЙ

(Главлеспхим)

За истекший 1939 г. предприятиями Главлеспхима проведен ряд мероприятий по оздоровлению условий труда и улучшению постановки работы в области техники безопасности. На ряде заводов установлена вентиляция, оборудованы бытовые помещения, улучшена огражденная техника.

В результате проделанной работы имеется снижение количества несчастных случаев с рабочими. В среднем по Главлеспхиму за 9 месяцев 1939 г. по сравнению с 1938 г. коэффициент частоты снизился на 27% при одновременном повышении коэффициента тяжести на 6%. Такое снижение количества несчастных случаев нельзя признать достаточным, тем более, что коэффициент частоты по Главлеспхиму больше общесоюзного коэффициента. Таким образом, предприятия Главлеспхима еще не выполнили основной политической задачи в области

«ликвидации производственного травматизма».

Высокий коэффициент частоты травматизма говорит за то, что на предприятиях лесохимии работа в области техники безопасности поставлена неудовлетворительно.

Проверка полностью подтверждает это положение.

Обследование ряда предприятий лесохимической промышленности и проведенное Главлеспхимом с 19 по 25 декабря 1939 г. совещание работников по технике безопасности совместно с представителями завкомов, обкомов и ЦК профсоюз лес и сплава показали все еще неудовлетворительное состояние техники безопасности и охраны труда на предприятиях.

Недостатков в этой области много. Не имея возможности в одной статье подробно остановиться на всех недо-

статках, необходимо осветить хотя бы главные из них.

Еще далеко не все инженерно-технические и хозяйственные работники предприятий от бригадира и сменного мастера до главного инженера и директора, всю свою производственно-техническую и хозяйственную деятельность сочетают с вопросами техники безопасности и охраны труда. Еще не все они до конца поняли и прочувствовали, что создание безопасных и здоровых условий труда, являясь составной частью всей их производственной деятельности, поможет им в борьбе с текучестью рабочей силы, в повышении производительности труда и пр.

От недооценки роли техники безопасности во всем комплексе производственных вопросов происходит то, что часть инженерно-технических работников смотрит на проведение мероприятий по технике безопасности и промышленной санитарии как на лишнюю, ненужную и неприятную обязанность. Они по старинке считают, что вопросами техники безопасности и охраны труда должны заниматься исключительно профсоюзные работники и инженеры по технике безопасности. Такие инженерно-технические работники совершенно забывают о том, что именно они являются ответственными за состояние техники безопасности и охраны труда на своем участке работ и за все несчастные случаи с рабочими, происшедшие на производстве.

Имеет место и примиренческое отношение к нарушениям правил техники безопасности при производстве работ. Отмечен ряд случаев, когда пускались в эксплуатацию электромоторы с незаземленным корпусом. Рабочие при обращении с едкими щелочами и кислотами нарушают элементарные правила безопасности: носят бутылки с кислотой на спине, при сливе кислот и щелочей не пользуются защитными очками и резиновыми перчатками. Все эти случаи происходят на глазах инженерно-технических работников, а они никаких мер к их устранению не принимают.

При расследовании несчастных случаев начальники цехов стремятся изобразить дело так, что причиной является неосторожность самого рабочего или, в

лучшем случае, его товарища по работе, но меньше всего стараются выяснить истинную причину случая, не давая этим возможности принять радикальные меры к прекращению повторения их в дальнейшем.

При проектировании новых установок, при реконструкции старых, а также и тели предприятий, как правило, не привлекают в комиссии для дачи заключений о безопасности установки работников по технике безопасности предприятий и технических инспекторов профсоюзов. В результате имеются случаи, когда изготовленные или реконструированные установки, уже сданные в эксплуатацию, нуждаются в доделках и переделках.

Крупным недостатком в постановке всей работы по технике безопасности и охране труда является недостаточная связь с профсоюзными органами. Это касается в первую очередь самого главка, который намечал и проводил мероприятия в этой области оторванно от ЦК и обкомов профсоюзов, отчего по ряду вопросов имела место недоговоренность, не было координирования действий в проведении в жизнь намеченных мероприятий.

Работники по технике безопасности еще не пользуются достаточным авторитетом и не играют той важной роли во всей деятельности предприятия, какую они должны играть по положению. Об инженере по технике безопасности вспоминают тогда, когда произойдет несчастный случай с рабочим или придет на завод технический инспектор профсоюза.

Работник по технике безопасности завода является в сущности помощником главного инженера или технорука по вопросам техники безопасности. Он должен играть видную роль в деле правильной организации работ, проведении в жизнь мероприятий по технике безопасности и промсанитарии, контроля за выполнением всеми работающими на предприятии законодательства, правил и инструкций в этой области. Между тем многие руководители предприятий не стараются подобрать на эту должность хорошего, дельного работника, а назначают такого, которого некуда девать.

Многие инженеры и техники считают работу по технике безопасности не свойственной им, мало, так сказать, «технической», не дающей возможности расти в техническом отношении. Это мнение в корне ошибочно, так как работа по технике безопасности требует больших знаний в различных областях техники.

Значительную роль в деле подбора хороших кадров на должность инженера по технике безопасности играет то обстоятельство, что оклады для этих должностей на многих предприятиях малы.

Очень большую роль в деле борьбы с несчастными случаями играет правильно поставленный инструктаж и обучение рабочих безопасным методам работы. Между тем инструктаж часто проводится плохо.

При проведении инструктажа необходимо соблюдать некоторые неперенные условия. Так, каждый поступающий на завод рабочий перед тем, как попасть на территорию завода, должен быть ознакомлен с общими правилами по технике безопасности и промсанитарии в разрезе «Правил внутреннего распорядка» и применительно к своей профессии. Этот предварительный инструктаж должен обязательно сопровождаться демонстрацией соответствующих плакатов, фотоснимков и других наглядных пособий. Только после такого инструктажа можно выдать рабочему пропуск на завод.

Затем вновь поступивший рабочий, а также рабочий, переведенный из цеха в цех или на новое рабочее место внутри цеха, должен быть проинструктирован о правилах безопасности по своей профессии непосредственно у рабочего места. Этот окончательный инструктаж должен проводить начальник цеха или смены. При проведении инструктажа необходимо убедиться в том, что рабочий правильно понял и усвоил все требования техники безопасности. Одновременно с окончательным инструктажем рабочему необходимо выдать все полагающиеся по роду выполняемой им работы защитные приспособления.

Не менее важно в первое время (4—5 дней) возможно чаще проверять, правиль-

но ли выполняет рабочий порученную ему работу.

К сожалению, не везде и не всегда во просам инструктажа и обучения рабочего безопасным методам работы уделяется должное внимание. Особенно плохо обстоит дело с инструктированием уже работающих на заводе рабочих при переводах их на новое рабочее место. В большинстве случаев их совсем не инструктируют, считая, что они — старые рабочие и все знают.

В оградительной технике на всех предприятиях имеется много существенных недостатков.

К ограждениям различных передач и других движущихся частей станков и машин предъявляются в сущности простые требования. Ограждение должно быть прочно, надежно укреплено и по своей конструкции полностью предохранять рабочего от несчастного случая. Для того чтобы ограждение было прочно, мелкие ограждения нужно изготавливать из листового железа, у более крупных делать каркас из углового железа с заделкой всех пустот металлической сеткой или листовым железом. На деле же на заводах устанавливаются ограждения, изготовленные из самого различного железа, вплоть до обручного. Были случаи, когда причиной травмы являлось и неправильно изготовленное ограждение. Укрепление ограждения также оставляет желать лучшего.

«Ограждение является неотъемлемой частью станка или машины, и при неисправности или отсутствии ограждения весь станок считается неисправным и работать на нем воспрещается».

При ограждении проемов и площадок перилами часто не соблюдают правила. У всех перил по низу должен быть установлен борт высотой 150 мм, назначение которого — препятствовать случайному падению вниз с площадки мелких деталей при ремонтах. Такие борты на многих предприятиях не установлены. Вследствие этого имеют место случаи травм, полученных от падения с площадок ключей, гаек, болтов и т. п. Необходимо отметить тот факт, что в качестве причины травмы в этих случаях почти

всегда фигурирует неосторожность рабочего.

Неисправный ручной инструмент также является причиной несчастных случаев. Это хорошо знают инженерно-технические работники, но смотрят сквозь пальцы на то, что рабочие работают неисправным инструментом и не принимают мер к приведению простейшего инструмента (ключи, молотки, зубила и пр.) в полный порядок.

Лесохимические производства связаны с переработкой и производством веществ, пары которых вредно действуют на организм человека (уксусная кислота, эфиры ее, метиловый спирт, формальдегид, ацетон, скипидар). Для предупреждения проникновения паров этих веществ в атмосферу цеха радикальным средством является тщательная герметизация аппаратуры и трубопроводов.

Несмотря на очевидность этого положения, на всех заводах Главлесхима существует недооценка важности герметизации. Почти везде аппараты пропускают пары и подтекают, во многих местах химцехов совершенно невозможно находиться продолжительное время без очков, а местами и без противогазов. Необходима решительная борьба за полную герметизацию, борьба упорная, так как этот участок работы требует длительной, кропотливой работы и хорошей обеспеченности запасными деталями и прокладочными материалами.

В силу загрязненности воздуха рабочих помещений вредными парами и газами возникает необходимость устройства во

всех химических цехах вентиляции. Так как она является дорогим сооружением и на монтаж ее расходуются остродефицитные материалы (кровельное железо, вентиляторы, калориферы), то при устройстве вентиляции нужно помнить следующие положения:

- 1) проектирование вентиляции нужно поручать только квалифицированным в этой области проектным организациям;
- 2) перед проектированием обязательно производить анализы воздуха рабочих помещений для того, чтобы получить исходные данные для проектантов и дать им возможность более правильно произвести расчеты;
- 3) монтаж вентиляции вести без отступлений от чертежей;
- 4) никогда не устанавливать вентиляции без проекта, «на-глазок».

Кустарщине, имеющей место на отдельных предприятиях в устройстве вентиляции, должен быть немедленно положен конец: она пользы не приносит.

Как видно из перечисленных выше общих для всех предприятий лесохимии недостатков в области техники безопасности, все эти недостатки при достаточном внимании к ним легко устранимы и проистекают от того, что технике безопасности еще не уделяется достаточного внимания со стороны инженерно-технических работников всех степеней.

Всю работу в области техники безопасности надо подчинить одной задаче — ликвидации несчастных случаев как массового явления.

Возможность лесохимического использования кедровых лесов

М. Ф. ПЕТРОВ

На территории СССР произрастает три вида кедра: кедр сибирский, кедр корейский и кедровый стланик. Площадь с господством кедра сибирского исчисляется в 16 миллионов га, а кедра корейского, — произрастающего на Дальнем Востоке, — 4 миллиона га.

Площадь, занимаемая кедровым стлаником, до сих пор не учтена даже ориентировочно. На древесину эксплуатируются только кедровики Сибири и Дальнего Востока. Лесохимическое использование кедровых насаждений совершенно не развито. Между тем для комплексного лесохимического использования кедр сибирский и кедр корейский представляют исключительный интерес.

Подсочка кедра

Кедр корейский (*Pinus korajensis*) и кедр сибирский (*Pinus sembra*), подобно сосне обыкновенной (*Pinus silvestris*), являются смолоносами. Первые скромные опытные работы по подсочке кедра корейского относятся к 1925—1926 гг., когда проф. Любарским было подсочено несколько деревьев около г. Владивостока. С 1931 по 1933 г. подсочкой кедра занимался Дальневосточный лесопромышленный научно-исследовательский институт. При подсочке кедра корейского в подсочный сезон 1932 г. измененно-французским способом (ширина карры 9 см) получено 336 г с карры при 24 подновках, что составляет 14 г с карро-подновки. Небольшие опыты по подсочке кедра сибирского проведены СибНИИЛХЭ. На основании этих опытов сделан предварительный вывод, что кедр сибирский может быть использован для подсочки наряду с сосной. При поранении кедровых стволов отмечена такая особенность: после нанесения среза-подновки истечение живицы не прекращается более продолжительное время, чем у сосны.

Лабораторные анализы показали, что в живице кедра корейского содержится скипидара 19%, канифоли 76% и 4,3% разного рода включений. При фракционной перегонке скипидара из кедра корей-

ского и кедра сибирского получены результаты, приведенные в таблице:

	Вес в г	В % от первоначальной навески	Удельный вес при 17° Ц	Вращение плоскости поляризации
--	---------	-------------------------------	------------------------	--------------------------------

Кедр корейский

Навеска, взятая для отгона . . .	4020	100	0,8694	+ 26,37°
Фракции при 1°:				
155 — 163° . . .	2575	64	0,8632	+ 23,33°
163 — 167° . . .	532	13	0,8645	+ 25,37°
167 — 180° . . .	388	10	0,8658	+ 26,30°
Остаток	504	12	—	—
Потеря	20	1	—	—

Кедр сибирский

Фракции при 1°:				
157,5 — 160° . . .	—	12,84	0,8601	+ 19,4°
160 — 162° . . .	—	27,49	0,8601	+ 18,0°
162 — 164° . . .	—	34,79	0,8636	+ 25,2°
164 — 167° . . .	—	8,75	0,8666	+ 2,80°
167 — 172° . . .	—	9,17	0,8675	+ 41°
Остаток в колбе . . .	—	7,02	0,9088	+ 194,4°

Интересно отметить такое явление: после зимних заготовок кедра корейского на торцах пней и на торцах заготовленных сортиментов в весеннее время выделяется живица. Опытный сбор такой живицы впервые был проведен весной 1931 г. В результате с одного квадратного метра площади пневых торцов было получено 173 г живицы, с одного квадратного метра торцов бревен — 144 г. Дневная производительность рабочих при сборе с торцов бревен составляла 11,85 кг, а с торцов пней — 9,36 кг. Весной 1933 г. опыт сбора торцовой живицы был повторен в более крупном масштабе, а именно с 11 268 торцов бревен и с 1058 пней было собрано около 250 кг живицы. Общая площадь торцов бревен

составляла 1482 м², с которой собрано 210 кг живицы, что составляет в среднем 142 г с одного квадратного метра. С торцов пней собрано 35 кг живицы или с одного квадратного метра 168 г. С торцов пней через шесть дней сбор был повторен; при этом с одного квадратного метра было собрано 200 г живицы. Анализы дали такие результаты: живица с торцов бревен содержала воды 1,7% и сора 1,8%, а очищенная и обезвоженная живица — канифоли 82,8% и скипидара 18,2%. Живица повторного сбора с торцов пней имела воды 5,7%, сора 2,3%, а обезвоженная и очищенная — канифоли 78,3% и скипидара 21,7%. Дневная производительность рабочих при сборе торцовой живицы составляла 10,2 кг.

Лабораторное исследование пневого осмола кедрового было проведено тт. Любарским и Ложкиной. Водно-щелочное экстрагирование показало, что в лнях содержится терпентина 23,75% от веса сырья, т. е. не меньше, чем в пневом осмоле сосны обыкновенной. Полученный терпентин содержит 18,6% скипидара и 81,4% канифоли. При фракционной перегонке скипидара с температурой от 155° до 163°С отгонялось 52,7%, а с температурой от 163° до 180° — 22,3% от скипидара-сырца.

Исследование кедровых орехов

В ядрах кедровых орешков содержится большое количество растительного масла. Наиболее обстоятельные физико-химические исследования орехов кедрового проведены Кочергиным; по его данным, ядро от общего веса ореха составляет 42,9%, скорлупа — 55,3% и пленка (оболочка ядра) — 2,3%. В ядре содержится растительного жира 59,9%, крахмала — 12,39%, пентозана — 2,16%, клетчатки — 2,19%, белков — 16,66%, золы — 2,31% и 4,55% неопределенных веществ.

В орехах кедрового, по данным С. М. Радзюк, на ядро приходится 29,4% веса, на скорлупу — 70,6%; в ядре содержится растительного жира 52,45%. В орешках кедрового стланика ядро составляет 42,8% от веса, скорлупа — 57,2%; растительного масла в ядре — 59,43%. Сухая перегонка скорлупы орехов кедрового проведена Ногиным

в лаборатории Лесотехнической академии им. С. М. Кирова. При влажности скорлупы 17,3% получено древесного спирта — 1,70%, ацетона — 0,19%, уксусной кислоты — 1,59%, муравьиной кислоты — 0,17%, смолы — 10,5%, газа — 23,66% и угля — 40,91%.

Абсорбционная способность угля кедровой скорлупы в два раза выше, чем березового угля.

Изучение хвои кедров

Хвоя наших кедров (ореховых сосен) сравнительно давно привлекает к себе внимание. Профессор Крашенинников в своей известной книге «Описание земли Камчатской» писал: «Вящая в стланике (Pinus pumila) доброты, что им пользуются от цынготной болезни с желаемым успехом, в чем вся морская экспедиция свидетель, ибо бывшие при оной служители никаких почти других лекарств для излечения объявленной болезни не принимали, кроме стланцевого дерева и теплый вместо чаю пили и нарочитые приказы отдаваны были, чтобы привеликий котел с вареным кедровиком не сходил с огня».

П. Паллас, описывая кедровый стланец и кедр сибирский в 80 годах XVIII столетия, подчеркивал: «Молодые весенние сего кустарного кедрового побегов, или вершины, похваляются от всех наших в Сибири промышленников и мореходов как лучшее противоцынготное и бальзамическое средство, и от цынгин часто с пользою ими употребляется равным образом и от большого кедрового (кедрового) молодые вершины не менее от сей болезни полезны».

Последними исследованиями биохимических лабораторий действительно доказано высокое содержание антицинготного витамина «С» в хвое кедров. На содержание хвойно-эфирного масла в хвое кедрового стланика указывал Миддендорф еще в 1867 г. «На высотах Аладинского хребта, — писал он, — в конце мая текло много бальзама (терпентина) из отрезанных веток этого кустарника, от головной боли не могли улежать на мягких постелях, устроенных из этих веток: они сильно пахли скипидаром. Впоследствии, — подчеркивал Миддендорф, — они будут без сомнения служить ценным

материалом для добывания скипидара (хвойно-эфирного масла).

Из хвои (лапки) кедрового получено хвойно-эфирное масло кедрового. Хвойно-эфирные физико-химические константы: удельный вес — 0,841, кислотное число — 2,2, эфирное число — 38,0, содержание борнилацетата 13,2%. Хвоя кедрового и процесс накопления в ней эфирного масла изучались Г. Пигулевским. Материалом служила хвоя, взятая в Петергофском парке. Содержание масла у различных экземпляров колебалось в пределах от 0,55 до 1,43%.

Заключение

Имеющийся научно-исследовательский материал позволяет сделать вывод, что для комплексной лесохимической эксплуатации кедровые насаждения представляют большой интерес. Древесина кедрового и кедрового имеет высокие технические качества, благодаря которым эта древесина нашла широкое применение как строительный и поделочный материал, а также используется в карандашной промышленности. Кедр сибирский и кедровый являются смолоносными; путем их подсоски можно получать живицу — необходимое сырье для канифольно-скипидарной промышленности.

Кедр сибирский, кедровый и кедровый стланец имеют семена (кедровые орехи), в которых содержится свыше 50% первого сорта кедрового масла, превосходящего по своим пищевым ка-

чествам лучшие масла сельскохозяйственных культур.

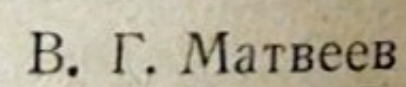
Хвоя кедров, этот «заветный отход», обладает рядом ценнейших веществ: она содержит антицинготное вещество — витамин «С», хвойно-эфирное масло, смолы. Кроме того, вываренная хвоя может быть использована для получения фурирного волокна.

Комплексное лесохимическое использование наших кедровников — неотложная задача, которая должна найти свое положительное разрешение в третьей пятилетке.

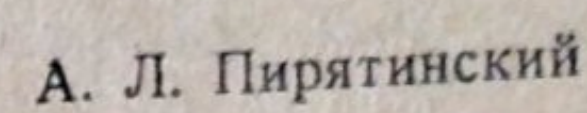
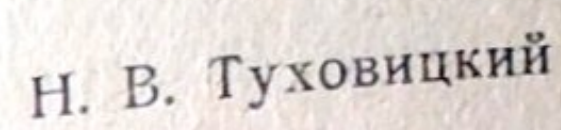
Литература

- Акад. С. Крашенинников, Описание земли Камчатской, том I, часть 2, 1786 г.
- Акад. П. Паллас, Описание растений Российской империи, 1786 г.
- А. Миддендорф, Путешествие на север и восток Сибири, 1867 г.
- Г. Пигулевский, Черты, характеризующие процесс образования эфирного масла, 1922 г.
- Любарский, Терпентин, канифоль и скипидар из кедрового кедрового, Труды Д.-В. краевого научно-исследовательского института, 1929 г.
- Карташев, Кедровое масло.
- Известия Центр. научно-исследовательского института пищевой промышленности, 1931 г.
- Кочергин, Кедровые орехи, Материалы по исследованию сельского и лесного хозяйства Томской губ., № 5, 1909 г.
- К. Ногин, Сухая перегонка отходов маслобойного производства, журн. «Маслободно-жировое дело», № 6, 7 и 8, 1933 г.
- П. Кутузов, Проблема подсоски кедрового кедрового, журн. «Лесохимическая промышленность», № 6, 1939 г.
- М. Петров, Некоторые данные о комплексном использовании кедрового кедрового, журн. «Лесохимическая промышленность», № 9, 1936 г.
- М. Петров, Кедровый стланец, журн. «Маслободно-жировое дело», № 3, 1935 г.

Профессор Леонид Петрович Жеребцов уже почти полвека ведет большую научно-исследовательскую работу и наряду с этим руководит проектированием и строительством ряда новых заводов. Крупнейшее научно-хозяйственное значение имеет изобретенный им метод скорой непрерывной варки соломенной целлюлозы, дающий сокращение капитало-вложений, снижение расходов коэффици-ентов и улучшение качества целлюлозы. Во внедрении этого метода проф.



Василий Гаврилович Матвеев работает старшим научным сотрудником и руководителем лаборатории ЦНИЛХИ, занимающейся проблемами улучшения технических качеств древесины. Под его руководством коллективом лаборатории разработаны методы и технологические процессы получения лигностона, лигнофоля, огнестойкой древесины. В. Г. Матвеев является пионером и организатором работ по получению высококачественного лигностона — заменителя бронзы и текстолита — и проявляет исключительную энергию и настойчивость при внедрении этого мате-



На основе этих достижений Экономсовет при СНК СССР принял специальное решение о внедрении лигностана и лигнофоля в различные отрасли промышленности. В настоящее время В. Г. Матвеев работает энергично и настойчиво по реализации решения Экономсовета в части оказания технической помощи потребителям этих новых древесных пластиков.

Старший научный сотрудник и руководитель канифольно-скипидарной лаборатории Николай Васильевич Туховицкий, старший научный сотрудник Абрам Львович Пирятинский, научный сотрудник Евель Григорьевич Быховский, инженер Михаил Борисович Бейлин являются ав-

торами крайне простого, но весьма эффективного метода очистки живицы. Этот метод, внедренный на всех канифольно-терпентинных заводах Главлесхима, позволяет получать живичную канифоль самых светлых марок и дает экономическую эффективность в несколько миллионов рублей в год.

Эти же четыре изобретателя дали ряд других ценных и эффективных работ.
И. В. Тиховицкий и А. Д. Пирятинский

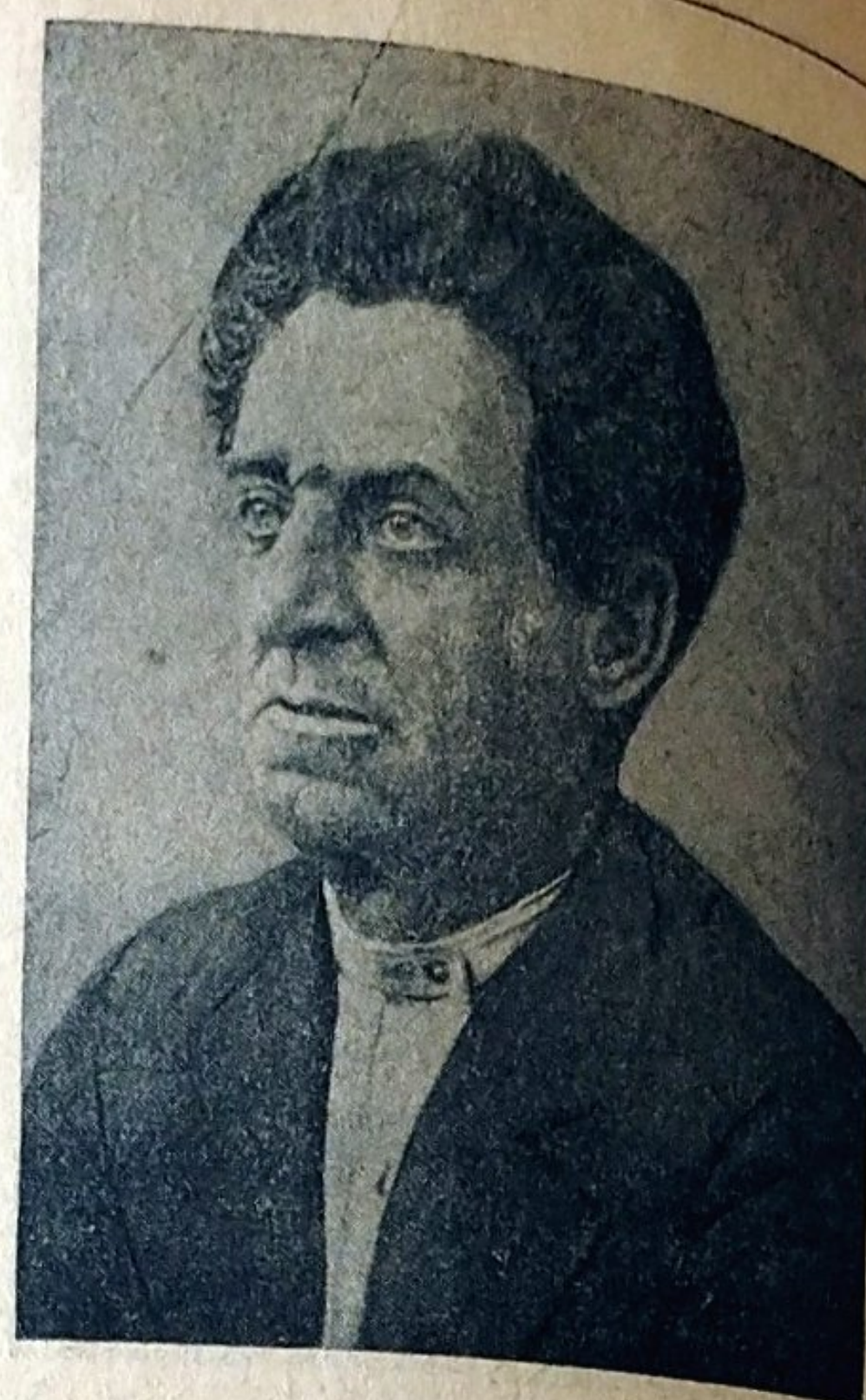
Н. В. Туховицкий и А. Л. Пирятинский почти 15 лет работают в области рационализации канифольно-скипидарных производств и получения новых высококачественных смоляных продуктов. Весьма важное значение имеет их совместное изобретение по получению высокоплавкой смолы типа винсоло из еловой серки.

Это изобретение, реализуемое на Навлинском заводе Главлеспрома, позволит снабдить этой смолой производство граммпластинок и лакокрасочную промышленность и тем самым частично заменить импортный шеллак и дефицитные фенольные смолы.

Успешные результаты достигнуты Н. В. Туховицким при разработке проблемы растворителей для канифольно-экстракционного производства, а также по рационализации самого процесса экстракции (введение дефлегмационного метода), за что Н. В. Туховицкий имеет



Е. Г. Быховский



М. Б. Бейлин

благодарность от коллектива завода «Вахтан».

А. Л. Пирятинский в настоящее время успешно работает над получением новых канифольных продуктов, в частности высококачественных канифольных масел. Им опубликовано свыше 10 научных работ, в том числе результаты важных исследований по составу живичных скипидаров.

Евель Григорьевич Быховский за 3 года дал ряд ценных работ, как, например, метод осветления экстракционной канифоли, подтвержденный при проверке в ползаводских условиях и намеченный к внедрению на заводе «Вахтан».

Инициативный рационализатор Михаил Борисович Бейлин работает в лесохимии около 20 лет (в настоящее время он сотрудник Главлесхима). При его непосредственном участии проводилась реконструкция канифольно-терпентинных заводов.

Изобретения и научные работы тт. Туховицкого, Пирятинского, Быховского, Бейлина дают высокий экономический эффект и способствуют поднятию технического уровня канифольно-скипидарной промышленности.

Иван Федорович Чистов и Сергей Николаевич Вшивцев большую часть работ

за последние годы провели совместно. Оба они — инициативные научные работники, поставившие своей задачей изыскание и внедрение на заводах Главлесхима стахановских методов в технологии. Работая в институте с 1932 г., они дали много ценных и имеющих высокую экономическую эффективность предложений. Их совместная упорная работа над вопросами интенсификации формалинового производства дала результаты в виде удвоения производительности Краснобаковского завода и увеличения выходов в 1,5 раза. Экономическая эффективность их предложений — около 2 млн. руб.

И. Ф. Чистов, проводя обследование технологического процесса Михайловского завода, достиг увеличения производительности завода с 42 до 60 м³ перерабатываемых дров в сутки, за что был премирован как институтом, так и заводом. С. Н. Вшивцев также дал ряд предложений для промышленности. Не отрываясь в своей работе от заводской практики, тт. Чистов и Вшивцев успешно дают решения ряда актуальных вопросов по интенсификации производства и использованию отходов. Так, ими разработан и внедряется на Дмитриевском заводе контактный метод очистки уксусной кислоты, повышающий выход и снижающий себестоимость уксусной кислоты. В на-



И. Ф. Чистов



С. Н. Вшивцев

стоящее время И. Ф. Чистов работает в области рационализации уксуснокислотного порошкового производства и уже достиг в этом направлении немалых результатов.

Нет сомнения, что награжденные работники ЦНИЛХИ в дальнейшей работе умножат свои достижения и дадут лесохимической промышленности новые и лучшие методы работы.

Курсы мастеров социалистического труда в системе лесохимической промышленности

М. А. ДОИЛЬНИЦЫН

(Главлесхим)

Повышенный техминимум, как неудовлетворяющий в настоящее время запросов рабочих в повышении культурно-технического и общеобразовательного уровня, с 1940 г. заменяется более совершенным видом обучения — курсами мастеров социалистического труда (КМСТ).

Курсы мастеров социалистического труда будут являться основной формой обучения без отрыва от производства рабочих-стахановцев, бригадиров и мастеров-практиков, которая позволит в основном выполнить постановление декабрьского пленума ЦК ВКП(б) 1935 г. и

XVIII партсъезда. «Осуществить крупный шаг вперед в историческом деле поднятия культурно-технического уровня рабочего класса до уровня работников инженерно-технического труда».

Курсы мастеров социалистического труда наряду с повышением культурно-технического уровня рабочих ставят себе целью подготовить из лучших рабочих-стахановцев, бригадиров и мастеров резерв для выдвижения на административно-технические должности на производстве. Курсы мастеров социалистического труда дадут слушателям: политическую,

общеобразовательную, общетехническую и специально-техническую подготовку, необходимую для дальнейшего углубления и развития стахановских методов работы, повышения производительности труда, быстрого освоения техники и организации производства, выполнения более сложных и ответственных работ по своей специальности и административно-технических обязанностей по должности.

Обучение на курсах мастеров социалистического труда осуществляется без отрыва от производства группами в 10—15 чел., которые создаются по производственно-отраслевому принципу, характеру производства или общности технологического процесса. Слушатели этих курсов должны иметь подготовку в объеме 6 классов средней школы. Для рабочих, имеющих общеобразовательную подготовку в объеме 3—4 классов начальной школы, организуются специальные группы для подготовки их в основные группы курсов.

Срок обучения в основных группах курсов мастеров социалистического труда 2½ года, или 1100 учебных часов. Учебный год начинается 1 сентября и заканчивается 30 июня.

Курсы мастеров социалистического труда организуются непосредственно на предприятиях и в химлесхозах и находятся в непосредственном ведении технического руководителя предприятия или химлесхоза.

Все поступающие на курсы мастеров социалистического труда как в основные, так и подготовительные группы подвергаются приемным испытаниям по родному языку и математике в объеме, соответствующем требованиям, предъявляемым к слушателям комплектуемых групп.

Всем слушателям курсов мастеров социалистического труда, получившим по всем предметам учебного плана оценки не ниже «посредственно» и сдавшим выпускные экзамены в государственной квалификационной комиссии, присваивается звание мастера социалистического труда. Это звание дает право:

а) преимущественного выдвижения на более сложные и ответственные работы по своей специальности;

б) занятие административно-технических должностей на производстве; брига-

диров, десятников, помощников мастеров и мастера;

в) поступления в техникум.

В 1940 г. по предприятиям Главлесхоза намечается обучить на курсах мастеров социалистического труда 2500 человек.

Так как данный вид обучения в системе Главлесхоза вводится впервые, очевидно, потребует большого внимания директоров предприятий и методистов по подготовке кадров. Необходимо сейчас же начать подготовительную работу по организации курсов, подобрать прежде всего контингент обучающихся, которых на одном предприятии должно быть при этом не менее двух групп, т. е. 20—30 человек.

Нужно подобрать специальные помещения, оборудовать их соответствующей мебелью, приборами, учебными и наглядными пособиями и рабочими местами, а также обеспечить курсы квалифицированным педагогическим и административным персоналом.

Особенно затруднительно будет на наших предприятиях отвести учебные помещения в связи с общим недостатком жилой площади. Некоторые директора предприятий будут склонны не предоставлять специальных помещений, а производить занятия попрежнему в старых уголках и конторах.

Острый недостаток помещений для обучения рабочих объясняется тем, что на протяжении ряда лет Главлесхозу не отпускают средства на строительство таких помещений. Назрел вопрос строительства специальных учебных помещений для рабочего образования на предприятиях лесохимической промышленности.

Немаловажное значение имеет и вопрос о преподавательском персонале, так как при отсутствии штатных педагогов нельзя будет добиться нужных результатов.

Необходимо вводить в систему рабочего образования штатный педагогический персонал.

Для хорошей организации и работы курсов мастеров социалистического труда потребуются и четкое оперативное руководство ГУУЗ Наркомлеса СССР, как

методического центра, особенно в части обеспечения курсов учебной документацией (учебными планами и программами). Между тем до сих пор даже не известны профили подготовки мастеров социалистического труда, хотя занятия и намечено проводить с 1 января. Нет и учебных программ, к составлению которых ГУУЗ даже не думал приступить.

Лесохимики должны своевременно устранить все недостатки и образцово организовать курсы мастеров социалистического труда, чтобы с честью выполнить почетнейшую задачу — поднять культурно-технический уровень рабочих до уровня работников инженерно-технического труда.

ИНОСТРАННАЯ ТЕХНИКА

Швеция в поисках заменителей жидкого горючего

«Chemical Age», 1939

(Socinsk Pappers tidning, 1939, 15/X, стр. 488—490)

Полная зависимость Швеции в деле снабжения ее нефтепродуктами от импорта и растущая опасность в связи с войной, крайне падения и даже полного прекращения этого импорта служит поводом к обсуждению в шведской печати вопроса о том, каковы же в Швеции внутренние возможности замены нефти и ее продуктов.

На этот вопрос довольно не ясный, но любопытный, ответ дает статья в «Гетеборгской газете торговли и мореходства», перепечатанная в английском журнале «Chemical Age».

Автор статьи говорит, что получить заменители нефтепродуктов в Швеции можно и нужно из тех примерно 20 млн. м³ древесных отходов, которые здесь ежегодно получают и будут получаться, если в связи с войной не уменьшится использование древесины. С точки зрения экономичности процессов получения из этих отходов заменителей нефтепродуктов он в порядке убывающей выгодности называет: экстракцию, перегонку и гидрирование. Причем гидрирование отнюдь не потребующему громадных капиталовложений и крайне капризному способу Бергюса, а гидрирование древесного угля и древесного газа по способу Фишера-Тропша с низким давлением и при температурах около 200°. Тем же продуктами древесины, которые должны, по его мнению, явиться главными компонентами предполагаемых к получению на ее основе жидких углеводородов, он считает терпентины и ацетон. Причем одна группа заменителей нефти, по его словам, будет иметь в основании терпены, а другая — ацетон. Комбинирование в различных видах этих двух заменителей нефти должно дать, по его мнению, горючие

и смазочные материалы более высоких качеств, чем получаемые из нефти.

Более определенны, хотя местами полны недоговорок, высказывания по этому вопросу известного специалиста в области химии древесины, проф. Хэгглюнда. Их несколько публицистический характер объясняется тем, что помещены они были первоначально в «Известиях Скандинавского банка» (а также в торговом журнале «Pappers Masse tidning» и что автор не по всем вопросам мог высказываться полностью и с достаточной ясностью.

Хэгглюнд доказывает, что жидкие нефтяные моторные горючие (только о них идет речь, а не о смазочных маслах) реально и выгодно могут быть заменены в Швеции лишь сульфитным спиртом.

Это утверждение Хэгглюнд в основном доказывает следующими тремя положениями.

А) Все другие виды заменителей нефтяных горючих в настоящей военной обстановке неприемлемы, так как для их получения требуется длительное и дорогостоящее новое строительство, или же они слишком дороги по совокупности обеих указанных причин.

На этих основаниях Хэгглюндом отвергаются: проработывавшиеся или продолжающиеся проработки в Швеции методы получения углеводородов из древесины и торфа по способам Бергюса и Фишера; гидрогенизация под высоким давлением древесных и особенно торфяных смол (хотя выработка таковых, по словам Хэгглюнда, требует сравнительно небольших капиталовложений и получаемые продукты обходятся сравнительно недорого) и, наконец, находящиеся еще в стадии лабораторной разработки способы получения органических соединений, несомненно применимых в качестве моторных горючих, из древесины путем полного разложения древесной субстанции при высоких давлениях и температуре в присутствии щелочей, натронного щелока и извести, и за-

тем сухой перегонки полученного раствора. Исходя из этих же оснований, Хэгглюнд отвергает также строительство в Швеции заводов этилового спирта из древесины по методам Бергмуса и Шоллера.

Б) Сульфитный спирт может применяться для сжигания в моторах не только в смеси с бензином (по весу 25% и даже 50%), но и полностью заменять бензин с примесью к сульфитному спирту для улучшения его пусковых качеств эфира, вырабатываемого из того же спирта. Такая смесь, особенно в соединении с бензином, дает прекрасное горючее для авиамоторов.

В) Необходимое для замены моторных горючих количество сульфитного спирта в Швеции безусловно может быть получено. Если в 1938 г. здесь выработка составила около 27 млн. л 100%-ного сульфитного спирта (причем в том же году было использовано около 20 млн. л для сжигания в моторах, около 10 млн. л — для других технических целей и около 1 млн. л — для ректификации), то на существующих сульфит-спиртовых заводах при полном использовании их мощности выработка может быть доведена до 37 млн. л 100%-ного спирта, а при применении вымывки целлюлозы это количество может достигнуть 46 млн. л. Если же увеличить количество установок по получению сульфитного спирта путем пуска их на всех тех заводах, где такая выработка рентабельна, т. е. на заводах, дающих не менее 15 тыс. т целлюлозы, то можно удвоить количество сульфит-спиртовых заводов, т. е. довести их с 20 до 40, и получить добавочно еще 30 млн. л сульфитного спирта. Исходя из этих расчетов, общее количество ежегодно получаемого в Швеции сульфитного спирта может быть доведено до 76 млн. литров.

Но это при применении существующих методов выработки целлюлозы. Если же вести варку целлюлозы по новому двухступенчатому методу (разработанному Хэгглюндом и его учениками и проверенному в заводской обстановке), отражающему значительные количества образующихся при варке сахаров от разложения, то возможно вместо указанных 76 млн. л получить 120 млн. л спирта и то при недовыработке целлюлозы против мощности заводов примерно на 18%. А при полной выработке получение спирта может быть доведено до 142 млн. л сульфитного спирта в год.

По новейшим опытам того же Хэгглюнда, проведенным в лабораторной обстановке и также основанным на двухступенчатой варке целлюлозы при ведении работы в направлении максимального получения спирта с существующих заводов, может быть получено 125 млн. л спирта, а при увеличении их количества вдвое — около 200 млн. л спирта.

Возникает вопрос, что же делать с целлюлозой в случае такой большой ее выработки и одновременного снижения основного направления ее сбыта — экспорта. Для случая, если окажется исключительная нужда в мо-

торном горючем, Хэгглюнд решает эту задачу следующим образом. Он предлагает вести работу так, чтобы получать как можно больше спирта. Получаемая в этих условиях целлюлоза не пригодна для выработки бумаги и искусственного шелка. Часть ее идет на использование в качестве продукта переработки. А в худшем случае целлюлоза подвергнута обезвоживанию, предпринятых.

В заключение Хэгглюнд говорит, что в лабораторных условиях им проведена работа по осахариванию древесины в целлюлозных варочных котлах слабой серной кислотой при максимальных давлениях, которые допускаются конструкцией этих котлов. Однако, хотя выходы спирта в этих условиях получаются вполне удовлетворительные, стоимость такого спирта настолько высока, что сейчас о применении этого способа на практике не может быть речи.

Р. Левин

Осветление канифоли по способу профессора Лябату

(Matières Grasse, Petrole, 1939 г. 15/V, стр. 103—104)

Профессор университета в Бордо (Франция) Лябату при проводившихся им исследованиях по колориметрии и спектрографии канифоли установил, что наблюдаемые при переходе от наиболее светлых к наиболее темным маркам канифоли ландов изменения цвета — явления чисто количественного порядка, так как все оттенки канифоли качественно идентичны.

Другими словами, проф. Лябату было установлено, что все марки канифоли ландов имеют один и тот же цвет и что отличающиеся они одни от других лишь интенсивностью этого цвета. Если принять, что любая марка канифоли образуется в результате растворения окрашенного тела в неокрашенном, то вполне ясно, что интенсивность окраски отдельных марок зависит исключительно от степени концентрации в каждой из них окрашенного тела.

Считая канифоль твердым раствором, проф. Лябату искал путей получения ее в кристаллическом состоянии. Для этого он стал изучать явления, сопровождающие плавление канифоли.

При нагревании канифоли с +70° до +120° Ц она переходит из твердого состояния в жидкое непрерывно, причем не наблюдается образования внутри ее кристаллов и невозможно установить точную температуру ее плавления. Эта неопределенность критической точки плавления канифоли полностью подтверждает данные, полученные спектро-колориметрическим путем.

Если выдержать в течение определенного времени образец светлой канифоли при постоянной температуре в +110° Ц, то можно установить в нем наличие центров образования кристаллов, которые, все разрастаясь, заполняют весь образец, так что спустя несколько дней он имеет вид непрозрачного

агрегата из переплетающихся кристаллов. Кристаллизация может быть значительно ускорена, если, выдерживая температуру образца в +110° Ц, заразить его кристаллами, образовавшимися в какой-либо предшествующей операции. Если отделить, например, путем фильтрования полученные кристаллы, можно установить, что они не имеют единой определенной точки плавления; стало быть, они не однородны. Но при подогреве до +120° эти кристаллы разлагаются на две части: на жидкую окрашенную часть и на новые кристаллические массы, которые плавятся лишь при температуре выше +120° Ц.

Эти результаты являются бесспорным доказательством того, что канифоль действительно представляет твердый раствор, по крайней мере, двух тел с различными точками плавления, из которых одно бесцветно, а другое — окрашено.

Путем непосредственного применения результатов этих теоретических исследований в заводской практике удалось создать способ отделения окрашенной части канифоли от ее светлой части, т. е. способ отделения совершенно бесцветной канифоли. Отделение осуществляется путем фильтрования горючей канифоли под усиленным давлением в фильтрессах совершенно того же типа, который применяется в стеариновом производстве. До такого отделения канифоль подвергают кристаллизации по тому способу, который применяется при отделении бесцветной стеариновой кислоты от окрашенной олеиновой кислоты. В результате стекает темная жидкость, а масса, задержанная фильтрующим слоем, представляет собой агломерат из кристаллизованной канифоли, который затем медленно плавят, не допуская доступа воздуха, и таким путем получают в глыбу бесцветной и прозрачной канифоли.

Р. Л.

Различие в составе американских парового скипидара и терпентинного масла

(По докладу Бюро химии и почв США) Nav. Stor. Rev. 29/I 1938.

Паровой скипидар и терпентинное масло схожи в следующих отношениях: основным компонентом обоих является α -пинен и очень близки их физические показатели.

Главные различия их таковы:
1) α -пинен, занимающий большое место в терпентинном масле, почти совершенно отсутствует в паровом скипидаре;

2) моноциклические терпены, лишь в небольших количествах содержащиеся в хвостовых фракциях терпентинного масла, образуют значительную часть углеводородов парового скипидара в виде дипентена, терпинена и терпинолена;

3) в паровом скипидаре содержатся следы бензальдегида, фурфурола, фенольных эфиров и терпеновых спиртов, в особенности фенхилового спирта; этим он резко отличается от терпентинного масла.

Бюро разработало практически приемлемые способы количественного определения содержания отдельных групп спиртов, а также микрометоды, пригодные для установления присутствия представляющих весьма малые фракции отдельных спиртов.

Нетерпеновые компоненты — производные фенолов и фенольных эфиров — были найдены в очень небольших количествах. Количественное определение присутствия фенольных эфиров велось путем установления наличия метоксидов.

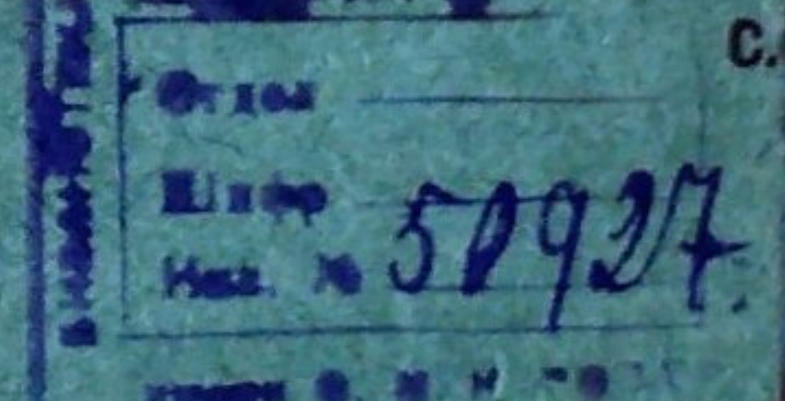
Эфиры целлюлозы из древесных опилок

Англ. пат. № 508547, 1937 г. I. G. Farb. Akt. Ges. (Chem. Trade Journal, 2733, 1939, стр. 288)

Предварительно пропитанная древесина подвергается этерификации монохлоруксусными кислотами или их солями, например монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью. В результате получается продукт, растворимый или способный растворяться в воде, но не растворимый в органических растворителях. Предварительная пропитка древесины производится раствором едкого натра при нормальном или повышенном давлении таким образом, что лигнин, пентозаны и смолыстые составные части в значительной мере не удаляются. Например, смесь буковых или сосновых опилок с раствором едкого натра оставляют стоять несколько часов, при желании, под давлением; к смеси добавляют монохлоруксусную кислоту или ее натриевую соль и оставляют стоять на несколько дней при 20—25° Ц.

Смесь освобождают от солей и избытка едкого натра экстракцией соответствующим растворителем, например этиловым или метиловым спиртом. При желании можно выделить эфиры воднорастворимых карбоновых кислот прибавлением разбавленных кислот, например уксусной кислоты. Смесь на англ. пат. № 343524.

С. Н.



Техн. ред. С. И. Шмелькина

РЕДКОЛЛЕГИЯ

Уполн. Мособлгорлита Б—3168. Тираж 2700.

Изд. № 50

Формат бумаги 72×105/16

Объем 3,75 п. л. 6,3 уч. авт. л. Сд. в набор 13/I 1940 г. Зн. в п. л. 61600. Подл. к печ. 11/II 1940 г.

Тип. „Красное знамя“, Москва, Сушевская, 21. Зак. тип. 112.

Цена 2 руб.

Государственное лесное техническое издательство
ГОСЛЕСТЕХИЗДАТ

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА

НА ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ
на 1940 год

БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

● Ежемесячный производственно-технический журнал ●
Орган Наркомлеса СССР

Журнал освещает опыт стахановцев целлюлозно-бумажных фабрик, изобретательство и рационализацию на производстве, работу передовых фабрик, научно-технические вопросы, пути лучшего использования оборудования и повышения качества продукции, экономику, планирование и новое строительство в целлюлозно-бумажной промышленности. Особое внимание в 1940 г. журнал будет уделять вопросам борьбы с производственными потерями, прооями волокна и браком продукции.

ОБЪЕМ ЖУРНАЛА 5 ПЕЧАТНЫХ ЛИСТОВ

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА:

на год — 24 руб. ● на полгода — 12 руб.
● Цена отдельного номера 2 рубля ●

Лесохимическая промышленность

Ежемесячный производственный и научно-технический журнал

Орган Наркомлеса СССР

Журнал освещает работу лесохимических заводов и подсобных промыслов, теоретические и практические вопросы работы инженеров, техников, мастеров, бригадиров и стахановцев предприятий, вопросы подготовки кадров и перспективного планирования, проектирование и строительство новых предприятий, работу научно-исследовательских институтов.

ОБЪЕМ ЖУРНАЛА 4 ПЕЧАТНЫХ ЛИСТОВ

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА:

на год — 24 руб. ● на полгода — 12 руб.
● Цена отдельного номера 2 рубля ●

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ: Гослестехиздатом — Москва, 12, Рыбный пер., д. 3; отделением Гослестехиздата — Ленинград, Апраксин двор, корпус 42; общественными организаторами подписки на предприятиях и повсеместно Союзпечатью и на почте.