

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

Комплексная химическая переработка древесины

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2012**

УДК 676.16(072)

ББК 35.76.я7

X465

Комплексная химическая переработка древесины: учебное пособие / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко/ СПбГТУРП. - СПб., 2012. – 74 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются значение древесины как уникального сырья в химической технологии, основные направления комплексной химической переработки всей биомассы дерева, изложены характеристики, свойства и направления применения получаемых основных товарных продуктов.

Предназначается для студентов специальностей 240100, 240401, 240406, и 240501 всех форм обучения.

Рецензенты: доцент кафедры органической химии СПбГТУРП, канд. хим. наук Тамм Л.А.;

доцент кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) канд. техн. наук Дворко И.М.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой комплексной химической переработки «Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров» (протокол № 8 от 24 сентября 2012 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета «Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров» (протокол № 1 от 9 октября 2012 г.).

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Т.А.Смирнова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Компьютерная верстка И. Р. Сердобинцева Темплан 2012 г., поз .90

Подп. к печати 13.11.12 Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Печ. л. 4,75; уч. изд. л. 4,75 Тираж 100 экз.

Изд. № 90. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2012

© Р.Г.Алиев, Е. А. Павлова,
Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, 2012

Введение

Древесина является одним из важнейших видов сырьевых ресурсов, занимая 4-е место после нефти, газа и угля. Мировые запасы ее оцениваются в 350 – 400 млрд. м³. потребности в этом виде сырья постоянно увеличиваются, только за последние 30 лет ежегодное потребление возросло почти в 2 раза и составляет 3,5- 4,0 млрд. м³.

Растущий спрос на древесное сырье нельзя удовлетворить только увеличением объема заготовок, так как возникает опасность исчезновения лесов, являющихся важным средообразующим и климаторегулирующим фактором.

Кроме того, добыча сырья становится все дороже при освоении территорий, отступающих от транспортных магистралей и обжитых мест. Поэтому рациональное и экономное использование лесных ресурсов является важнейшей задачей лесоперерабатывающей промышленности, в решении которой можно выделить следующие направления:

- совершенствование структуры потребления древесного сырья.

Номенклатура материалов и изделий из древесины постоянно расширяется и за последние 25 лет увеличилась в 5 раз, превысив 20 тысяч наименований, 95 % которых получают методами химической и химико-механической переработки.

В странах с развитой лесоперерабатывающей промышленностью до 40-60 % древесного сырья подвергается химической переработке (в нашей стране 15 -17 %), что в 1,5 – 2 раза снижает стоимость производимой продукции из единицы объема потребляемой древесины;

- вовлечение в хозяйственный оборот разнообразных древесных отходов.

Кусковые отходы являются полноценным сырьем для производства технологической щепы, используемой в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП), производстве древесных плит, гидролизной промышленности. Опилки также используются в гидролизной промышленности, производстве древесных плит, ЦБП, сельском хозяйстве, при производстве кирпича, в виде топливных брикетов и т.д.;

- расширение объемов переработки древесины лиственных пород и низкокачественной древесины (тонкомерной, фаутной, сухостойной, ископаемой, затопленной и т.д.).

Запасы древесины в России около 80 млрд. м³, что составляет 20 – 23 % от общих мировых запасов. Однако эти запасы распределяются не равномерно по территории страны. Большая часть лесов (75 – 78 %) сосредоточена в азиатской части страны и удалена от транспортных магистралей, тогда как большинство перерабатывающих предприятий находится в европейской части. Дополнительным резервом сырья для них являются неосвоенные ресурсы древесины лиственных пород, ежегодная заготовка которой в Европейско-Уральской зоне может быть увеличена на 40млн. м³.

Значительную часть наших лесов составляет низкокачественная древесина (сухостойная, тонкомерная и др.), которая, несмотря на различие в химическом составе от товарной, может быть использована для химической переработки. В основном, в виде добавки к здоровому сырью;

- организация производства побочной продукции.

Хорошо организованное производство побочной продукции повышает степень использования древесного сырья, позволяет получить целый ряд ценных продуктов, повысить технико-экономическую эффективность основных производств и решить экологические проблемы. Только при производстве целлюлозно-бумажной продукции образуется до 200 видов твердых, жидких и газообразных отходов. Основными из них являются кора, древесные отходы, продукты химической переработки древесины, а также осадки, образующиеся при очистке сточных вод. На базе этих отходов можно организовать производство таких видов побочной продукции, как талловые продукты (талловое масло, талловая канифоль, жирные кислоты), скипидар, модифицированные лигносульфонаты, этанол, кормовые дрожжи, древесноволокнистые плиты, ванилин, диметилсульфид, диметилсульфоксид и др. За счет сжигания коры, древесных отходов, сухих веществ отработанных варочных растворов, неконденсирующихся газов получают пар и энергию. Кору также можно использовать для приготовления удобрений, в производстве древесных плит и т.д. В результате организации производства побочной продукции технико-экономическая эффективность основных производств повышается: целлюлозного на 15-22 %, полуцеллюлозного – на 7-15 %, древесно-массного (с учетом утилизации побочного тепла от дефибрирования и рафинирования балансов и щепы) – на 5-7 %.

Следовательно, решить проблему рационального и экономного использования древесного сырья в различных отраслях лесной и лесоперерабатывающей промышленности можно только путем его комплексной переработки. Комплексная переработка древесного сырья подразумевает организацию практически безотходного производства с полной утилизацией всех образующих отходов. Обеспечить комплексность переработки древесного сырья можно, главным образом, используя химические и химико-механические методы, которые имеют целый ряд преимуществ: возможность переработки любых видов древесного сырья как по породному составу, так и по качеству; возможность переработки различных древесных отходов; широкая номенклатура выпускаемой продукции; потенциальная возможность переработки всей биомассы дерева; т.е. древесины, коры, древесной зелени, которые сильно отличаются по своим потребительским свойствам.

Комплексное использование древесного сырья, также способствует сохранению лесных массивов. Так, использование 1 тыс. м³ древесных отходов сохраняет от вырубki 3 га леса, а использование 1 тыс. т макулатуры позволяет сохранить 10 га леса.

Необходимо также отметить, что комплексная переработка сырья и отходов является основой экологически безопасных промышленных технологий, то есть технологий, не нарушающих экологического равновесия в природе.

В учебном пособии «Комплексная химическая переработка древесины» рассматриваются проблемы комплексного использования древесного сырья на предприятиях химической переработки древесины, то есть на предприятиях целлюлозно-бумажной, гидролизной и лесохимической промышленности.

1. Характеристика биомассы и экологические проблемы технологических процессов химической переработки древесины

1.1. Характеристика биомассы

Древесное сырье имеет весьма сложное строение и состоит из разных компонентов, поэтому в тех случаях, когда рассматривается масса всего дерева, часто используют термин *биомасса* (биомассу растений также называют фитомассой).

В растущем дереве выделяют три основных части: крону, ствол и корневую систему. В кроне, являющейся совокупностью ветвей и листьев (в частном случае, хвои), происходит образование питательных веществ в результате фотосинтеза. Корневая система закрепляет дерево в почве и поглощает из нее воду и растворимые минеральные вещества. Ствол поддерживает крону и обеспечивает передачу веществ от кроны к корням (нисходящий ток) и наоборот (восходящий ток). В среднем биомасса хвойных и лиственных пород распределяется следующим образом: ствол – 60-65 %, крона и вершинки – 15-20 %, корни и пень – 15-30 %.

Существующая технология лесозаготовительных работ приводит к отделению от стволовой части дерева вершинок вместе с кроной и пней вместе с корнями, которые оставляют на лесосеках. При использовании только стволовой древесины потери биомассы уже при лесозаготовке могут составить 35-40 %. При лесопилении отходы достигают 25-40 % и деревообработке – 25 % и более. Поэтому только комплексная переработка может обеспечить высокую степень использования всей биомассы дерева.

Под древесиной понимают освобожденную от коры ткань ствола, ветвей и корней. В общей биомассе на долю древесины приходится, в среднем 82 %, коры 15 % и древесной зелени – 3 %. Эти компоненты биомассы настолько различны по своему строению и составу, что для их квалифицированного использования требуется предварительное разделение этих компонентов.

В общем случае, когда говорят о строении, составе и свойствах

древесины, подразумевают при этом только стволую древесину, как наиболее широко используемую часть древесины.

1.2. Основные способы химической переработки биомассы дерева

Древесина является возобновляемым сырьем и ее значимость в качестве органического сырья будет возрастать по мере истощения других природных источников углеводов (уголь, нефть, природный газ, горючие сланцы и т.д.). Из древесины можно получить практически любой из продуктов нефтехимического синтеза.

Химическая переработка древесины осуществляется воздействием на древесину щелочей, кислот, кислых солей, сернистой кислоты, растворителей, а также термическим разложением.

1.3. Экологические проблемы технологических процессов химической переработки древесины

Современное состояние отраслей химической переработки древесины способствует возникновению целого ряда экологических проблем на предприятиях. Существующие технологии связаны со значительным потреблением свежей воды, а также приводят к образованию большого количества твердых, жидких и газообразных отходов. Некоторые из них являются токсичными. Применяемые методы выделения отдельных компонентов часто затрудняют переработку и утилизацию остальных компонентов биомассы дерева.

Основным источником загрязнений в ЦБП является производство волокнистых полуфабрикатов и растворимой целлюлозы. Ежегодно ЦБП потребляет свыше 3 млрд. м³ свежей воды, сбрасывая значительное количество загрязненных сточных вод. Затраты на строительство очистных сооружений достигает 20-25 % общих затрат на строительство целлюлозных заводов.

На сульфат-целлюлозных предприятиях удельные расходы свежей воды на тонну целлюлозы достигают 60-80 м³ для небеленой целлюлозы и до 400 м³ для растворимой целлюлозы.

Сульфатные варочные процессы оказывают отрицательное воздействие на воздушный бассейн. Заводы сульфатной целлюлозы, даже без учета выбросов из энергетических котлов, на 1 т целлюлозы выбрасывают в среднем до 20 тыс. м³ парогазовых выбросов, в которых может содержаться до 30-120 кг пыли, до 30 кг диоксида серы и сероводорода и до 40 кг оксидов азота. Кроме того, в этих выбросах содержится большое количество таких дурнопахнущих соединений, как метантиол (метилмеркаптан), диметилсульфид и диметилдисульфид. Экологическую опасность представляют стоки отбельных цехов как в сульфатном, так и в сульфитном производстве.

Во всех способах получения древесной массы используемая вода также в той или иной степени загрязняется, и требуется очистка сточных вод. Регенерация используемых химикатов экономически целесообразна только при выходе волокнистого полуфабриката не более 88 % с тем, чтобы содержание сухого остатка в сточных водах было не ниже 12 %. Таким образом, перед отраслью стоит задача комплексного рационального использования сырья, уменьшения в несколько раз количества потребляемой свежей воды и значительного сокращения производственных выбросов при одновременном расширении производства основных видов продукции.

2. Комплексная химическая переработка отработанных сульфатных щелоков

Традиционная сульфатная варка целлюлозы проводится водными растворами гидроксида и сульфида натрия (белый щелок) при (165...178 °С) в варочных котлах непрерывного и периодического действия. Древесная щепка пропитывается варочными реагентами, нагревается и подвергается варке.

Делигнификация зависит от концентрации гидроксид- и гидросульфид-ионов и температуры. Расщепление α - и β -эфирных связей приводит к деструкции лигнина и его переходу в варочный раствор в виде тиолигнина, то есть лигнина, содержащего сульфидную серу (до 5 %). Высокая температура варки (~175 °С) способствует отщеплению основной массы этой серы в виде элементной серы, т.е. в ходе варки происходит окисление серы. Расщепление метиларильных простых эфирных связей приводит к образованию метанола и большого количества, летучих дурнопахнущих серусодержащих соединений (метантиол, диметилсульфид, диметилдисульфид), которые накапливаются в отработанном щелоке.

Гемицеллюлозы и некоторая часть целлюлозы в процессе варки подвергаются процессам деполимеризации, щелочного гидролиза и окислению до различных органических кислот, которые накапливаются в отработанном щелоке. Экстрактивные вещества (жиры, воски, смоляные кислоты, стеринны и др.) – в виде натриевых солей смоляных и жирных кислот также накапливаются в отработанном щелоке. В результате белый щелок по окончании варки приобретает темно-коричневый цвет и превращается в «черный щелок».

2.1. Регенерация отработанного сульфатного щелока

Способ производства целлюлозы нерентабелен без налаженной системы переработки отходов, включающей в себя регенерацию неорганических химикатов и утилизацию органических остатков.

Состав отработанных (черных) сульфатных щелоков значительно

варьируется в зависимости от породы древесины, используемой в качестве сырья и условий варки. Однако основными компонентами черного сульфатного щелока являются: мелкое волокно целлюлозы, сульфатное мыло, щелочной лигнин, низкомолекулярные органические и неорганические вещества.

Перед регенерацией химикатов (неорганических веществ), затраченных на варку, проводится подготовка щелока, включающая следующие операции: удаление из щелока сульфатного мыла, удаление мелкого волокна, окисление сульфатного черного щелока воздухом.

Удаление из щелока отработанного сульфатного мыла (СФА-мыло) производится путем отстаивания в больших баках, служащих одновременно запасными резервуарами. Сульфатное мыло представляет собой смесь натриевых солей, смоляных и жирных кислот. Для лучшего выделения мыла из щелока повышают концентрацию щелока за счет частичного возврата предварительно сгущенного черного щелока. Выход мыла может достигать, в зависимости от породы древесины, до 140 кг на 1 т целлюлозы. Из выделенного сульфатного мыла можно получить 70-75 мас. % жирных кислот и 55-60 мас. % смоляных кислот и неомыляемых веществ.

Сульфатное мыло содержит **фитостерин**, который извлекают растворением мыла в этаноле или в этилацетате при нагревании, затем декантируют и охлаждают. Очищенный фитостерин используют для лечебных мазей, паст, биологически активных косметических препаратов.

Из сульфатного мыла действием 30 %-й серной кислоты при нагревании получают **сырое талловое масло**, которое можно использовать в горнорудной промышленности для флотации окисленных руд, в частности, в качестве реагента – собирателя при обогащении фосфоритной руды, при изготовлении некоторых видов эмульгаторов, смазочно-охлаждающих жидкостей, сиккативов и т.д.

Но основную часть таллового масла подвергают ректификации для получения **талловой канифоли** (10-15 % от общей массы сырья) и **талловых жирных кислот** (60-70 %). Остаток после ректификации – **талловый пек** (20-30 %) омыляют раствором щелочи или соды и получают **пеквый клей** (клей – пасту), применяемый для проклейки тарного картона и некоторых видов бумаги. Талловый пек в смеси с эпоксидными, фенолформальдегидными и другими смолами находит широкое применение и как антикоррозионное покрытие.

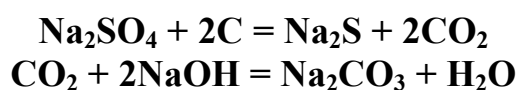
Для улавливания мелкого волокна из щелока устанавливают наклонные сетки, барабанные фильтры, фильтры – прессы. Фильтры целесообразнее устанавливать на потоке отстоянного щелока из баков, так как в процессе отстаивания мыла мелкое волокно флотируется вместе с сульфатным мылом и щелок частично очищается от волокна. Мелкое волокно используется в дальнейшем для производства порошковой целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и т.д.

Окисление сульфатного черного щелока воздухом применяют в первую очередь для того, чтобы соединения серы (меркаптаны) в черном щелоке окислить в тиосульфаты. При сульфатном способе производства целлюлозы соединения серы являются источником неприятных запахов. Высвобождаясь в процессе выпаривания и сжигания отработанного щелока, соединения с неприятным запахом поступают в атмосферу. В результате окисления в тиосульфат эти соединения теряют летучесть и уже не могут служить источником загрязнения воздуха.

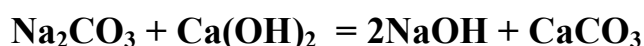
Процесс регенерации щелока включает три стадии: выпарку, сжигание и каустизацию щелоков.

Выпарка черного щелока производится на выпарных установках до содержания сухого остатка 55-65 %. После выпарки щелок поступает на сжигание. В процессе сжигания органическая часть щелока (65-70 %) сгорает полностью до углерода (С), а минеральная часть в виде расплавленного остатка – плава поступает на растворение. Раствор плава в воде или в слабом белом щелоке называют зеленым щелоком.

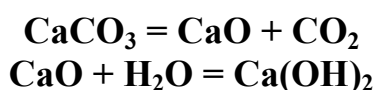
При сжигании черного щелока свободный и связанный гидроксид натрия превращается в кальцинированную соду (Na_2CO_3). Кроме этого, для восстановления потери химикатов к сжигаемому щелоку добавляют сульфат натрия, который в печи восстанавливается:



Зеленый щелок идет на **каустизацию**:



Степень каустизации 85-90 %. Из каустизационного шлама (CaCO_3) снова получают гидроксид кальция:



Степень регенерации шлама 90-95 мас. %.

2.2. Утилизация органических веществ

Летучие экстрактивные вещества древесины (терпеновые углеводороды) удаляются из варочного котла в процессе подъема температуры (терпентинные сдувки) и образуют так называемый сульфатный скипидар в количестве 5-10 кг на 1 т целлюлозы. Скипидар используется в лакокрасочной, парфюмерной и фармацевтической промышленности.

Наряду с регенерацией черного щелока, приводящей к сжиганию

органических веществ, применяют процесс извлечения их с целью получения различных ценных продуктов: щелочного лигнина, уксусной, муравьиной, щавелевой, пропионовой кислот и диметилсульфида.

Щелочной лигнин, имеющий фенольную природу, легко высаживается из раствора при подкислении щелока любой минеральной или органической кислотой. При осаждении углекислотой лигнина из щелоков натронной варки листовенных пород получается препарат под названием *мидол*. Расход углекислоты составляет 2 кг на 1 кг мидола. Мидол высаживается из щелока в виде тонкодисперсного желатинообразного осадка, который практически невозможно отфильтровать. Поэтому его подвергают коагуляции путем нагревания до 140 °С и быстрого охлаждения до 40 °С при непрерывном перемешивании, затем осадок отфильтровывают, промывают, просушивают, распыляют в тонкий порошок и готовый мидол пакуют. Выход мидола составляет около 30% от массы органического остатка черного щелока. Остальные 70 % органических веществ остаются в растворе и могут быть использованы обычным способом путем сжигания в содорегенерационном котле (СРК).

Мидол нерастворим в воде и в разбавленных минеральных кислотах, но легко растворим в щелочах и в полярных органических растворителях (кислотах, спиртах, аминах). Содержание метоксидов в мидоле составляет 21,5 %. Мидол, например, довольно широко применяется как литейный крепитель при формовке опок, для замены дорогостоящих фенолформальдегидных смол.

Сернокислотный метод осаждения щелочного лигнина заключается в подкислении горячего черного щелока 30 % -й серной кислотой до pH 4,0-4,5. Выход сернокислотного лигнина значительно выше, чем при осаждении углекислотой, и достигает 60-65 % от суммы органических веществ щелока.

Наличие в щелочном лигнине значительного количества реакционно-способных гидроксидов послужило поводом к его использованию в производстве пластиков. Наибольший интерес имеет применение щелочного лигнина для изготовления слоистых пластиков на бумажной основе – так называемых *ламинатов*. Технология получения заключается в том, что порошок лигнина примешивают к целлюлозе при размоле в количестве примерно до 50 % от массы волокна. Далее отливают и сушат бумагу, прессуют под давлением 50 МПа и при температуре 170-180 °С в течение 30-60 мин. Натуральный цвет пластика – темно-коричневый, но для декоративных целей ему можно придать различные другие цвета и оттенки.

Кроме производства пластиков, щелочной лигнин находит себе много других областей использования. Щелочной лигнин является хорошим эмульгатором для асфальтов. При добавке его к асфальтам вместе с талловым маслом получают стойкие эмульсии. Они находят применение для асфальтирования улиц и для проклейки картона. Одним из эффективных направлений использования щелочного сульфатного лигнина является применение его в резиновой промышленности вместо сажи в качестве

усилителя синтетического каучука. Лигнин вводится в резиновую смесь в виде щелочного раствора или в сухом виде в количестве 5-10 %.

Из сульфатного лигнина прямым окислением черного щелока воздухом получают *ванилин*. Окисление проводят в присутствии катализатора (медный купорос) в автоклаве под давлением 0,75 МПа в течение 2 ч при 130 °С, с добавкой 8 % к массе щелока. Выход кристаллического ванилина составляет около 1 кг из 1 м³ щелока, или 0,5 % от массы сухого вещества.

Для получения муравьиной, уксусной, фумаровой, щавелевой, молочной, малоновой, янтарной кислот черный щелок окисляется кислородом при температуре 140-170 °С в течение 1,5 ч. Концентрация щелока может колебаться в пределах от 20 до 30 % сухого вещества. Для выделения кислот из окисленного щелока его подкисляют серной кислотой до рН 2 и отделяют осадок лигнина. Фильтрат экстрагируют диэтиловым эфиром для извлечения муравьиной и уксусной кислот, выход которых составляет от 70 до 140 кг на 1 т целлюлозы. Изменяя щелочность исходного щелока, можно регулировать выход отдельных кислот.

Для получения щавелевой кислоты используют сульфатную патоку, которая получается из маточного раствора после осаждения лигнина и отгонки летучих кислот. Упаренный маточный раствор с содержанием 38 % сухих веществ отстаивают при комнатной температуре в течение 12-15 ч для выделения кристаллов сульфата натрия, который отфильтровывают. Маточный раствор упаривают до сиропообразного состояния, получается темного цвета патока с приятным запахом жженого сахара, содержащая 60 % органических веществ, 15 % сульфата натрия и 25 % воды, при окислении которой получается щавелевая кислота. Окисление патоки проводят смесью азотной кислоты (плотностью 1,34 г/см³) и серной кислоты (плотностью 1,82 г/см³) в присутствии пентаоксида ванадия в качестве катализатора.

В качестве побочного продукта при сульфатной варке, за счет частичного отщепления метоксильных групп лигнина в небольшом количестве (около 3 кг на 1 т целлюлозы) образуется диметилсульфид. Этот продукт является исходным сырьем для получения диметилсульфоксида, применяемого в химической промышленности.

3. Утилизация сульфитных щелоков

Сульфитную варку целлюлозы проводят водными растворами сернистой кислоты и ее солей – оснований. Растворы готовят, абсорбируя газообразный SO₂ раствором основания. В варочном растворе, в зависимости от рН и вида основания будут присутствовать такие участвующие в химических превращениях лигнина нуклеофилы, как гидратированный диоксид серы (SO₂•H₂O) до рН около 4, гидросульфит-ион (SO₃H⁻) до рН около 9 и сульфит-ион (SO₃²⁻) при рН выше 9. Кроме того, на характер и степень химического превращения полимеров древесины при рН < 7 влияет

концентрация протонов, при $pH > 7$ – концентрация гидроксид-ионов.

Соответственно, различают:

- сульфитную варку ($pH 1,5 \dots 2,8$);
- бисульфитную варку ($pH 3,5 \dots 5,0$);
- нейтрально-сульфитную (в начале варки $pH 8 \dots 10$, к концу варки понижается до 6);
- щелочную сульфитную (в ходе варки $pH > 10$).

В многоступенчатых (обычно двухступенчатых) варках меняют pH или концентрацию варочных реагентов на разных ступенях.

3.1. Состав отработанных щелоков

В состав отработанных сульфитных щелоков входят: моносахариды, образующиеся в результате процесса гидролиза гемицеллюлоз и некоторой части целлюлозы; органические кислоты, образующиеся за счет частичного разрушения моносахаридов; лигносульфонаты (сульфинированный лигнин). Содержание органических веществ совместно с минеральными составляет 9-12 мас. %.

Распределение органических веществ в отработанных щелоках сульфитной варки целлюлозы нормального выхода представлено в таблице 1.

Таблица 1

Компоненты	Порода древесины	
	ель	береза
	% к массе органических веществ	
1. Сахара	28	40
2. Уксусная кислота	3	13
3. Альдоновые кислоты	6	8
4. Уроновые кислоты	2	4
5. Метанол, экстрактивные вещества и другие соединения	2	3
6. Лигносульфонаты	59	32

Состав сахаров зависит, главным образом, от породы древесины. При сульфитной варке древесины ели с получением целлюлозы нормального выхода гексозы составляют, в среднем, две трети массы сахаров, пентозы – одну треть, с повышением выхода целлюлозы доля гексоз снижается, а при варке целлюлозы для химической переработки в результате частичного гидролиза трудногидролизуемых гемицеллюлоз возрастает до 75 %.

При варке лиственной древесины 90 % сахаров – это пентозы, почти полностью представленные ксилозой.

3.2. Биохимическая переработка отработанных щелоков

Важнейшее направление переработки моносахаридов отработанных сульфитных щелоков – биохимическая переработка, позволяющая получить этанол, диоксид углерода, белковые кормовые дрожжи и другие органические соединения.

Биохимическая переработка щелоков, в зависимости от состава моносахаридов проводится на *спиртодрожжевом* или *дрожжевом* производствах.

В спиртодрожжевом производстве вначале утилизируются только гексозы, подвергающиеся спиртовому брожению. Остаток после отгонки спирта, так называемая сульфитно-спиртовая барда (ССБ), содержащая пентозные сахара и органические кислоты, используется как среда для выращивания кормовых дрожжей.

Другой путь биохимической переработки щелоков – выращивание дрожжеподобных микроорганизмов, обладающих способностью усваивать гексозы, пентозы и многие органические кислоты.

При биохимической переработке сульфитных щелоков выработка продуктов на 1 т целлюлозы нормального выхода из древесины ели в спиртодрожжевом производстве составляет – спирт этиловый 95 %-й 75-95 дм³, дрожжи белковые кормовые 30-35 кг, жидкая углекислота около 30 кг; в дрожжевом производстве – дрожжи белковые кормовые 90 - 110 кг. При существенном повышении выхода волокнистой массы первая схема становится менее экономичной в связи с фиксированием глюкоманнана в твердом остатке и целесообразно перерабатывать щелока только в кормовые дрожжи.

При использовании древесины лиственных пород переработку сульфитных щелоков осуществляют только по второму направлению. При этом возможно выделение в качестве товарного продукта уксусной кислоты и химическая переработка пентоз с получением фурфурола.

Одним из основных условий обеспечения биохимических процессов является постоянство состава перерабатываемого раствора и отсутствие в нем веществ, ингибирующих жизнедеятельность культур микроорганизмов или химически связывающих промежуточные продукты биосинтеза. С этой целью проводят предварительную подготовку сульфитного щелока к биохимической переработке.

Современная аппаратура ряда узлов ограничивается содержанием целлюлозных волокон в щелоке до 50 мг/л. При отборе в баках его концентрация превышает 150 мг/л. Поэтому удаление избытка волокна предшествует всем остальным операциям.

Первая основная операция – десульфитация щелока. Содержание SO₂ в щелоке снижается обработкой его паром в тарельчатой или посадочной колонне при температуре щелока 95-97 °С. Для этого поступающий щелок

подогревают в теплообменнике щелоком, выходящим из колонны с температурой перегрева 105-110 °С. Если содержание соединений SO₂ в выходящем из колонны щелоке не превышает 0,2-0,22 %, то практически все сахара находятся в свободном состоянии и доступны для биохимической переработки.

Щелок после десульфитации подвергают нейтрализации. В качестве нейтрализующего агента применяют известковое молоко (Ca(OH)₂) с активностью 100 г/дм³ СаО. В процессе выдерживания (в выдерживателе) в щелок также вводят растворы питательных солей: N, P, K, (аммофос, аммофоска). В отстойниках непрерывного действия кристаллы шлама удаляются. Осветленный раствор охлаждают до 30-37 °С, вводя одновременно через дозатор 25 %-ю аммиачную воду, выполняющую две функции – доведение раствора до необходимой величины рН (4,2 – 4,8) и обогащение его азотом. Далее раствор, который теперь называется неотработанным щелоком, а субстратом («суслом») направляется в сборник субстрата.

3.2.1. Получение этанола

Производство этилового спирта основано на сбраживании гексозного сырья. Наиболее пригодны для этих целей щелока еловой сульфитной целлюлозы. Суммарная реакция этого ферментативного процесса описывается уравнением:



Из уравнения следует, что из 100 кг гексоз может быть получено 51,14 кг этанола или при его плотности (15 °С) 0,792 г/см³ – 62,39 дм³. Однако в среднем 5 % сбраживаемых сахаров затрачивается на побочные процессы и реальный выход из 100 кг гексоз не превышает 61,0 дм³.

Принципиальная схема производства этанола представлена на рис. 1. Брожение проводят непрерывным способом при температуре 32 – 35 °С. Образующийся углекислый газ направляется в углекислотный цех. Подготовленный субстрат (сусло) – непрерывно подают сверху в бродильные чаны емкостью 300 м³ каждый, в которые также непрерывно поступает дрожжевая суспензия (род *Saccharomyces*), цикл сбраживания 6 – 8 ч. Бродящая жидкость непрерывно подается в дображиватель для завершения процесса. Далее дрожжи отделяют на сепараторах, возвращая их в виде суспензии в головные чаны, а спиртовой раствор – сульфитно-спиртовую бражку с концентрацией 1,1-1,3 %, направляют в брагоректификационный отдел. В бражной колонне полностью исчерпывают спирт и из кубовой части выходит обесспиртованная сульфитно-спиртовая

барда, направляемая в дрожжевой цех. Отбираемый из колонны 25-30 % - й спиртовой конденсат поступает в ректификационную колонну, в которой спирт концентрируют до 96 % объемных. В последней метанольной колонне происходит очистка от метанола.

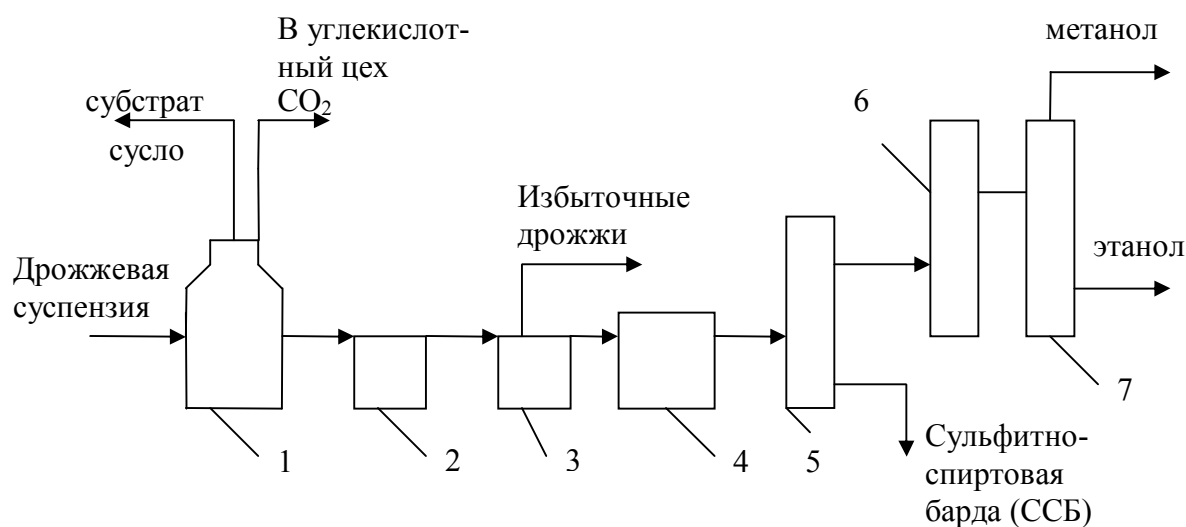


Рис. 1. Схема производства этилового спирта:

1 – бродильный чан; 2 – дображиватель; 3 – сепаратор; 4 – сборник спиртовой бражки; 5 – бражная колонна; 6 – ректификационная колонна; 7- метанольная колонна

При брожении образуется 49 кг CO_2 на 100 кг гексоз, который конденсируют в жидкость и далее в «сухой лед», используемый в пищевой промышленности.

3.2.2. Получение кормовых дрожжей

Процесс выращивания дрожжей отличается от спиртового брожения тем, что он протекает в среде, обогащенной растворенным кислородом. Для этой цели растворы сахаров с концентрацией 0,7-2,5 % (по РВ) в присутствии беспоровых дрожжеподобных грибов (род «Candida») подвергаются энергичной аэрации. Процесс выращивания дрожжей представляет собой взаимосвязанную систему, где концентрация сахара в растворе, количество микроорганизмов в системе и концентрация растворенного кислорода должны находиться в определенных соотношениях. Выращивание дрожжей проводят при температуре 32-36 °С и рН субстрата 4,0 – 5,5. Концентрация растворенного кислорода должна составлять около 7 мг/г. При концентрации кислорода ниже 2 мг/г дрожжи не растут.

Принципиальная схема получения кормовых дрожжей представлена на рис. 2.

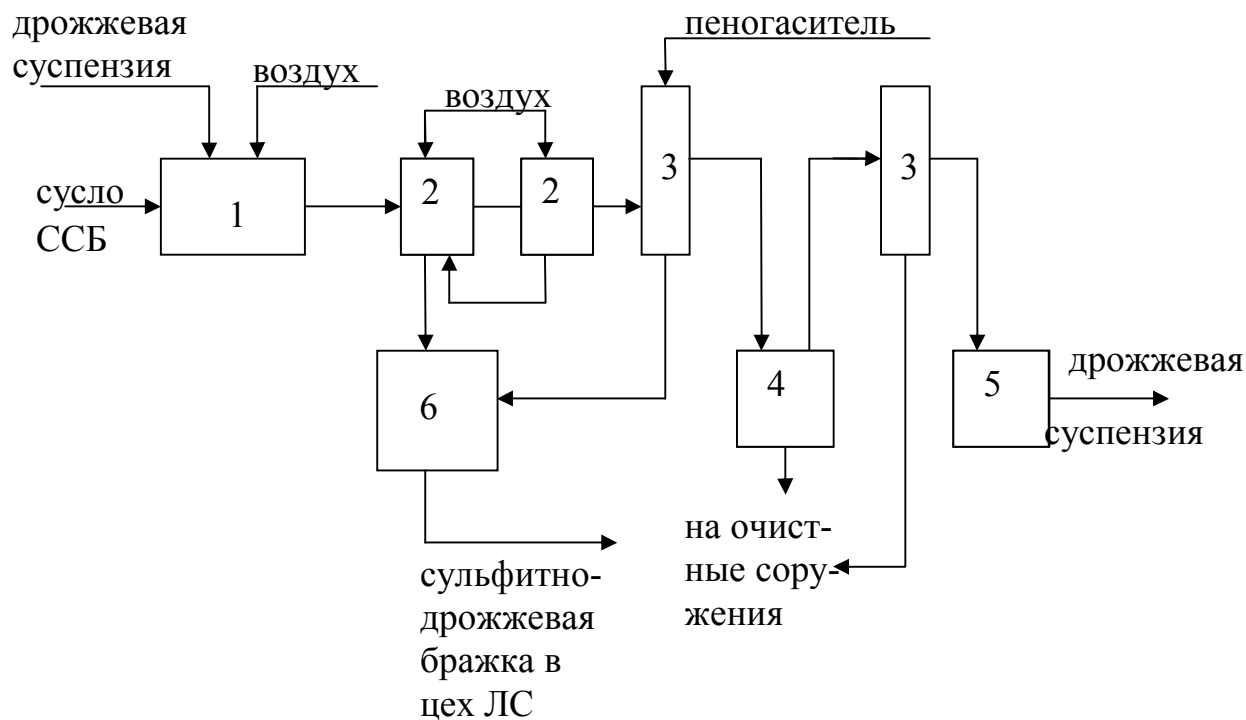


Рис. 2. Схема получения кормовых дрожжей

Предварительно подготовленный субстрат подается по трубе в дрожжерастительный аппарат 1 (инокулятор), представляющий собой открытый сверху цилиндрический чан. По оси чана проходит подающая воздух труба, заканчивающаяся кюветой. Между кюветой и днищем чана образуется зазор (25 мм), по которому в чан вводится воздух со скоростью 20 - 25 м/с. По параллельной трубе в чан (в кювету) поступает чистая культура дрожжей и субстрат и, переливаясь через края кюветы, захватывается воздухом и вспенивается. В этой среде происходит выращивание дрожжей.

Для выделения дрожжей используют двухступенчатые флотаторы 2 и сепараторы 3 (центрифуги). Жидкость из дрожжерастительного аппарата поступает в наружный цилиндр флотатора первой ступени, в который через барбатер нагнетается воздух. Пена, содержащая дрожжи (60 г/дм^3), переливается во внутренний цилиндр, а из него перекачивается во второй флотатор, работающий по тому же принципу. Во флотаторах происходит расслоение пены на бражку без дрожжей и пену, обогащенную дрожжами. Дрожжевая суспензия из флотаторов второй ступени с концентрацией дрожжей 120 г/дм^3 подается в центрифуги для сгущения на сепараторах. Перед сепарированием проводят сжижение пены путем добавления химических пеногасителей (олеиновая кислота, рыбий жир, несulfированные соединения) или механическим способом. Сепарируют дрожжи в две ступени с промежуточной промывкой водой 4. Концентрация дрожжей после второй ступени достигает 600 г/дм^3 , что соответствует концентрации сухих дрожжей 15%. Сульфитно-дрожжевая бражка после

сепараторов первой ступени поступает в общий сборник сульфатно-дрожжевой бражки 6, а промывные воды после промывки дрожжей 4 и сепараторов второй ступени – на очистные сооружения, а готовая дрожжевая суспензия собирается в сборнике 5.

Для достижения более высокой концентрации суспензию подвергают плазмолизу (образование текучего раствора при температуре 80 °С), упариванию под вакуумом и сушке на вальцовых или в распылительных сушилках. Товарные кормовые дрожжи имеют примерно следующий состав, %:

- общий белок – 47 – 52,
- углеводы 20 – 23,
- жиры 2 – 7,
- влага 8 – 10,
- зола 8 – 11.

Кроме того, дрожжи содержат витамины группы В (от В₁ до В₉), Н₁, провитамин Д₂ – эргостерин, аминокислоты и большое количество микроэлементов.

3.3. Переработка и использование лигносульфонатов

Сульфитно-дрожжевая бражка после сепарирования дрожжей содержит главным образом лигносульфонаты, а также некоторое количество целлюлозных волокон и дрожжевых клеток. Целлюлозные волокна отделяют на фильтрующих устройствах (виброситах, барабанных фильтрах, наклонных ситах). Дрожжевые клетки удаляют на дополнительных сепараторах исчерпывания.

Для получения товарных лигносульфонатов сульфитно-дрожжевая бражка упаривается в выпарных аппаратах, при этом концентрация собственно лигносульфонатов в товарном продукте не должна превышать в среднем 33 %. Превышение этого значения будет способствовать ухудшению качества лигносульфонатов и снизит производительность выпарных аппаратов. Концентраты сульфитно-дрожжевой бражки вырабатываются трех видов:

- жидкие (КБЖ);
- твердые (КБТ);
- порошкообразные (КБП).

Утилизацию лигносульфонатов можно разделить на два основных направления: *прямое использование* и *химическая переработка*.

Прямое использование лигносульфонатов в различных отраслях народного хозяйства обусловлено физико-химическими свойствами: клеящими, связующими, поверхностно-активными и др.

Связующие. Литейное производство – один из старейших потребителей лигносульфонатов. Их применяют для связывания зерен песка в прочный фасонный стержень, способный выдерживать резкие температуры и

механические воздействия без изменений конфигурации.

С помощью лигносульфонатов гранулируют комбикорма для животных и рыб. Используются также в качестве связующего при производстве древесно-стружечных плит.

Пластификатор цементов и бетонов. При введении лигносульфонатов в цементную суспензию замедляется рост новообразующихся кристалликов, в результате образуется больше мелких кристалликов. Это приводит к их более плотной упаковке и, как следствие, к повышению прочности, морозо- и водостойкости образующегося монолита.

Биостимулятор подсочки. Лигносульфонаты оказывают высокое биостимулирующее действие на процесс выделения живицы при подсочке деревьев.

Дубители. Коагулянт белка. Возможность использования лигносульфонатов в качестве дубителей известна давно. Для этого их необходимо очистить от органических и минеральных примесей. Действие лигносульфонатов как дубителей проявляется в их способности выводить в связанном виде из шкуры животных содержащиеся в ней белки – коллагены.

При снижении величины рН сульфитно-дрожжевой бражки до 3 лигносульфонаты приобретают способность осаждать протеин из белоксодержащих сточных вод (сточные воды птицефабрик, мясокомбинатов и рыбокомбинатов). Полученный продукт высушивают как и обычные кормовые дрожжи до 10 % влажности.

Химическая переработка лигносульфонатов осуществляется двумя путями:

Щелочное окисление. Если сульфитно-спиртовую бражку подвергать в относительно мягких условиях (температура 120 °С) окислению кислородом воздуха в среде аммиака – реакция **оксиаммонолиза** – в молекулах лигносульфонатов возникают органические соединения азота – амины и амиды. Масса внедренного азота зависит от концентрации сухих веществ в сульфитно-дрожжевой бражке. Обработку следует проводить до ее упаривания. Общее содержание азота в молекулах лигносульфонатов достигает 20 %. Раствор по выходе из реактора содержит избыток аммиака, который может быть связан азотной кислотой. Это повышает содержание общего азота в продукте до 30 %; при связывании же избытка аммиака фосфорной кислотой образуется сложное органо-минеральное удобрение.

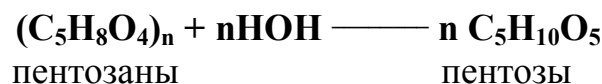
Щелочной **оксигидролиз** предусматривает окислительную деструкцию лигносульфонатов в жестких условиях – при температуре 160 °С кислородом воздуха в среде гидроксида натрия.

При этом получается ванилин и уксусный альдегид. Реальный выход ванилина на уровне 30 кг на 1 т сухих веществ в сульфитно-дрожжевой бражке, что намного ниже теоретически достижимого. Ванилин применяют в кондитерской промышленности.

4. Гидролизное производство

4.1. Общие сведения о гидролизных производствах

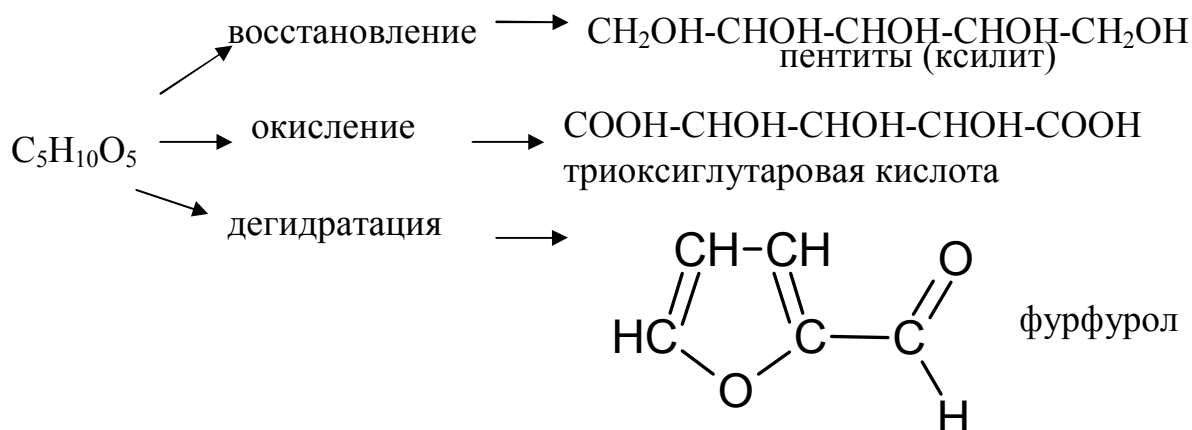
Гидролизная промышленность объединяет целый ряд производств, основу технологии которых составляет гидролитическая деструкция растительных материалов. Этот процесс осуществляется путем каталитического превращения природных полисахаридов древесины (целлюлоза и гемицеллюлозы) в моносахариды, которые используются в дальнейшем для получения целого ряда высокоценных продуктов. Содержание полисахаридов в растительных материалах достигает 55 – 75 %. Условно (для практических целей) полисахариды принято подразделять на гексозаны и пентозаны. При гидролизе растительной ткани они деструктируются по следующим схемам:



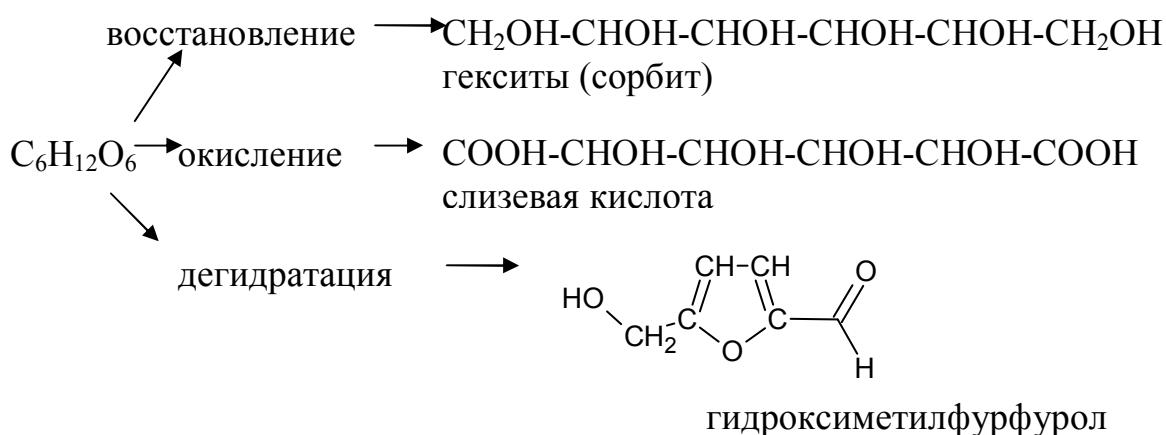
Гексозы в растительной ткани представлены такими моносахаридами как глюкоза, галактоза и манноза, пентозы – ксилозой и арабинозой.

В условиях гидролизных производств в виде конечной товарной продукции получают в небольших количествах кристаллическую глюкозу и ксилозу. Основная же масса получаемых моносахаридов из растительных тканей подвергается дальнейшей химической или биохимической переработке.

Используя в промышленных условиях различные химические реакции, такие как окисление, восстановление и дегидратации, из пентоз получают целый ряд различных продуктов:



Из гексоз, подвергая химической переработке, можно получить:



В зависимости от вида выпускаемой продукции гидролизные заводы подразделяются на следующие профили:

- спирто-дрожжевые;
- дрожжевые;
- фурфурольно-дрожжевые;
- ксилитно –дрожжевые.

Гидролизные заводы спирто-дрожжевого профиля перерабатывают в основном древесину хвойных пород, так как при ее гидролизе образуется больше гексозных сахаров, которые сбраживаются спиртообразующими штаммами дрожжей на этиловый спирт. Для гидролизных заводов дрожжевого профиля соотношение пентозных и гексозных сахаров не имеет решающего значения, так как штаммы дрожжей, применяемые в промышленности, усваивают все сахара. На предприятиях этого типа возможно использование любого вида древесины и сельхозотходов. На заводах фурфурольно-дрожжевого и ксилитно-дрожжевого профилей используется пентозансодержащее сырье: лиственная древесина (осина, береза) и сельхозотходы (подсолнечная лузга, кукурузная кочерыжка, хлопковая шелуха и др.).

4.2. Основные товарные продукты, получаемые в условиях гидролизных производств, и их дальнейшее использование

Основной продукцией гидролизной промышленности в настоящее время являются *белковые дрожжи*. Они получают путем микробиологического синтеза на основе пентозных и гексозных сахаров, присутствующих в гидролизатах растительного сырья.

Гидролизные дрожжи имеют как кормовое, так и пищевое применение и могут быть использованы для производства антибиотиков и целого ряда витаминов.

Эти дрожжи содержат: белка – 48 – 52 %, углеводов - 13 – 16 %, жиров – 1 – 3 %, золы – 6 – 10 %, безазотистых экстрактивных веществ – 22 – 40 %.

Кормовые дрожжи содержат все жизненно необходимые аминокислоты и по их содержанию белок кормовых дрожжей приближается к животному белку. Этот тип дрожжей является богатым источником для получения витаминов группы В. Гидролизные дрожжи богаты микроэлементами, разнообразными ферментами и гормонами, которые способствуют усвоению белков и углеводов, содержащихся в обычных кормах.

На большинстве гидролизных заводов вырабатывается *этиловый спирт*, который получают путем сбраживания гексозных сахаров, содержащихся в гидролизатах растительного сырья. Получение этилового спирта из не пищевого растительного сырья экономит пищевые продукты (картофель, зерно). Так, из 1 т хвойной древесины получают 170 -180 дм³ (л) этилового спирта, а из 1 т картофеля и 1 т зерна – 100 и 270 дм³ (л) соответственно.

Из этого примера видно, что 1 т древесных отходов способна заменить при производстве спирта 1,7 т картофеля или 0,6 т зерна. Этиловый спирт применяется во многих отраслях народного хозяйства в качестве исходного сырья органического синтеза, растворителя, горючего, в производстве некоторых видов пластмасс, лакокрасочных покрытий, искусственного волокна и т.д. Наиболее крупным потребителем этилового спирта является производство синтетического каучука.

На целом ряде гидролизных заводов, наряду с получением этилового спирта и дрожжей, вырабатывается фурфурол. Фурфурол получают из паров самоиспарения гидролизата при гидролизе растительного сырья. Для этой же цели в ряде случаев используют прямой метод при двухфазном гидролизе пентозансодержащего растительного сырья, заключающийся в гидролизе пентозанов и последующей дегидратации образовавшихся пентоз.

Фурфурол и его производные (фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты, фуран, метилфуран и др.) широко применяются в целом ряде отраслей промышленности: в нефтяной, в качестве селективных растворителей для очистки смазочных масел; в химической, при производстве пластмасс, искусственных смол, при получении искусственных олиф и лаков, в резиновой промышленности при регенерации каучука, при выработке ядохимикатов и т.д.; в пищевой промышленности для получения ряда антисептических веществ как заменителя лимонной кислоты при консервировании и т.д.; в парфюмерной промышленности как ароматические вещества; в легкой промышленности при получении синтетических дубителей, а также как растворитель красок для кожи; в текстильной промышленности при изготовлении ряда смачивающих веществ для ткани; в производстве волокна искусственного типа «нейлон».

Высокоценным продуктом гидролизной промышленности является *ксилит*. На гидролизных предприятиях, вырабатывающих этот продукт,

пентозансодержащее растительное сырье гидролизуют в мягких условиях для получения пентозного гидролизата. Далее осуществляется гидрирование содержащейся в гидролизате ксилитозы в ксилит.

Ксилит (многоатомный спирт – пентит) применяют в пищевой промышленности как заменитель сахара для диабетиков в производстве кондитерских изделий. Помимо этого ксилит используют в производстве ряда эфиров, смол и поверхностно-активных веществ.

В промышленных условиях на заводах спирто-дрожжевого профиля при спиртовом брожении гидролизатов образуется CO_2 , из которого вырабатывают жидкую и твердую углекислоту, данный продукт бывает технический и пищевой.

Жидкая углекислота используется главным образом при производстве безалкогольных напитков и в лабораторной технике.

Твердая углекислота («сухой лед») применяется как дешевое и удобное холодильное средство при консервировании, перевозках и хранении скоропортящихся продуктов.

4.3. Гидролизное производство спирто-дрожжевого профиля

Большинство существующих гидролизных предприятий – это заводы спирто-дрожжевого профиля, на которых из гексозных сахаров получают этиловый спирт, а из пентозных – кормовые дрожжи.

Согласно технологической схеме предприятия (рис.3), растительное сырье, подаваемое в гидролизаторы, подвергают перколяционному гидролизу в присутствии катализатора – разбавленной серной кислоты концентрацией 0,5 – 0,6 %-й при температуре 160 – 190 °С. Одним из недостатков процесса гидролиза разбавленными кислотами при высоких температурах является активное разрушение образовавшихся моносахаридов до целого ряда карбоновых кислот (муравьиная, уксусная и т.д.) и, как следствие этого, снижение выхода вплоть до 25 % при теоретическом выходе 65 – 70 %.

Для предотвращения явления разрушения образовавшихся сахаров, в результате воздействия на них высоких температур применяют метод перколяции, который заключается в непрерывном пропускании через гидролизуемое сырье горячей разбавленной кислоты. В результате такого технологического решения образовавшиеся сахара выводятся из сферы реакции, не успевая при этом разложиться. Изменяя скорость перколяции, и тем самым регулируя время их пребывания в гидролизаторах, можно повысить выход сахаров до 45 – 50 % от а. с. древесины при концентрации последних в гидролизате примерно 3 – 3,5 % (РВ).

В настоящее время перколяционный гидролиз растительного сырья разбавленной серной кислотой остается ведущей технологической схемой всех действующих гидролизных заводов.

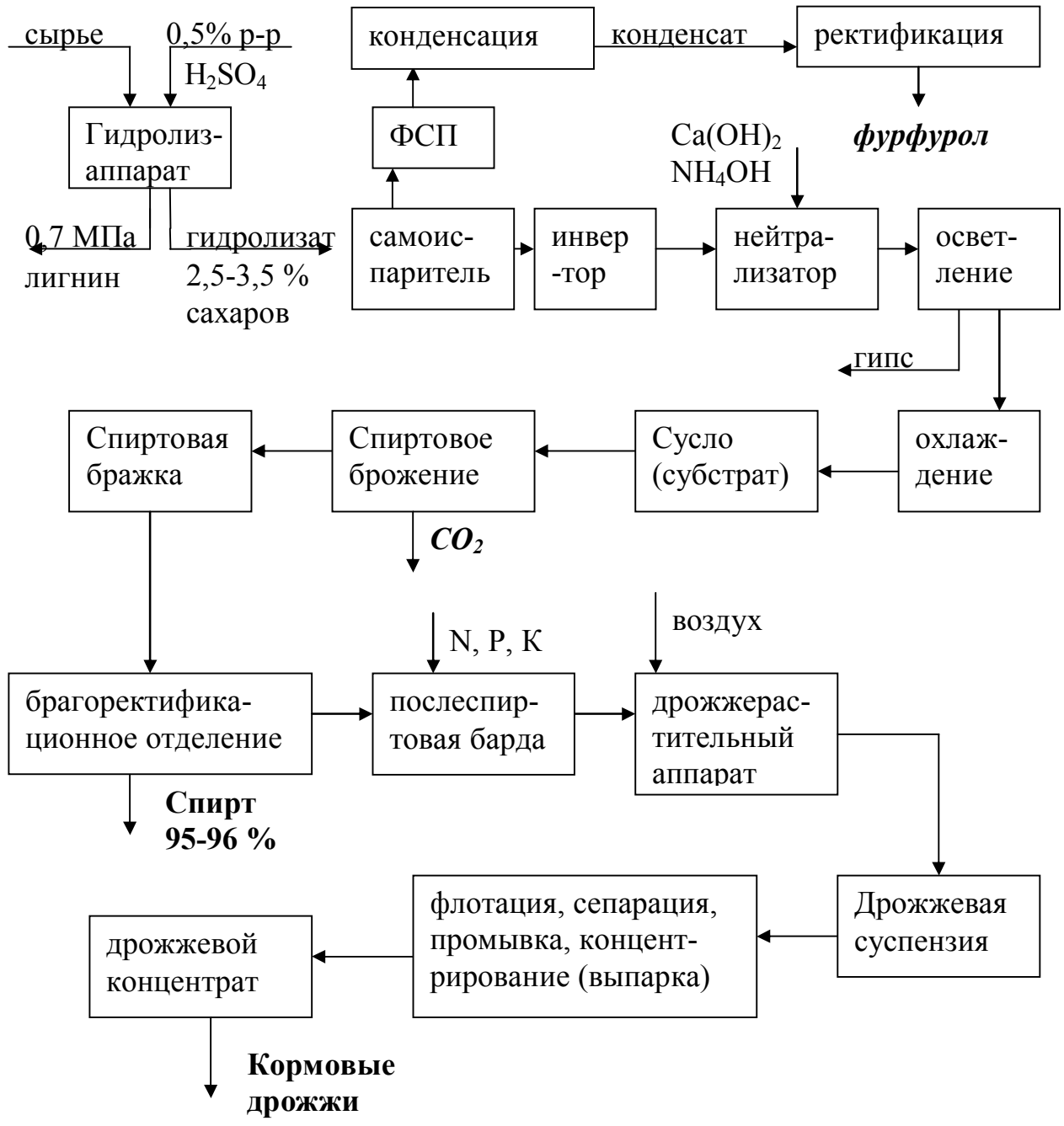


Рис. 3. Схема спиртодрожжевого предприятия

Перколяционный гидролиз прост в аппаратном оформлении, не требует дефицитных дорогостоящих материалов и обеспечивает приемлемый выход сахаров из растительного сырья.

Гидролизные отделения являются основными участками гидролизных предприятий. От организации грамотной и ритмичной работы этих отделений будет зависеть работа последующих узлов: подготовки субстратов, выращивания дрожжей, очистки сточных вод, утилизации выбросов и твердых отходов.

Основным сырьем на гидролизных заводах является древесина, полученная в виде отходов лесопиления и деревообработки, а также дровяная и фаутная древесина. По этой причине сырье перед поступлением в гидролизатор или на склад готовой продукции сортируют, измельчают и доизмельчают. Подача такого сырья с помощью системы специальных транспортеров осуществляется в загрузочные воронки, которые расположены над гидролизаторами. Гидролизаторы периодического действия представляют собой вертикальный цилиндр, имеющий два конуса (верхний и нижний). Верхний конус снабжен загрузочным устройством, а нижний выхлопным устройством, предназначенным для удаления гидролизного лигнина. В нижнем конусе гидролизатора вмонтировано фильтрующее устройство для отделения полученного гидролизата от лигнина.

После окончания процесса гидролиза полученный гидролизат, содержащий 2,5 – 3,5 % сахаров, охлаждают. Образующийся при этом фурфуролсодержащий пар (ФСР) конденсируют. Из этого конденсата (0,3 % фурфурола) извлекают фурфурол, используя для этих целей метод ректификации.

Непрогидролизованная часть растительного сырья – гидролизный лигнин удаляется из гидролизатора способом выдувки при давлении 0,7–0,8 МПа.

Полученный гидролизат в своем составе содержит, кроме моносахаридов, определенное количество олигосахаридов и декстринов. В целях получения из них моносахаридов осуществляют процесс инверсии гидролизата. В результате этого количество моносахаридов, содержащихся в гидролизате, можно увеличить на 7 – 8 %, а сбраживаемых сахаров (гексозы) на 5 %. Процесс инверсии гидролизатов обычно осуществляется в инверторах непрерывного действия. Для более полной инверсии два или более инверторов соединяются последовательно.

После инверсии кислый гидролизат нейтрализуют известковым молоком или аммиачной водой до pH 4,2 – 4,3, осветляют и охлаждают до температуры брожения 31 – 32 °С. Образовавшийся при нейтрализации известковым молоком и отстой (осветлении) гипс удаляют. Подготовленный субстрат (сусло), содержащий гексозные сахара, подают на спиртовое сбраживание спиртообразующими расами дрожжей (*Schizosaccharomyces*).

При спиртовом брожении происходит следующее:



После сбраживания гексозного сахара на спирт и выделения образовавшегося при этом углекислого газа спиртовая бражка поступает в брагоректификационное отделение. В этом отделении происходит выделение из бражки спирта, укрепление его до 95 - 96 % и очистка его от сопутствующих примесей (метанола, метилэфирноальдегидной фракции, сивушных масел и т.д.).

Бражка, лишенная спирта (послеспиртовая барда), в которой почти отсутствуют гексозы, является хорошей средой для выращивания кормовых дрожжей.

Современная технология гидролизных производств при использовании в качестве катализатора разбавленной серной кислоты позволяет получать из 1 т хвойного сырья (в пересчете на абсолютно сухую массу) 180 дм³ (л) абсолютного спирта, 70 кг жидкой углекислоты, 35 кг товарных дрожжей и до 6 кг фурфурола.

На гидролизных заводах, выпускающих только белковые кормовые дрожжи из пентозных и гексозных сахаров, применяют режим с мягким началом перколяции (145 – 158 °С). Это обеспечивает минимальное содержание в гидролизате продуктов распада углеводов. При мягких условиях гидролиза растительного сырья в гидролизате, отобранном в первой половине процесса, содержатся неинвентированные сахара (8 – 10 % от количества моносахаридов). Поэтому в технологическую схему должна быть включена операция инверсии, которая позволяет снизить содержание олигосахаридов и декстринов в гидролизате. На этих заводах из 1 т абсолютно сухого сырья можно получить 200 – 220 кг товарных дрожжей и до 6 кг технического фурфурола.

4.4. Гидролизное производство фурфурольно-дрожжевого профиля

На гидролизных заводах фурфурольно-дрожжевого профиля предусмотрено комплексное использование пентозансодержащего растительного сырья с применением двухстадийного процесса гидролиза. На первой стадии отбирается фурфуролсодержащийся пар (ФСП), а во второй стадии осуществляется гидролиз целлолигнина (то есть остаток сырья от первой фазы гидролиза).

Технологический процесс включает следующие операции: смачивание сырья 8 – 15 % раствором серной кислоты; продувку сырья паром (0,7 МПа) с получением ФСП с содержанием фурфурола 3 %; конденсацию ФСП в парорегенерационном аппарате; выделение и укрепление фурфурола на ректификационных колоннах с получением фурфурола – сырца (содержание в нем фурфурола 90 %); очистка полученного фурфурола – сырца на ректификационных колоннах с получением товарного фурфурола.

Производство технического фурфурола на специализированных заводах, перерабатывающих пентозансодержащие сырье, достигает 30 тыс. в год. Наряду с этим на предприятиях дрожжевого и спиртодрожжевого профиля в качестве побочного продукта получают около 10 – 15 тыс. т фурфурола.

Более 60 % полученного фурфурола подвергается дальнейшей переработке. Основным товарным продуктом этой переработки является фурфуроловый спирт.

4.5. Отходы гидролизных производств

Для гидролизной промышленности характерным является выделение большого количества отходов, которые преобладают над полезной продукцией.

На 1 т абсолютно сухой древесины для заводов спиртодрожжевого и дрожжевого профиля выделяется около 380 кг лигнина. Кроме того, к многотоннажным отходам относятся: шламы, первичные осадки сточных вод (от первичных отстойников); избыточный активный ил (после биологической очистки сточных вод); производственные сточные воды.

Общее количество отходов в гидролизном производстве составляет 70 – 80 % по отношению к исходному сырью, что значительно снижает экономические показатели производства и наносит большой ущерб окружающей среде. За счет использования отходов можно получать прибыль, равную прибыли основной продукции. При этом рентабельность производства по отношению к себестоимости увеличивается с 18 %, в случае неиспользованных отходов, до 35 % при полной утилизации отходов.

Гидролизный лигнин – является сложным продуктом, состав которого меняется от завода к заводу, что в значительной мере затрудняет его переработку. Соотношение основных компонентов гидролизного лигнина колеблется в широких пределах и зависит от вида сырья и применяемых технологических режимов.

Гидролизные лигнины в среднем содержат 48 – 72 % лигнина, 13 – 32 % трудногидролизуемых полисахаридов, 7,6 – 19 % смолистых веществ и лигногуминового комплекса и 0,7 – 9,6 % зольных элементов.

Технические лигнины различных гидролизных заводов характеризуются нестабильностью по содержанию в них влаги (58 – 80 %). Этот показатель в свою очередь оказывает существенное влияние на их сыпучесть и теплофизические свойства.

В настоящее время определились четыре основных направления промышленного использования лигнина: в натуральном виде; после термической обработки; после химической переработки; в качестве энергетического топлива.

В натуральном виде гидролизные лигнины используются в черной и цветной металлургии как заменители древесного и каменного углей и кокса. В промышленности стройматериалов они используются при производстве теплоизоляционных, кровельных и облицовочных материалов, кирпича, цемента. Гидролизные лигнины нашли применение в сталеплавильной промышленности для науглероживания металла; в производстве легковесных огнеупорных материалов в качестве выгорающей добавки и топлива; в химической промышленности в качестве наполнителя в различных композициях.

При термической деструкции лигнина (пиролиз), что осуществляется путем его высокотемпературного нагревания без доступа воздуха, получают: твердый остаток уголь (полукокс); жидкие продукты (смола и жижка); смесь газообразных продуктов.

Наиболее ценными продуктами пиролиза лигнина являются уголь и смола. Уголь, полученный из гидролизного лигнина, близок, а иногда и превосходит по своим свойствам древесный. Он характеризуется высокой реакционной способностью и электросопротивлением.

Одним из наиболее технически простых и экономически оправданных направлений использования гидролизного лигнина является сжигание его в топках паровых котлов. Рациональность такого пути утилизации обусловлена тем, что при этом в значительной степени уменьшается потребность заводов в привозном топливе.

Используя *методы химической переработки* гидролизного лигнина, получают такие продукты как коллактивит, нитролигнин, лигностимулирующие удобрения, полифепан, лактофильтрум и так далее.

Кроме гидролизных лигнинов в гидролизном производстве образуется большое количество шламовых отходов. По существующим технологиям гидролизно-дрожжевого производства шламовые отходы образуются при инверсии и нейтрализации гидролизатов, на стадии аэрации суслу, а также при приготовлении раствора питательных солей.

На стадии инверсии, помимо реакции полного гидролиза полисахаридов до моносахаридов, переходящих в раствор, наблюдается и одновременное выпадение осадка из гидролизатов. Осадок состоит из мелкодисперсного лигнина, гидролизных смол и веществ лигно-гуминового комплекса.

Под действием кислотности среды и высокой температуры перечисленные группы веществ с течением времени полимеризуются и образуют твердый смолоподобный осадок. Этот осадок состоит на 99 % из органических веществ и количество его составляет 30 – 40 кг на 1 т а. с. сырья. Такой осадок может быть использован в *качестве топлива*.

Стадия нейтрализации предусматривает по технологическому регламенту использование известкового молока или аммиачной воды.

При нейтрализации гидролизатов известковым молоком образуется гипсовый шлам, который состоит на 70 – 80 % из минеральных и на 20 – 30 % органических веществ. Его количество составляет от 100 до 130 кг на 1 т а. с. сырья.

При последующих технологических операциях, таких как вакуум-осаждение нейтрализата и аэрация суслу, происходит дальнейшее образование осадка. Такой осадок отделяют методом отстаивания. Он состоит на 95 – 97 % из органических веществ: из лигно-гуминового комплекса, гуминовых и дубильных веществ. Количество осадка, выпадающего из готового суслу при холодном отстаивании, составляет 20 – 30 кг на 1 т перерабатываемого сырья.

Для выращивания дрожжей в гидролизный субстрат вводят ряд питательных солей с целью обеспечения достаточного количества азота, фосфора, калия и магния.

В результате этого в отходах находятся, кроме осадка из инвертора, в усвояемой форме соединения азота, фосфора и калия, а также целый ряд микроэлементов, которые обладают биологически активными свойствами.

Присутствие в шламовых отходах гидролизного производства биологически активных элементов открывают широкие возможности по использованию их в качестве составной части органо-минеральных удобрений.

5. Комплексная химическая переработка древесины в лесохимическом производстве

Лесохимия – третья по значению отрасль химической переработки древесины, которая объединяет два основных производства:

Термохимическая переработка древесины.

Переработка экстрактивных веществ.

а также ряд вторичных производств – камфарное, смолопереработки, ацетатных растворителей и другие. Лесохимическая продукция включает около 150 наименований, в том числе основные: уголь, канифоль и ее производные, пищевую уксусную кислоту, пирогенные смолы, скипидар и др.

5.1. Общие сведения о процессах термохимической переработки древесины

Термохимическая переработка включает в себя процессы сжигания, газификации, сжижения и пиролиза древесины.

Сжигание представляет собой процесс окисления древесного сырья, чаще всего кислородом воздуха, до образования углекислого газа, воды и зольного остатка с целью получения тепла. Ценных химических продуктов при сжигании древесного сырья не образуется. В ЦБП этот процесс используется при регенерации химикатов в сульфатном производстве. Отработанный щелок после упаривания сжигают, в результате чего получают минеральный остаток – плав и тепло от горения органических веществ щелока. Расчеты показывают, что при правильной организации процесса выделяющегося тепла достаточно для обеспечения всего целлюлозного производства. Одновременно решаются проблемы охраны окружающей среды.

При **газификации** компоненты древесины полностью деструктируют до жидких и газообразных продуктов. Газовая составляющая включает окись (21 – 33 %) и двуокись углерода (5 – 11 %), водород (9 - 15 %), метан (1,5 – 3 %) и в незначительных количествах другие углеводороды (0,5 -0,9 %),

кислород (0,2 - 0,5 %) и азот (46 – 54 %). Выход газа составляет 1,6 – 1,9 м³ на 1 кг абсолютно сухой древесины. Жидкая составляющая - конденсат – включает воду (450 – 580 г), отстойную и растворимую смолы (45 – 130 г), летучие кислоты (5 – 25 г), спирты (3 – 8 г). Газификация осуществляется в присутствии окислителей, которыми могут быть кислород или воздух с примесью водяного пара. При использовании воздуха получается низкокалорийный газ, разбавленный азотом. Теплота сгорания газа 5400 – 6900 кДж /м³.

Процесс *сжижения* разрабатывается для производства заменителей нефти, в частности, метилового спирта путем обработки синтетического газа под давлением в присутствии катализатора (1). Синтетический газ получают из древесины газификацией (катализатор – оксид хрома, температура 250 – 300 °С). Основной недостаток этого процесса состоит в том, что его экономичность может быть достигнута лишь при очень значительных производственных мощностях и, соответственно, больших капиталовложениях.



Второй способ сжижения состоит в прямой гидрогенизации древесины при высоком давлении с использованием катализаторов (углекислый никель). Опытные исследования показывают, что при гидрогенизации древесины можно получить 5 % метанола, 15 % пропанола, 40 % углеводородов, при аналогичной обработке гидролизного лигнина можно получить 8 % метанола, 13 % спиртов и 23 % углеводородов.

В процессах *пиролиза* нагрев древесины осуществляется либо при ограниченном доступе воздуха, либо при полном его отсутствии. В результате получают уголь, газ и водный раствор органических веществ – жижку.

Образующийся при пиролизе газ перерабатывать в химические продукты экономически нецелесообразно и его обычно сжигают для получения тепла в этом же производстве для обогрева реторт. Из 1 м³ древесины получают в среднем 75 – 90 м³ газа, который имеет следующий состав в %: диоксид углерода 47,7; оксид углерода – 16,9; метан 9,7; непредельные углеводороды 1,5; водород 17,0; кислород 0,4; азот 6,8.

Из вышеперечисленных способов только пиролиз и в редких случаях газификация являются промышленными способами термической переработки древесины.

5.2. Пиролитическая переработка древесины (пиролиз)

Процесс распада древесины очень сложный, так как она состоит из целого комплекса органических соединений. Они имеют различный молекулярный вес, поэтому протекающие между ними химические реакции

тоже различны. Рассчитать или детально описать все эти реакции будет трудно. Однако в общих чертах это возможно. Первым при температуре 150 °С начинается распад ксилана, процесс продолжается при температуре 250 °С и более. В результате образуются такие вещества, как уксусная кислота, фурфурол и газы. При температуре 200 °С начинается распад лигнина, что приводит к высвобождению летучих низкомолекулярных соединений, а при 300 °С распадается целлюлоза.

В процессе пиролиза протекают химические реакции, последовательные и параллельные, которые сопровождаются появлением новых и разрывом старых связей, которые существовали до термической обработки. Получившиеся в результате новые вещества начинают взаимные реакции. Годы лабораторных исследований и полученный на производстве опыт дали возможность установить связь между протекающими процессами, между химическими составляющими древесины и продуктами, получившимися в результате ее распада, а также установить факторы, которые влияют на эти процессы. Главные показатели, которые определяют ход процесса пиролиза, - это сырье и технические условия его обработки.

5.2.1. Сырье

Пиролизное производство входит в состав лесохимической промышленности. Сырьем служит технологическая древесина в виде метровых поленьев или долготья, разделяваемая перед пиролизом на чурки длиной 250 – 330 мм. По породному составу это твердолиственная древесина березы, бука, граба с примесью (иногда до 50 %) осины. Такой подбор сырья в лесохимии необходим для получения высококачественного малозольного кускового древесного угля. Доля стоимости сырья в себестоимости продукции очень велика и составляет около 50 %. Тенденции таковы, что в недалеком будущем в связи с увеличением объема использования древесины лиственных пород в ЦБП, повышением цены на древесину, а также расширением выработки древесно-стружечных и древесно-волоконистых плит, возрастет использование отходов лесозаготовок, лесопиления и деревообработки. Существующее оборудование непригодно для переработки измельченных материалов, и поэтому в настоящее время идет разработка нового.

На измельченное сырье следует ориентироваться и при решении проблем комплексной химической переработки на предприятиях ЦБП, рассматривая пиролиз как один из вариантов утилизации отходов целлюлозно-бумажного производства. Пиролиз измельченной древесины имеет определенные перспективы при решении другой важной задачи – увеличение выхода углерода в готовой продукции. Достижимый в настоящее время выход углерода в угле и жидких продуктах не превышает 68 % от его содержания в исходной древесине. Задача повышения выхода может быть решена применением катализаторов при пиролизе. Катализатор же целесообразно

применять именно для измельченной древесины, имеющей большую доступную поверхность.

Основная трудность использования измельченных отходов состоит в больших потерях твердого материала вследствие уноса газами по мере снижения их массы в ходе пиролиза. Эти частицы попадают в систему, где осуществляется конденсация жидкой составляющей газа. Там частицы обволакиваются высококипящими фракциями смолы и туманообразными частицами пековых продуктов и сливаются в сгустки. Сгустки оседают мгновенно по выходу из реторты и резко уменьшают сечение трубопроводов и аппаратов. При постоянном расходе газовой фазы уменьшение сечения приводит к увеличению скорости движения газа и, соответственно, к увеличению уноса. Аппарат становится малоэффективным или вообще неработоспособным. Поэтому на лесохимических заводах пиролиз осуществляется с использованием крупнокусковой древесины как в аппаратах с наружным обогревом – тоннельных стальных и кирпичных ретортах, так и в аппаратах с внутренним теплоносителем – вертикальных непрерывнодействующих ретортах.

Особое значение приобретает в последнее время еще одно направление использования возможностей пиролиза. Оно связано с проблемой утилизации крупнейшего по объему отхода гидролизной промышленности – гидролизного лигнина. Гидролизный лигнин – это твердый остаток после обработки измельченного древесного сырья раствором серной кислоты при температуре 190 °С и давлении до 1,5 МПа.

Пиролизом лигнина можно получить те же продукты, что и при пиролизе древесины, но в иных соотношениях. Проблемы, которые возникают при пиролизе лигнина, те же, что и при пиролизе измельченной древесины, то есть большие потери вследствие уноса частиц и необходимость разработки нового оборудования. Кроме того, пиролиз лигнина имеет ряд специфических особенностей. Во-первых, это самый термоустойчивый компонент древесины. Лигнин дает при пиролизе наибольший выход по углероду в целом и наибольший выход по твердому остатку.

В последние годы возросли темпы по внедрению новых типов пиролитических установок в промышленном варианте. Разработаны технологические схемы термической переработки гранулированного и брикетированного гидролизного лигнина. Учитывая экономическую и экологическую необходимость уменьшения объема отходов гидролизного производства, можно уже в ближайшее время ожидать появления промышленных установок по пиролизу гидролизного лигнина.

5.2.2. Древесный уголь, его характеристика, переработка и применение

Древесный уголь является основным товарным продуктом пиролиза древесины. По внешнему виду это хрупкое, высокопористое вещество

блестящего черного цвета с синеватым отливом, сохранившее микро- (поры, клеточные пустоты) и макроструктуру (годовые кольца, сердцевинные лучи) исходной древесины. Общий объем пор достигает 75 % объема угля, в основном это макропоры. В связи с развитой пористостью плотность угля истинная (без пор) и кажущаяся (с порами) сильно различаются. Так, истинная плотность промышленных углей равна 1350 – 1450 кг/м³, а кажущаяся в несколько раз ниже и зависит от породы древесины (например, для угля из березы равна примерно 350 кг/м³).

Древесный уголь обладает парамагнитными свойствами, то есть способностью, будучи помещенным в магнитное поле, поглощать электромагнитное излучение. Парамагнетизм обусловлен наличием в угле свободных радикалов, стабилизированных в твердой полимерной матрице угля, и парамагнитными свойствами полисопряженных систем, природа которых недостаточно изучена. Парамагнетизм – важное физическое свойство угля, так как наличием свободных радикалов и их реакциями определяется высокая реакционная способность древесного угля к низкотемпературному взаимодействию с кислородом и склонностью к самовозгоранию.

По химическому составу древесный уголь – это органическое вещество, состоящее из углерода, водорода и кислорода, массовая доля которых в угле зависит от конечной температуры пиролиза. При повышении температуры доля углерода возрастает, а кислорода и водорода падает. В зависимости от сорта, марки и назначения древесного угля содержание нелетучего углерода колеблется от 68 – 77 до 90 – 95 %. В угле также содержится до 3 % минеральных примесей. Беззольный уголь получить путем пиролиза древесины невозможно, так как неорганические соли входят в клеточный сок и при сушке остаются в древесине. Регламентируется и массовая доля воды в угле. Свежий уголь содержит 1 – 4 % влаги, но, из-за наличия пор уголь способен поглощать влагу из воздуха и при хранении в закрытом помещении влажность повышается до 6 %, при непосредственном контакте с водой уголь поглощает большую массу воды, следовательно, древесный уголь необходимо хранить в закрытых помещениях или в мешках.

Древесный уголь выпускается трех марок:

А – уголь, получаемый при пиролизе древесины твердолиственных (бук, граб и др.) пород и березы;

Б – уголь, получаемый при пиролизе древесины твердолиственных пород и мягколиственных пород (осина, клен и др.);

В – уголь, получаемый при пиролизе древесины мягколиственных пород или хвойных пород.

Уголь марки А, высшего сорта, должен иметь кажущуюся плотность 370 кг/м³, содержание золы не более 2,5 %, нелетучего углерода не менее 90 %.

Древесный уголь с размером частиц более 12 мм применяют в производстве кристаллического кремния, активированных углей,

сероуглерода, а также ферросплавов, дымных порохов, в машиностроении для получения графитовых смазок, как наполнитель пластмасс и др.

Лесохимические предприятия вырабатывают также уголь древесный мелкий нефракционированный с размером частиц менее 12 мм (4 – 12 мм). Его используют для получения древесно-угольной подкормки в качестве минеральной добавки в рацион животных. Уголь древесный дробленый используется в производстве цветных металлов, стали, чугуна. Массовая доля нелетучего углерода не менее 75-77 %. Основным потребителем угля является химическая промышленность, вырабатывающая активированный (активный) уголь, представляющий собой материал с высокоразвитой пористой структурой и большой внутренней поверхностью.

Процесс активации заключается в высокотемпературной (850 – 950 °С) обработке угля в присутствии перегретого водяного пара. Активирующим началом является входящий в состав парогазовой смеси химически связанный кислород, в результате взаимодействия с которым смолистые вещества превращаются в газообразные соединения или образуют твердые углеродные вещества. Выход активного угля не более 50 % от исходного древесного угля. Содержание нелетучего углерода не ниже 94-95 %.

Активный уголь выпускается четырех марок, изготавливаемых из древесного угля марки А: БАУ – А для наполнения ацетиленовых баллонов, в ликероводочном производстве; БАУ – Б для абсорбции растворов и водных сред; ДАК – для очистки парового конденсата от масла и других примесей; БАУ-МФ – для адсорбции из водных сред в фильтровальных установках.

Активный уголь в зависимости от марки должен иметь насыпную плотность не более 240 кг/м³, адсорбционную активность по йоду не менее 70 %, суммарный объем пор по воде не менее 1,4 - 1,6 см³/г, зольность 6 – 10 %. Жесткие требования предъявляются к фракционному составу (содержание мелких фракций (меньше 12 мм), не более 2,5 %, основных фракций (более 12 мм) не менее 95,5%). Основное назначение активного угля – очистка жидких продуктов и растворов от примесей.

Около 25 % лесохимического угля используется для производства сероуглерода (CS₂). Процесс осуществляется путем пропускания парообразной серы через слой угля при температуре 600 – 800 °С. Сероуглерод является исходным продуктом в вискозном производстве для ксантогенирования целлюлозы и в производстве четыреххлористого углерода, являющегося известным растворителем.

В цветной металлургии древесный уголь используется в качестве восстановителя при получении кремния высокой чистоты, необходимого в производстве полупроводников и различных кремниевых сплавов, используемых в радиоэлектронной промышленности.

При выплавке чугуна древесному углю отведена роль восстановителя. Из-за уникального состава его начали применять в этой сфере еще в начале двадцатого века. Такой чугун не содержит элементы фосфора и серы, которые попадают в него при использовании каменноугольного кокса, а

расход угля составляет всего 0,5 тонны на одну тонну чугуна. Чугун, полученный при помощи древесного угля, более крепкий и не поддается разрушению.

Микропористая структура угля, высокая термостойкость, устойчивость к действию кислот, щелочей и органических растворителей открывает широкую возможность применения его в качестве матрицы при химической модификации полимеров.

Более 50 % вырабатываемого древесного угля используется в качестве высокоэффективного, малозольного топлива. Теплотворная способность древесного угля приблизительно 30 000 КДж/кг (у древесины она составляет около 4800 – 5500 кДж/кг).

5.2.3. Жидкие продукты пиролиза (жижка)

Жижка представляет собой водный раствор органических веществ. Из 1 м³ древесины в среднем получают около 600 – 700 кг жижки, содержащей 180 – 200 кг жидких органических веществ, в том числе до 90 кг смол (растворимая и отстойная) 13,5 кг кислот в пересчете на уксусную кислоту, альдегиды, кетоны и другие соединения и около 500 кг воды (водяного пара). При температуре 20 °С жижка имеет плотность 1,02 – 1,03 г/см³ и содержит следующие фракции (группы) веществ:

- а) кислотная – муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая и др.;
- б) спиртовая – метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, аллиловый и др.;
- в) эфирная – метилацетат, метилформиат и др.;
- г) альдегидная – формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, метилфурфурол и др.;
- д) кетоновая – ацетон, метилэтилкетон;
- е) растворимая смола – фенолы, продукты их конденсации.

Вещества, находящиеся в жижке в виде мельчайших взвешенных частиц, при отстаивании отделяются от водного слоя, образуя отстойную смолу и всплывные масла. Массовый состав жижки примерно следующий (%): кислоты (в пересчете на уксусную) – 5 – 10; спиртовые продукты в сумме – 2,5 – 4,5; растворимая смола 3,6 – 6,0; отстойная смола 6,0 – 10,0; вода 69,5 – 82,6.

Жидкие продукты пиролиза могут практически полностью перерабатываться. Технология переработки жижки - это практически непрерывные производства с автоматическим регулированием процесса.

Основным товарным продуктом, выделяемым из жижки, является пищевая *уксусная кислота*. В настоящее время для ее извлечения используется экстракция этилацетатом (экстракционный метод) с последующей ректификацией. Переработка так называемой черной кислоты

в техническую осуществляется на четырехколонной установке, обеспечивающей получение высококачественной технической кислоты концентрацией 97 – 98 %. Использование такой кислоты существенно упростило технологическую схему производства из нее пищевой уксусной кислоты и ускорило процесс. Лесохимическая пищевая кислота по вкусовым качествам превосходит синтетическую и объем ее потребления растет. Некоторая часть технической уксусной кислоты используется в производстве этил- и бутилацетата, однако основным сырьем для их получения является синтетическая уксусная кислота.

Лесохимическая уксусная кислота используется для производства ацетатов целлюлозы, других сложных эфиров (ацетатных растворителей). Основным преимуществом лесохимической уксусной кислоты перед более дешевой синтетической является лучшие вкусовые качества и отсутствие токсичных примесей, поэтому ее используют в пищевой промышленности для консервирования. Ацетатные растворители используются в химической, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

В настоящее время идет активный поиск новых способов выделения уксусной кислоты из жидких продуктов пиролиза. В частности, в нашей стране предложено использовать для экстракции уксусной кислоты смесь растворителей, включающих ацетальдегид, ацетон, метилацетат, метанол, этилацетат, этанол, метилэтилкетон, диэтилкетон и воду. Коэффициент извлечения уксусной кислоты на этой стадии экстракции составляет 95,5 %. Смесь растворителей регенерируется путем ректификации. По всей видимости, эта смесь растворителей не готовится заранее из чистых исходных растворителей. Это было бы неэкономично. Если судить по составу, то ее получают здесь же из продуктов пиролиза путем перегонки смолы. В стране создано не имеющее аналогов за рубежом смолоперерабатывающее производство. Его продукция используется в промышленности синтетического каучука и мономеров для пластмасс, в нефтехимии, в литейном производстве и в ряде других отраслей взамен более дорогих и токсичных синтетических продуктов. Разработаны и внедрены непрерывный способ разгонки смолы и технология получения древесно-смоляного ингибитора для замены синтетического п-трет-бутилпирокатехина.

Получают смолопродукты путем конденсации парогазовой фазы в нескольких поверхностных холодильниках в условиях, исключающих доступ кислорода воздуха. Температура поступающей парогазовой фазы составляет 130 – 180 °С, а конденсата 25 °С. Такие условия исключают полимеризацию компонентов смолы. Из растворимой смолы, выделенной из пиролизной жижки, получают поверхностно-активные вещества и пенообразователи для бетонов. Из смолы извлекают фенолы и используют как сырье для синтеза наволачных смол; модифицированных фенолформальдегидных и аминокформальдегидных смол.

Разрабатываются новые способы фракционирования смолы. Например, по одному из американских патентов можно выделить фракции с высоким содержанием фенолов и полифенолов. Для этого смолу смешивают с крепкой щелочью (NaOH) до pH 11 – 13 и из полученного раствора экстрагируют хлористым метилом нейтральные вещества. Раствор после экстракции нейтрализуют минеральной кислотой или углекислым газом до pH 7,5 – 9,0, повторной экстракцией с последующим испарением растворителя выделяют фенолы, pH оставшегося раствора доводят до 1 – 4 и экстрагируют органические кислоты. Таким образом, методом последовательного перевода в неионизированное состояние все более кислых продуктов из смолы выделяют три группы ценных веществ, включая фенолы. Эти фенолы успешно используются в производстве фенолформальдегидных смол.

Образующиеся при пиролизе древесные смолы используются в химической промышленности, а также в качестве размягчителя при регенерации резинотехнических изделий. При переработке пиролизных смол получают древесно-смоляной ингибитор, применяемый в качестве добавки к бензинам для стабилизации при хранении, в производстве синтетического каучука в качестве антиполимеризатора. Выпускаемый промышленностью ингибитор представляет собой маслянистую жидкость от желтого до коричневого цвета с плотностью при 20 °С 1,06 – 1,1 г/см³. Кислотное число определяется титрованием КОН, не должно превышать 30 мг КОН на 1 г продукта; объемная доля фенолов не менее 65 %. Перегонкой определяют фракционный состав ингибитора, при этом при температуре 200 °С (0,1МПа) должно отгоняться не более 6 %. Качество ингибитора характеризуют также растворимостью в смеси гептана и толуола (4 : 1). Получаемый раствор должен быть прозрачным без опалесценции.

5.2.4. Технология пиролиза древесины в горизонтальных ретортах

Процесс пиролиза протекает в четыре стадии:

1 – сушка древесины до температуры 120 – 150 °С. В ходе сушки химический состав древесины не изменяется;

2 – досушивание и начало разложения древесины при температуре 150 – 275 °С. На этой стадии разложение сопровождается выделением углекислого газа, окиси углерода и уксусной кислоты;

3 – образование и переход в газовую фазу основной массы продуктов разложения древесины при температуре 275 – 400 °С, сопровождается значительным тепловыделением;

4 – прокалка угля и удаление остатка летучих веществ при температуре 450 – 600 °С.

Технологический процесс пиролиза складывается из следующих операций:

погрузка технологической древесины в вагонетки, загрузка сушильных камер, сушка древесины, загрузка реторт, пиролиз древесины, разгрузка реторт, тушение, охлаждение и стабилизация угля, выгрузка угля из вагонеток, подача порожних вагонеток под погрузку древесины.

Реторты, рассчитанные на загрузку четырех вагонеток одновременно, обогреваются дымовыми газами, образующимися при сжигании жидкого топлива в топках, расположенных под ретортами. Кроме того, в топку на сжигание поступают неконденсирующие газы пиролиза, древесно-угольная пыль и жидкие отходы химического и смолоразгонного цехов (спиртовые масла, смола, креозот). В первые два часа после загрузки реторт идет подсушка древесины, а затем пиролиз.

Парогазовая смесь, образующаяся в реторте, поступает в конденсатор, где в основной своей массе конденсируется. Жижка перекачивается в химический цех. Парогазовая смесь проходит еще один конденсатор, где окончательно конденсируется в жидкие продукты пиролиза. Неконденсируемые газы через распределительную газовую магистраль возвращаются на сжигание в реторты.

По окончании пиролиза и прокалики вагонетки с углем электролебедкой переводят в углетушильники первого ряда (17 – 18 часов), затем второго ряда (17 – 18 часов), откуда выставляют на технологическую площадку, где вагонетки выстаиваются 17 – 18 часов для стабилизации угля.

В процессе пиролиза на тонну угля образуется 1,7 т сточных вод, складывающихся из вод от тушения угля и технологической древесины и вод очистки площадок от угольной пыли. Исходные характеристики сточных вод (рН – 3, концентрация смол 100 мг/дм³, фенолов 20 мг/дм³) требуют механической, химической и биологической очистки.

Выбрасываемые в атмосферу газы также содержат вредные вещества (на тонну угля в кг): оксид углерода – 0,7, углеводороды – 5, оксиды азота 0,3, триоксид серы – 0,6, уксусная кислота – 0,8, что следует учитывать при проектировании строительства предприятий.

5.2.5. Пиролиз древесины в вертикальной непрерывнодействующей реторте

Реторта представляет собой стальной цилиндр с полезной высотой до 18 м и с внутренним диаметром 0,5 – 2,8 м. Древесину в виде кусков длиной 200 мм подают в реторту через автоматическое загрузочное устройство. Сырье медленно движется сверху вниз и проходит последовательно зоны: сушки при температуре 150 – 270 °С, первой стадии пиролиза при температуре 210 – 450 °С, прокаливание 450 – 600 °С, охлаждение до температуры 25 – 70 °С подачей газов пиролиза. Уголь непрерывно подается из реторты на ленточный конвейер, где дополнительно охлаждается, стабилизируется в атмосфере воздуха, сыпается в вагонетку и направляется на склад. Парогазы из верхней части реторты направляются на

конденсацию для отделения жидких продуктов пиролиза. Неконденсируемые газы направляют на охлаждение угля, а избыток газов на сжигание в топку реторты на разбавление дымовых газов. Дымовые газы перед поступлением в реторту должны иметь температуру 600 – 700 °С и содержание кислорода не более 1 %.

В настоящее время вертикальные непрерывнодействующие реторты – это самый совершенный аппарат для пиролиза крупнокусковой древесины с высоким уровнем механизации. Производительность его превышает в 10 раз производительность аппаратов с внешним обогревом. Уголь, являющийся основным продуктом пиролиза, по выходу из реторты подвергается стабилизации для предотвращения самовозгорания при хранении и транспортировке. Получаемый уголь по качеству более однородный, с массовой долей нелетучего углерода от 85 – 90 % в зависимости от температуры прокаливания угля массовая доля углерода может достигать 95 %.

6. Переработка экстрактивных веществ дерева, товарные продукты и их применение

Под экстрактивными веществами понимают вещества, извлекаемые из различных частей деревьев хвойных и лиственных пород с помощью воды, органических растворителей, острого водяного пара, а также механическим отжимом или подсочкой. Иногда их называют сопутствующими компонентами древесины.

Переработка экстрактивных веществ дерева делится на два направления: *канифольно-терпентинное* (сырье – живица и баррас; основные продукты – живичный скипидар и живичная канифоль) и *канифольно-экстракционное* (сырье – различные виды смолистой древесины, главным образом сосновый пневый осмол; продукты – экстрактивная канифоль, флотационное масло и экстракционный скипидар).

6.1. Скипидар

Летучая часть живицы представляет собой смесь терпеновых углеводородов (общая формула $C_{10}H_{16}$). Товарный продукт, получаемый путем отгонки из живицы летучей части (эфирные или летучие масла), называется *скипидаром*.

Практически все терпеновые углеводороды, входящие в состав скипидара, обладают склонностью к изомеризации под действием: кислот, повышенной температуры, света, катализаторов и других факторов.

Для выделения индивидуальных компонентов скипидара обычно пользуются вакуум – ректификацией, то есть разделением смеси при пониженных температурах, чтобы предупредить их термическую изомеризацию.

Живичный скипидар представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом, он хорошо смешивается с большинством органических растворителей. На воздухе все компоненты скипидара легко окисляются. Наиболее склонны к автоокислению моноциклические терпены с сопряженной двойной связью, такие как α – терпинен и другие, потом идут бициклические α - и β -пинены и наиболее стойким является камфен.

В нашей промышленности скипидар в основном используется в качестве растворителя при производстве масляных и художественных красок, лаков, мастики и вакс. Однако его применение в качестве растворителя надо считать недостаточно рациональным, поэтому использовать скипидар и дальше в качестве растворителя является расточительством. Продуктами производства на основе переработки скипидара являются α - и β -пинены, камфен, камфара, димеры и полимеры, окситерпеновые растворители и окситерпеновые смолы, флотореагенты, синтетические душистые вещества и др.

Особая ценность скипидара в том, что он единственный крупный источник терпеновых углеводов, которые могут широко использоваться в химической промышленности для синтеза целого ряда веществ. Компоненты скипидара являются основой для синтеза камфары, терпинеола и терпингидрата, производных пинена и камфена – полихлоридов (ядохимикаты), окситерпеновых смол и окситерпеновых растворителей и др.

На основе пинена организован также синтез пластификаторов и смазочных масел, которые применяются при работе механизмов в условиях очень высоких и очень низких температур. Очень важное значение для парфюмерной промышленности имеет β -пинен. На его основе разработан синтез целого ряда продуктов.

6.2. Канифоль

Живичная канифоль – хрупкое стекловидное вещество от светло-желтого до коричневого цвета; растворима в большинстве органических растворителей. Живичная сосновая канифоль состоит в среднем из 92 % смеси смоляных кислот, 0,4– 1,6 % жирных и 6,4 % нейтральных продуктов. Смоляные кислоты, входящие в состав живицы, представляют собой ненасыщенные реакционноспособные соединения с двумя двойными связями, имеющие общую формулу $C_{20}H_{30}O_2$ ($C_{19}H_{29}COOH$).

Канифоль хорошо растворяется в диэтиловом эфире, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, трихлорэтилене, уксусной и жирных кислотах, бензоле, ксилоле, толуоле и бензине. В воде канифоль нерастворима, при нагревании частично эмульгируется. Легко окисляется кислородом воздуха, особенно в мелкоизмельченном состоянии.

Канифоль в настоящее время находит весьма широкое применение, потребляют ее около 70 отраслей промышленности. Однако для ряда потребителей совершенно неприемлемыми являются такие свойства

канифоли, как сравнительно низкая температура размягчения, высокое кислотное число, склонность к кристаллизации, способность легко окисляться кислородом воздуха и др. Поэтому канифоль у большинства потребителей используется в виде ее производных, таких как модифицированные виды канифоли (полимеризованная, диспропорционированная, гидрированная, осветленная, окисленная, хлорированная), смоляные кислоты (абиетиновая, левопимаровая, декстропимаровая), синтетические смолы (эфир гликолевый, глицериновый, пентаэритритовый, малеиновая смола), резинаты (кальция, цинка, марганца, свинца, меди), эмульгаторы, олифы и др. Чаще всего потребляют канифоль для проклейки бумаги и картона (канифольный клей). Высокие изоляционные свойства канифоли и ее производных обеспечили широкое применение ее в электро- и радиотехнической промышленности.

Одним из крупнейших потребителей канифоли в виде резинатов натрия и калия является производство синтетического каучука (резинаты – это соответствующие соли смоляных кислот).

В резинотехнической промышленности канифоль используется как добавка для придания резине эластичности и морозостойкости, для приготовления резинового клея, изготовления линолеума и др. В связи с бурным ростом машиностроительной (автомобильной, тракторной, авиационной) промышленности рост потребления канифоли и ее производных в производстве каучука и резинотехнических изделий будет расти.

Канифоль широко применяют для производства кожзаменителей, эмульсионных смазок и др.

Кроме крупных потребителей, канифоль применяют в производстве сургуча и мухоловной бумаги. Она входит в состав хирургического пластыря и большинства лыжных мазей.

6.3. Канифольно-терпентинное (скипидарное) производство

Одним из важнейших экстрактивных веществ деревьев хвойных пород являются смолистые вещества, собираемые при подсочке деревьев сосны, кедра, ели, лиственницы в виде светлого смолистого бальзама, который заживляет рану, закрывает ткани древесины от проникновения микроорганизмов и насекомых, отсюда и происходит техническое название бальзама - *живица*. Живица стерилизует и раны живого организма.

Основным сырьем канифольно-терпентинных предприятий является живица сосновая. В химическом соотношении живица представляет собой раствор твердых изомерных смоляных кислот общей формулой $C_{20}H_{30}O_2$ и неомыляемых веществ в смеси терпеновых углеводов (эфирных масел) общей формулой $C_{10}H_{16}$. Доля терпеновых углеводов в живице, находящейся в смоляных каналах в момент вытекания, доходит до 36 %, и смоляные кислоты полностью в них растворены. Только что вытекшая из

смоляных ходов живица представляет собой легкоподвижную светлую, прозрачную жидкость. На воздухе, особенно в жаркую влажную погоду, легколетучие компоненты живицы быстро улетучиваются. Из образовавшегося пересыщенного раствора смоляные кислоты выкристаллизовываются, живица становится густой. При длительном пребывании на воздухе живица затвердевает и превращается баррас (живица 3 – го сорта).

По внешнему виду живица – это вязкая, клейкая, малоподвижная масса белого, желтоватого или серо-коричневого цвета с характерным запахом эфирных масел. Массовая доля смолистых веществ не менее 85 – 94 % в зависимости от сорта, в том числе терпеновых углеводов (летучих веществ) не менее 13 %. Массовая доля воды, механических примесей и сухих веществ не более 5 – 15 %. Примеси попадают в живицу в процессе ее заготовки. Добывается живица методом подсочки. Подсочка включает в себя подготовку деревьев, нанесение специальных ранений (подновок), сбор и затаривание живицы.

При подготовке деревьев к подсочке на той части ствола, где будут наноситься *подновки*, осенью или зимой срезают грубую кору, образуя подрумяненную поверхность. На ней ранней весной устанавливаются приемники для сбора живицы и подводят направляющие желобки для стока живицы в приемники. Участок поверхности ствола, подготовленный для нанесения подновок, называется *каррой*. С весны и до наступления заморозков на карре наносят специальным резцом подновки – узкие, неглубокие срезы; из них выделяется живица. Из приемников живицу выбирают вручную. Выход живицы с одного дерева за сезон колеблется от 0,9 – 1 кг на севере до 2 – 2,5 кг на юге и в среднем по России составляет 1,5 кг. Для обеспечения бесперебойной работы предприятий по переработке живицы необходимо собрать большое количество сырья, следовательно, в подсочку вовлекаются огромные площади древесных насаждений. В настоящее время эта площадь составляет 4,5 – 5 млн. гектаров, прежде всего сосновых насаждений. На предприятиях необходимо иметь огромные складские помещения для хранения сырья. Подсочка бывает одноразовой и многократной (10 и более лет). Вреда деревьям это не приносит, так как они очень быстро восполняют потери смолы.

Переработка живицы включает две стадии процесса: на первой стадии происходит удаление из живицы сора и воды, получаемая при этом очищенная и расплавленная живица называется *терпентином*; на второй производят отгонку летучей части – эфирных масел (скипидара) от нелетучих смоляных кислот. При этом происходит сплавление смоляных кислот с другими твердыми нелетучими компонентами живицы. Получаемый продукт называется *живичной канифолью*, а операция носит название *уваривание канифоли*.

Очистка живицы от примесей заключается в удалении воды и сора. Вода

обычно эмульгирована в ней и отслаивается только в отдельных случаях (например, в живице осенних сборов) Твердые посторонние примеси (или сор) подразделяются на органические и минеральные. Органические примеси находятся в живице обычно в виде крупных и более легких, чем вода, частиц и включений – хвои, кусков коры, древесной стружки, остатков насекомых и некоторых мелких частиц, например, образующейся из коры пыли. Минеральные примеси состоят из мелких частиц пыли и песка, более тяжелых, чем вода. Основная часть сора (80 %) – крупный сор. Мелкий сор составляет главную часть примесей, находящихся во взвешенном состоянии в расплавленной живице. При плохой ее очистке часть этих примесей, в основном минеральные частицы, попадают в готовую канифоль.

Отделить примеси от вязкой, густой живицы при обычной температуре невозможно. Поэтому живицу расплавляют, при этом вязкость ее уменьшается, и к ней добавляют скипидар для увеличения разности между ее плотностью и плотностью воды. Механические примеси могут быть отделены от расплавленной живицы простым фильтрованием, а вода – отстаиванием. Обычно для отделения примесей применяют последовательно обе эти операции.

Уваривание живицы заключается в удалении из нее летучих с паром терпеновых углеводородов при нагревании. Процесс уваривания может вестись как периодическим, так и непрерывном методом. При периодическом уваривании резко возрастает расход острого пара и соответственно увеличивается объем сточных вод.

Живица из бочек электроталью выгружается в живицемялку, где разминается, разбавляется скипидаром и подается в плавильник – реактор. В плавильник – реактор также поступает 3 %-й раствор фосфорной кислоты для разрушения железных солей смоляных кислот, придающих нежелательную окраску канифоли. В результате энергичного перемешивания и прогрева в плавильнике канифоль расплавляется, отфильтровывается от крупного сора и затем поступает в отстойник непрерывного действия.

В отстойниках расплавленная живица с температурой 92 – 95 °С, содержащая 38 – 40 % скипидара и 10 – 12 % воды, освобождается от мелкого сора и воды, которые в виде грязевого отстоя поступают в грязевой отстойник. После отстойников живица (терпентин), пройдя фильтры тонкой очистки, поступает на промывку водой для предотвращения кристаллизации готового продукта – канифоли.

Очищенный терпентин поступает в канифолеварочную тарельчатую колонну на уваривание. При температуре 170 – 175 °С живица продвигается сверху вниз, поочередно проходя имеющиеся в колонне тарелки, навстречу ей движется острый пар. Терпентин (очищенная живица) постепенно отдает скипидар, и уваренная канифоль непрерывно вытекает из нижней части колонны. Уваривание проводится под вакуумом.

Пары скипидара и воды также непрерывно выходят из верхней части

колонны и через дефлегматор и сепаратор поступают в холодильник. Конденсат стекает во флорентину, где скипидар отделяется от воды. Скипидар собирается в приемнике скипидара, а канифоль – в сборнике канифоли, откуда поступает на розлив в бочки, мешки и т.п. Розлив канифоли проводят таким образом, чтобы предотвратить ее кристаллизацию. Кристаллизация наблюдается при температуре 90 - 110 °С. Канифоль быстро охлаждают с помощью барабанного охладителя и затаривают охлажденной или разливают в барабаны вместимостью 100 дм³ и выдерживают их в покое в отдельном помещении.

6.4. Канифольно-экстракционное производство

Сырьем для канифольно-экстракционных производств служит смолистая древесина, в основном, сосна. Различают следующие виды смолистой древесины:

1. Спелый сосновый пневый осмол – ядровая часть зрелых пней и корней сосны.
2. Стволовой осмол – стволовая часть сосны, просмолившаяся в результате осмолоподсочки.
3. Свежий пневый сосновый осмол – пни сосны, которые могут быть заготовлены в период проведения лесосечных работ или через год – два после вырубki насаждений.

Практическое значение для канифольно-экстракционного производства имеет спелый сосновый пневый осмол, который на месте заготовки очищается от грунта и гнили.

Пневый осмол является своеобразным сырьем. Заготовку его, как правило, начинают в среднем через 8 – 10 и более лет после рубки деревьев. Такой разрыв между рубкой леса и заготовкой осмола объясняется тем, что в течение продолжительного времени в пне происходит накопление смолистых веществ, называемое процессом *созревания осмола*. Созревание осмола состоит в относительном обогащении ядровой части пня за счет разрушения менее смолистой заболонной части пня в результате гниения. В созревшем осмоле наиболее богата смолистыми шейка корня. Смолистость надземной части пня по мере удаления от шейки постепенно уменьшается. Смолистость подземной части пня, особенно боковых корней, пониженная, однако они тоже используются в производстве. Средняя смолистость всего пневого осмола не ниже 13 %, могут попадаться куски с массовой долей смолистости от 1,5 до 22 %. А доля смолистых веществ в очищенном осмоле в пересчете на 20 %-ю влажность в зависимости от давности рубки составляет, %: 1-5 лет 10 – 17; 6 – 10 лет 11 -19; 16 – 20 лет 18 – 21. Следовательно, созревание пня заканчивается в основном через 5 – 10 лет, а иногда и позже, когда осмол достигает технической спелости. К этому времени почти обгнивают заболонь и большая часть боковых корней, благодаря чему корчевание и очистка пня облегчается.

Технология канифольно–экстрактивного производства включает следующие основные стадии процесса: измельчение осмола в щепу; экстракцию смолистых веществ из щепы органическим растворителем (бензином); переработку бензиновых растворов с целью получения товарных продуктов и регенерацию растворителя.

6.4.1. Основные факторы, определяющие скорость процесса экстракции

1. Вид, способ и степень измельчения осмола оказывают существенное влияние на скорость процесса экстракции и коэффициент извлечения смолистых веществ из древесины.

Естественно, чем мельче щепа, тем больше поверхность. Из закона Фика следует, что чем больше поверхность, тем быстрее идет процесс экстракции.

Однако приготовление мелкой щепы удорожает операцию подготовки осмола к экстракции, оптимальные размеры щепы: длина 15 – 20 мм, толщина 3 – 5 мм.

2. Влажность древесины является важным фактором, определяющим скорость экстракции лучше всего процесс идет из воздушно-сухого осмола влажностью 20 %.

3. Температура процесса экстракции. С повышением температуры уменьшается вязкость растворителя, увеличивается коэффициент молекулярной диффузии, растет константа скорости растворения смолистых веществ в бензине, что благоприятно сказывается на увеличении скорости экстракции в целом и повышении коэффициента извлечения смолистых веществ.

4. Давление в системе. Давление в системе имеет косвенное положительное значение, так как позволяет повысить температуру кипения растворителя и процесса в целом.

5. Содержание смолистых веществ в осмоле. Движущей силой всех диффузионных процессов является разность рабочей и равновесной концентраций.

6. Время процесса экстракции. Между продолжительностью процесса и полнотой экстракции веществ существует прямая зависимость.

7. Метод экстракции. Существуют два принципиально различных способа экстракции: в слое растворителя или батарейно-противоточной способ экстракции; и экстракция оросительная или батарейно-дефлегмационный способ экстракции.

8. Число экстракторов в батарее. При батарейно-дефлегмационном способе экстракции число экстракторов в батарее не влияет на полноту извлечения смолистых веществ, так как каждый экстрактор работает самостоятельно, и в каждом может быть осуществлен свой режим процесса. При батарейно-непрерывном противоточном методе степень извлечения смолистых веществ зависит от числа экстракторов в батарее.

9. Природа растворителя. Природа применяемого растворителя существенным образом влияет на скорость и полноту процесса экстракции. Важными физико-химическими свойствами растворителя являются его растворяющая способность, поверхностно-активные свойства, вязкость, температура кипения и молекулярная масса.

В промышленной практике получили распространение периодический, батарейный и непрерывный метод экстракции, из которых ведущее место принадлежит батарейно-противоточному. По этому методу несколько экстракторов (от 6 до 10) соединяют коммуникацией друг с другом в батарею. Технологический процесс экстракции батарейно-противоточным методом заключается в том, что рабочий растворитель подается в нижнюю часть хвостового экстрактора и прокачивается через батарею экстракторов противотоком по отношению к щепе от хвостового до головного. Проходя последовательно экстракторы, растворитель обогащается растворимыми в нем смолистыми веществами и отбирается из верхней части головного экстрактора вместе с парами бензина и воды. Крепкий раствор смолистых веществ в растворителе носит название *мисцеллы*. Мисцелла вместе с парами бензина и воды направляется в сепаратор, отделяется от них и поступает в выносной испаритель, где происходит ее концентрирование. Вначале пары бензина из сепаратора и испарителя, а затем бензин из отключенного хвостового экстрактора поступают в экстрактор, загруженный свежей щепой, где кипячением бензина производится подсушка щепы (отгонка влаги с парами растворителя). Затем этот экстрактор в качестве головного подключают к батарее. Хвостовой экстрактор, освобожденный от раствора, ставят на отдувку (удаление остаточного бензина из щепы с помощью пара), а на сушку ставят следующий экстрактор со свежезагруженной щепой. Затем опять отключают хвостовой и подключают экстрактор с подсушенной щепой. Продолжительность процесса экстракции обычно составляет 5 – 7 часов.

Мисцелла, полученная в процессе экстракции, подвергается дальнейшей переработке, в ходе которой из нее регенерируется бензин, получается неосветленная канифоль и скипидар – сырец. Неосветленная канифоль выпускается как товарный продукт или подвергается модификации и осветлению. Скипидар – сырец ректифицируют, выделяя бензин, товарный скипидар и флотомасло – сырец. Переработка мисцеллы и ректификация скипидара – сырца осуществляется на установках непрерывного действия.

Обессмоленную щепу после отдувки растворителя выгружают из экстрактора и направляют на дальнейшую переработку. Эта щепа может использоваться для производства ДВП и ДСП, активированных углей, а также в качестве топлива в котлоагрегатах. Исследуется возможность применения ее для варки целлюлозы.

В последнее время в связи с изменением технологии лесозаготовки, существенно уменьшились размеры пней, а вместе с тем и потенциальные

запасы сырья для канифольно-экстракционных заводов, что обусловило сокращение данного производства.

7. Переработка коры и древесной зелени

7.1. Анатомическое строение коры и ее химический состав

Корой называется часть ствола дерева, включающая все ткани, расположенные снаружи от камбия. Кора составляет 10 – 20 % объема ствола в зависимости от породы, возраста и условий роста дерева. По микроскопическому и химическому составу кора отличается от древесины (ксилемы). Кора любого дерева делится на внутренний слой (луб) и наружный (корку). У взрослых хвойных деревьев внутренний слой составляет 72 - 82 % всей коры, наружный – 16 - 25 %, а у лиственных деревьев соответственно 60 – 83 и 12 – 23 %.

Луб или **флоэма** проводит растворы органических веществ, образующихся в кроне в результате реакции фотосинтеза, вниз по стволу (нисходящий ток). Проводящая ткань луба у хвойных деревьев состоит из ситовидных клеток, а у лиственных – ситовидных трубок. Запасающую роль выполняет лубяная паренхима. Стенки ситовидных элементов и паренхимных клеток образованы преимущественно из целлюлозы. Механическая ткань внутреннего слоя коры образована склеренхимными клетками, к которым относятся лубяные волокна и склереиды (каменные клетки). Кора лиственных деревьев более богата лубяными волокнами, кора хвойных – склереидами. Стенки клеток механической ткани, кроме целлюлозы, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ содержат, от 15 до 25 % лигнина.

Корка (наружный слой) защищает внутренние ткани растения от неблагоприятных факторов внешней среды. Корка представляет собой отмершие участки луба, разделенные перидермами неопределенной формы.

Перидерма состоит из трех слоев пробковой ткани (феллемы), пробкового камбия (феллогена) и пробковой паренхимы (феллодермы). Слои пробковой ткани и паренхимы образуются из пробкового камбия.

Пробковая ткань (пробка) – основная часть корки. В стенках пробковых клеток находится щелочерастворимое вещество – **суберин**, делающий пробковую ткань малопроницаемой для воды и газов. Пробковая ткань березы – береста, кроме суберина, содержит **бетулин** (тритерпен), придающий коре белый цвет.

Свойства коры, важные для ее практического использования, определяются, кроме анатомического строения, химическим составом.

Кора, в отличие от древесины, имеет пониженное содержание полисахаридов и более высокую долю экстрактивных веществ. Они подразделяются на вещества, извлекаемые органическими растворителями,

щелочью или водой. Состав и количество экстрактивных веществ изменяются в соответствии с последовательностью извлечения. В составе веществ, экстрагируемых горячей водой, значительную часть занимают многоатомные фенолы различной молекулярной массы – танины (дубильные вещества). **Танины** способны превращать кожевенное сырье в выделанную кожу. В коре сосны массовая доля танинов составляет 15 – 25 %, лиственницы 8 – 19 %, ели 5 – 15 % и дуба 8 – 11 %. У лиственницы, дуба, ивы больше всего дубильных веществ находится в наружном слое коры (корке), у ели и сосны в лубе. В водных экстрактах также присутствуют мономерные флавоноиды, такие как катехин, галлокатехин, кверцетин, таксифолин, мирицитин и др. Кверцетин и таксифолин широко применяются в медицине в виде глюкозида кверцетина (рутина).

Экстрактивные вещества коры, растворимые в органических растворителях, представляют собой соединения, принадлежащие к группе жиров, восков, терпенов и др. Эти вещества используют для получения масел и дегтя.

Кора богата минеральными веществами. Массовая доля золы составляет 5 – 10 % и более, что примерно в 10 раз превышает зольность древесины. Преобладающими элементами золы являются кальций (82 – 95 %), калий и магний.

В коре, в отличие от древесины, присутствуют полифенольные кислоты и суберин, растворимые только в щелочных растворах (1 %-м растворе NaOH при 100 °С). Суберин – комплекс высокомолекулярных гидроксикислот и фенольных кислот.

Лубяной слой коры по сравнению с коркой характеризуется более высоким содержанием холоцеллюлозы и веществ, экстрагируемых горячей водой. Массовая доля лигнина и полифенольных соединений увеличивается от внутреннего к наружному слою коры.

Таким образом, кора по компонентному составу является ценным сырьем для химической переработки. Однако различия в анатомическом и химическом составе коры и древесины, несовершенство технологии не позволяют их использовать совместно. В разных отраслях, заготавливающих и перерабатывающих древесину, кора является отходами окорки. По ориентировочным подсчетам только в нашей стране ежегодно накапливается 12 -15 млн. м³ коры, из них около 4 млн. м³ в ЦБП. 40 – 60 % коры используется в виде топлива в корьевых котлах. Значительная часть ее вывозится в отвалы, загрязняя окружающую среду. Кора ряда деревьев (ивы, дуба, ели, лиственницы и др.) применяются для производства дубильных веществ. В последние годы разработаны новые направления использования коры: получение удобрений и кормового полуфабриката; производство строительных материалов (древесных плит, королита); получение сорбента для дурнопахнущих газов; энергохимическая переработка (пиролиз) для получения горючего газа и смолы.

7.2. Особенности коры и способы ее облагораживания

7.2.1. Особенности коры

Количество, вид и состояние отходов окорки, образующихся на различных промышленных предприятиях, зависят не только от используемой породы дерева, но и от методов удаления коры с древесины. Наиболее важными показателями коры являются толщина, влажность, фракционный состав, присутствие в ней древесных отщепов (крупных частиц древесины, лом), минеральных и др. примесей.

В настоящее время широкое распространение получили мокрая, полусухая и сухая окорка в барабанах, а также сухая окорка кулачковыми корообдирками.

При окорке древесины мокрым способом в окорочных барабанах полученная кора представляет собой сильно переплетенную волокнистую массу с влажностью 80 – 84 %. В коре присутствует 15 – 20 % древесины в виде отщепов длиной 500 – 600 мм. Примерно 30 % мертвой паренхимы коры истирается в барабанах и переходит в сточную воду.

При окорке древесины в барабанах без применения воды (сухая окорка) кора мелко диспергируется, в ней увеличивается на 1,5 – 2 % количество древесины, преимущественно за счет мелких отщепов. Влажность ее обычно не превышает влажность коры на исходной древесине.

Кора, отделенная на кулачковых окорочных машинах, имеет форму полос (пластин), мало размочалена. Такая окорка способствует сохранению всех тканей коры, в том числе мертвой пробковой паренхимы. Фракционный состав коры изменяется от вида окорки, а также зависит от времени года.

Присутствие в составе коры примесей древесины не оказывает существенного влияния на химические показатели коры. Однако кора, снятая с древесины, длительное время находящаяся в сплаве, а также при окорке в барабанах мокрым способом, содержит меньше экстрактивных водорастворимых веществ, чем кора с древесины, не бывшей в сплаве. Такая кора не может быть использована в качестве сырья для получения различных экстрактивных химических продуктов (таннинов и др.).

7.2.2. Способы облагораживания коры

Независимо от способа утилизации кора должна быть облагорожена, то есть пройти первичную подготовку, состоящую из процессов предварительного обезвоживания, сортирования, дробления, отжима и сепарации. Дополнительные процессы обработки зависят от выбранного способа утилизации коры в дальнейшем.

Предварительное обезвоживание производится главным образом на водоотделительных барабанах или дренирующих конвейерах.

Водоотделительный барабан представляет собой полый цилиндр из перфорированной стали на роликовых опорах, к внутренней поверхности которого приварено несколько планок и винтовая спираль. Барабан устанавливается над железобетонной или металлической ванной. Кора подается во вращающийся барабан ленточным конвейером или гидрлотком и продвигается вдоль барабана с помощью винтовой спирали. Для повышения интенсивности отделения воды кора встряхивается планками. Вода удаляется через отверстия в барабане. Для предупреждения забивания перфораций барабана подается теплая вода в виде sprays.

Дренирующий конвейер – горизонтальный или наклонный двухцепной скребковый транспортер с перфорированным днищем. При движении скребков кора перемещается по днищу и через отверстия в днище вода стекает в сборник, находящийся под конвейером. Обезвоживающие конвейеры имеют большую производительность, чем барабаны, и не требуют промывки перфораций. Предварительное обезвоживание снижает влажность коры с 84 до 76 %. Отделенная вода содержит большое количество взвеси (органических и неорганических веществ) и должна очищаться на шламоотделителях и фильтрах.

При сухой окорке отпадает необходимость в обезвоживании и, следовательно, в сложной системе очистки воды.

Сортирование коры. Для удаления из коры крупных древесных частиц (лома, сколов, отщепов) используют приводной рольганг. Он состоит из рамы, на которой смонтированы рифленые ролики с дисками, электропривода и цепной передачи. С помощью зубцов, находящихся на роликах и дисках, кора растаскивается, причем крупные древесные частицы (свыше 150 мм) передвигаются по рольгангу, а остальная масса проваливается между роликами и поступает на ленточный конвейер.

Измельчение коры. Для получения частиц определенного фракционного состава кору измельчают на машинах роторного типа (КР 5,6; КРН 2/25 и др.) и молотковых корорубках (типа МК).

В машинах роторного типа кора измельчается между неподвижно закрепленными в корпусе ножами, установленными на вращающихся дисках. Кора в молотковых мельницах измельчается ударным действием вращающихся бил-молотков, под которыми расположены решетчатые балки или сита, через которые частицы определенного размера выбрасываются из мельницы. Существенным недостатком мельниц типа МК являются неустойчивость работы при дроблении влажной коры и коры, содержащей древесные отщепы. Целесообразно перед мельницей установить ножевые корорубки.

Прессование коры. Кора после измельчения подвергается обезвоживанию механическим путем, что позволяет снизить влажность до 55 – 60 %. Для отжима коры применяют короотжимные прессы:

- валковые – с вертикально и горизонтально расположенными валками;
- винтовые – с цилиндрическим и коническим винтом (шнековые);

- цепные и поршневые. Наиболее надежными и производительными являются цепные и поршневые прессы.

В цепном короотжимном прессе кора перемещается между движущимися транспортером и барабаном и отжимается под давлением, создаваемым прижимными роликами.

Отжим в прессе производится сдавливанием коры поршнем и прессующей балкой. Отжатая кора представляет собой уплотненные брикеты, которые разрыхляются шнеками – рыхлителями.

Очистка коры от посторонних примесей (сепарирование). При транспортировке и хранении неокоренной древесины кора загрязняется песком, гравием и др. минеральными и металлическими примесями. Отделение этих загрязнений производят на пневмосепараторах и электромагнитных сепараторах. Применяют барабанные электромагнитные сепараторы и электромагнитные сепараторы подвесного типа. Последние получили наибольшее применение. Сепараторы подвешивают над лентой транспортера в вертикальном положении или под углом.

7.3. Утилизация коры

7.3.1. Использование коры в сельском хозяйстве

Утилизация коры в сельском хозяйстве осуществляется по двум направлениям: получение компостов и производство кормового полуфабриката.

Получение компоста. С позиции агрохимии древесная кора рассматривается как субстрат, богатый питательными для растений веществами. В коре содержатся соли кальция, калия, органические соединения (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин). Кора также является биологически активным субстратом и содержит значительное количество бактерий и грибов (в основном, плесневелых). В природных условиях биологический распад коры протекает очень медленно (десятки лет). Причиной стойкости является наличие в пробковых клетках коры суберина, который препятствует доступу влаги, воздуха и микроорганизмов. Другой специфичностью коры является низкое содержание азота (0,27 – 0,4 %) и фосфора (0,09 %). Однако процесс компостирования коры благодаря ее лубяной части протекает быстрее, чем древесины. Кора хвойных пород вследствие кислой реакции (рН 3 – 4) более стойка к микробиологическому разложению, чем кора лиственных пород, и требует более тонкого измельчения и добавления солей кальция (извести).

Процесс компостирования коры сводится главным образом к разложению углеводов под действием аэробных и анаэробных бактерий и разложению лигнина плесневелыми грибами. Продукты частичного разложения лигнина, окисляясь до хинонов, активно взаимодействует с ферментами, выделяемыми многочисленными микроорганизмами. Таким образом, разложение

органической части коры приводит к образованию гумуса за счет обмена веществ и ресинтеза микроорганизмов.

Технология компостирования коры включает следующие операции: тонкое измельчение, смешивание измельченной массы с минеральными добавками, формирование буртов и хранение смеси в буртах от 1,5 до 4 месяцев.

Измельчение коры с влажностью 70 – 75 %, то есть после предварительного обезвоживания, осуществляют на молотковых мельницах до образования частиц размером 3x10 – 5x10 мм. Чем тоньше измельчение, тем быстрее протекает процесс компостирования. Измельченная кора перемешивается с минеральными добавками (азот, фосфор, калий). При расчете количества добавок учитывается агрохимическая характеристика коры. Например, по одной из рецептур на 1 т а. с. коры вносят 5 кг аммиачной селитры, 10 кг фосфатной муки и 2 кг хлорида калия. Из полученной смеси формируют бурты высотой 2,5 – 3,0 м. Для лучшей аэрации массу периодически подвергают ворошению. Полученный из коры перегной – гумус обладает почти черным цветом и специфическим земляным запахом. Удобрение таким гумусом почвы, особенно песчаной и глинистой, повышает урожайность сельскохозяйственных и лесных культур. В последние годы компосты из коры стали широко использоваться в качестве грунтов в теплично-парниковых хозяйствах.

Кормовые продукты. В коре содержится ряд ценных питательных, вкусовых и биологически активных веществ (клетчатка, протеин, жиры и др.), что позволяет отнести ее к потенциальному источнику сырья для производства кормовых продуктов. Из коры можно приготовить кормовую муку, грубый корм и полуфабрикаты для различных кормосмесей.

Технологический процесс получения кормовой муки из коры сходен с процессом производства витаминной муки из древесной зелени.

Кора, перерабатываемая на муку, должна содержать минимальное количество древесины. Измельченную кору в молотковых дробилках или специальных корорубках сушат и размалывают. Наиболее питательную ценность имеет кормовая мука из осиновой коры, где содержание сырого жира достигает 7,3 %, протеина 2,8 %, сахара 2,2 %.

Для приготовления кормового полуфабриката предпочтительно используют кору осины, березы и ели молодых и средневозрастных деревьев. Поточная линия для выработки кормовых полуфабрикатов включает следующие операции: обезвоживание, удаление крупных древесных отщепов, первичное измельчение, отжим, рыхление, сортирование, сепарирование (очистка от металлических и минеральных примесей), вторичное измельчение для получения заданного фракционного состава, складирование. Технология и оборудование обеспечивают получение частиц коры толщиной 5 мм, длиной 20 мм и влажностью 35 – 55 %. Массовая доля минеральных веществ не превышает 1 %. Кормовой полуфабрикат из

осиновой коры используют для замены части грубых кормов в кормовом рационе животных.

7.3.2. Производство дубильных веществ

Дубильно – экстрактивная отрасль легкой промышленности создана в нашей стране в 1927 г. на базе ивовой коры, запасы которой значительно сократились уже к 1970 годам вследствие проведенной интенсивной мелиорации мест произрастания ивы. В настоящее время промышленность ориентирована на получение дубильных веществ (таннинов) из коры дуба, каштана, ели и лиственницы.

Кора, используемая в качестве сырья на экстракционных предприятиях, должна содержать не менее 8 – 10 % таннинов, массовая доля таннинов древесины в коре не должна превышать 10 %, а влажность – не более 16 %. Из каждых 13 – 14 т такой коры получают 1 т таннинов. Для переработки допускается кора только несплавной древесины и после сухой роторной окорки. Присутствие пыли в коре не допускается.

Производство дубильных экстрактов состоит из трех основных операций: измельчение сырья, экстрагирование (выщелачивание) таннинов, концентрирование экстракта для получения твердого остатка.

Измельчение коры осуществляют на ножевых корорубках. Для повышения выхода дубильных веществ при экстрагировании проводят предварительное измельчение коры на гладковалковой дробилке. Измельченная кора сортируется для отделения крупных частиц. Размеры частиц сортированной коры составляют 3 – 10 мм и зависят от последующего использования проэкстрагированной коры (одубины).

Экстрагирование дубильных веществ из коры проводят главным образом водой (противоточно и непрерывно) на экстракционных установках, представляющих собой батарею из 8 – 12 экстракторов. При этом протекают следующие процессы: диффузия (проникновение) воды в сырье; растворение таннинов и диффузия их в раствор. Основными параметрами, оказывающими влияние на эффективность экстрагирования, являются температура, продолжительность, модуль ванны, качество воды, добавки к воде химических реагентов и степень измельчения коры. Экстрагирование водой можно осуществлять при температуре 80 – 120 °С. Оптимальной температурой является 90 °С. Продолжительность экстрагирования при данной температуре составляет 1 – 2 ч в зависимости от типа экстракторов.

Механические загрязнения из растворов таннинов удаляют отстаиванием при повышенной температуре. Собственно облагораживание таннинов осуществляют осаждением нерастворимых примесей после охлаждения растворов или их фильтрованием на фильтр – прессах, или фракционным осаждением дубильных веществ, в некоторых случаях сульфитацией.

Растворы таннинов после указанных операций содержат около 10 % сухого

вещества. Их выпаривают на выпарных аппаратах, и полученный твердый остаток называют дубильным экстрактом. Дубильные экстракты имеют вид комьев, порошка или чешуек темного цвета и оцениваются по содержанию дубильных веществ и недубильных, или по их соотношению. Например, в экстракте коры дуба массовая доля дубильных веществ составляет 61 %, недубильных – 20 %, в еловом экстракте – 56 % и 33 %, соответственно. К недубильным (сопутствующим) веществам экстракта относятся моносахариды, некоторые полисахариды, полиуроновые кислоты, мономерные фенольные соединения, белки и неорганические соединения. Влияние этой группы веществ на процесс дубления кожи до сих пор изучено недостаточно.

Дубильные вещества от недубильных могут быть отделены путем их адсорбции на гольевом порошке (порошок из кожи) или желатине.

Таннины используют не только для дубления кож, но и в фармакологии в виде вяжущих и антисептических препаратов.

Кора после экстрагирования (одубина) имеет влажность 70 – 75 %, и поэтому наиболее часто используется для компостирования. Одубину применяют также в ЦБП в качестве добавки к технологической щепе для получения полуцеллюлозы.

7.3.3. Сжигание коры

Наиболее распространенным способом утилизации коры в настоящее время является ее *сжигание*. Этот метод распространен во всех лесопотребляющих странах мира и подкупает возможностью утилизации коры в больших количествах при простом оформлении этого процесса.

В нашей стране таким путем утилизируется до 90 % запасов коры. Сжигание производится в обычных топках вместе с основным топливом – мазутом после предварительного обезвоживания и механического отжима коры до сухости 40-45 %. Процесс сжигания коры наталкивается на ряд трудностей: высокая влажность коры, наличие большого количества минеральных включений, способность ее к *шлакованию* и *свойлачиванию*.

Подготовка коры к сжиганию связана с необходимостью ее дробления, обезвоживания, с созданием специальных топочных устройств, стоимость всех этих процессов не оправдывается теплом, получаемым от сжигания, то есть сжигание проводится с отрицательным экономическим эффектом.

Поэтому в настоящее время сжигание коры рассматривается как вынужденная мера, преследующая цель ее уничтожения, пусть даже с убытком для производства. Это связано с тем, что при хранении коры на открытом воздухе под действием кислорода воздуха и атмосферных осадков в ней происходят процессы деструкции, окисления, растворения различных веществ, что приводит к загрязнению окружающего воздуха и, главное, грунтовых вод, в первую очередь фенольными соединениями, что приносит огромный вред окружающей среде.

На большинстве предприятий ЦБП сжигание коры проводится в современных топках специальной конструкции, с так называемым «кипящим слоем». Частицы коры сгорают во взвешенном состоянии за счет поддува горячего воздуха под колосниковую решетку, что предотвращает свойлачивание и шлакование коры. Недостатком этого процесса является высокая стоимость такого оборудования, и несовершенство конструкции, что приводит к частому выходу его из строя.

7.4. Древесная зелень и ее переработка

7.4.1. Механический состав древесной зелени

Под термином *древесная зелень* (ДЗ) понимается смесь хвои (листьев), коры, ветвей и неодревесневших побегов дерева.

Состав древесной зелени – наиболее богатой биологически активными веществами – непостоянен и зависит от многих факторов: географических и климатических условий, породы дерева, бонитета и возраста дерева. Наиболее качественным сырьем для получения биологически активных продуктов является чистая хвоя (листья) без примеси коры и древесины. На практике из-за отсутствия разработанных способов получения чистой хвои используется древесная зелень ручной и механизированной заготовки. В соответствии с требованиями древесная зелень хвойных пород представляет собой охвоенные ветки диаметром не более 8 мм, заготавливаемые от свежесрубленных деревьев.

Требования к составу ДЗ, % :

- хвоя и неодревесневшие побеги – 60 и более
- одревесневшие побеги – 30 и менее
- минеральные примеси – 0,2
- другие органические примеси (мох, лишайник) – 10.

Как правило, механический состав хвойной древесной зелени, то есть соотношение в ней хвои, коры и древесины, находятся в следующей зависимости: 8 : 3 : 2.

Древесная зелень лиственных пород по сравнению с хвойными содержит меньше листьев, но больше коры и древесины. Так, содержание листьев и побегов в ДЗ березы составляет 58 и 42 %, для осины 64 и 36 %. Сырье такого качества предназначается для получения биологически активных веществ, а также используется в качестве добавки в рацион животных.

7.4.2. Химический состав древесной зелени

Знание полного химического состава сырья позволяет определить области его использования и помогает в разработке технологических процессов его переработки.

Исследователи разделили вещества, входящие в состав древесной зелени, по производственным признакам на 3 группы: водорастворимые органические вещества; вещества, растворимые в органических растворителях; вещества, не растворимые в воде и в органических растворителях. В соответствии с такой классификацией предлагается следующая схема химического состава древесной зелени (рис. 4).

В то же время все химические вещества древесной зелени можно разделить на 7 основных классов: белки и нуклеиновые кислоты, углеводы,



Рис. 4. Схема химического состава древесной зелени

липиды, фенольные соединения, витамины, органические кислоты, минеральные вещества

Белки и нуклеиновые кислоты.

Белки – это высокомолекулярные соединения, построенные из остатков аминокислот, соединенных друг с другом амидным или пептидными связями (-CO-NH-) (рис.5). Белки подразделяются на простые (протеины) и сложные (протеиды). В состав одного и того же белка входят до 25 различных

аминокислот. При полном гидролизе белок превращается в смесь аминокислот.

Рис. 5. Фрагмент формулы белка

В состав сложных белков – протеидов, кроме аминокислот, входят вещества небелковой природы, так называемые простетические группы. По природе небелкового компонента протеиды подразделяются на фосфопротеиды, глюкопротеиды, хромопротеиды, нуклеопротеиды и др. В состав фосфопротеидов входят остатки фосфорной кислоты, глюкопротеидов – глюкоза. В состав нуклеопротеидов входят остатки нуклеиновых кислот.

Нуклеиновые кислоты – состоят из производных пурина (пуриновые основания) или пиримидина (пиримидиновые основания), рибозы или дезоксирибозы и фосфорной кислоты. Различают рибонуклеиновую кислоту (РНК) и дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК). Нуклеопротеиды входят в состав клеток с ядрами, благодаря чему они тесно связаны с процессами деления клеток и с передачей наследственных признаков. Белки и нуклеиновые кислоты составляют 6 – 8; 9,5 – 12; 5 – 16 % от сухой массы хвои ели, сосны и листьев березы, соответственно. Теоретически с 1 га покрытой лесом площади можно получить 1 – 2 т белковых веществ. В состав белков ДЗ входят все незаменимые для живых организмов аминокислоты, так в состав белков хвои сосны обыкновенной входит 19 аминокислот.

Углеводы. Содержание их в ДЗ 70 – 80 % от абсолютно сухой массы. Углеводы подразделяют на моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Из моносахаров в состав древесной зелени входят ксилоза, фруктоза, глюкоза, сахароза. В состав полисахаридов входят крахмал, целлюлоза и гемицеллюлозы. Их содержание от общей массы абсолютно сухого вещества в хвое сосны и ели 36,3 и 35,6 %, соответственно, а в листьях березы 16 -18 %.

Липиды древесной зелени. Это вещества живых организмов, не растворимые в воде, но растворимые в органических растворителях (хлороформ, эфир, бензол и др.) и содержащиеся в молекулах высшие алкильные радикалы. К ним относятся высшие углеводороды, спирты,

эфирные масла, производные жирных кислот (глицериды, воски, фосфо-, глико-сульфолипиды, жирорастворимые витамины (А, Д, Е, К) и их производные, хлорофилл, каротиноиды, стерин, смолы и др.). Содержание липидов в древесной зелени 7 – 12 % в хвое сосны; 10 % - в хвое ели; 5 – 11 % в листьях березы от массы абсолютно сухой навески. Особенно высокое их содержание наблюдается в почках древесных растений.

В состав липидов входят также биологически активные вещества, главными из которых являются хлорофилл и каротин. Роль их в жизнедеятельности растений очень велика.

Хлорофилл – зеленый пигмент растений – имеет определенное родство с гемом (гемином) – красным пигментом крови. И гем и хлорофиллы относятся к порфиринам. **Порфирины** – важнейшие органические компоненты биологических систем, имеющие в качестве основной структурной единицы

гетероцикл пиррола. Порфирины содержат в молекуле макроцикл порфина – циклическую тетрапиррольную структуру с метиленовыми мостиками. Порфирины различаются боковыми заместителями и способны

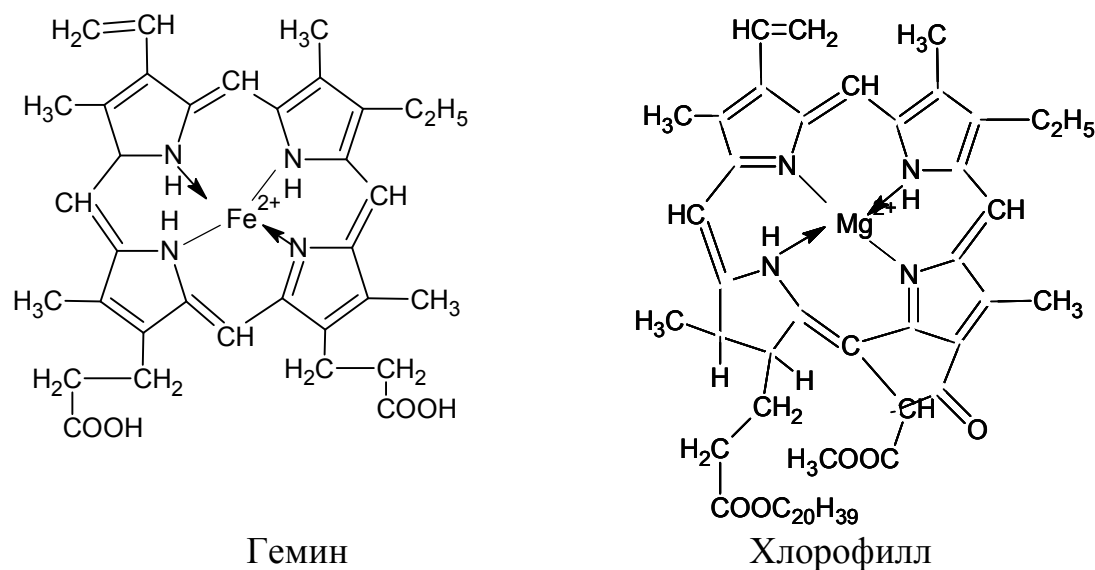


Рис. 6. Формулы гемоглобина и хлорофилла

образовывать комплексы (хелатные соединения) с металлами. Хлорофилл – Mg-порфириновый комплекс, а гем – Fe- порфириновый. Биологическая активность порфиринов зависит как от металла, образующего комплекс, так и от набора и расположения заместителей – метильных, этильных, винильных групп и, главным образом, остатков пропионовой кислоты. В растениях выполняет роль катализатора большинства обменных процессов (рис.6).

Каротин, или провитамин А, представляет собой желтоокрашенное вещество. По химическому составу – это углеводороды, производные

тетратерпенов, окраска которых обусловлена наличием в молекуле длинного ряда сопряженных двойных связей, различают α , β , γ - каротины. В зеленых листьях содержится в основном β – каротин. В организме животного или человека из одной молекулы каротина образуется две молекулы витамина А (рис.7).

Рис.7. Формула β - каротина

Практическая ценность биологически активных веществ заключается в возможности их использования как лекарственных препаратов или кормовых продуктов. Среднегодовое содержание каротина в древесной зелени в мг/кг абсолютно сухого вещества: в хвое ели – 84, в хвое сосны – 128, в листьях березы – 187, а содержание хлорофилла в % от абсолютно сухой навески: в хвое ели 1,2, в хвое сосны – 0,96 в листьях дуба – 1,6. Как видно, содержание каротина и хлорофилла выше в лиственных породах, чем в хвойных.

Фенольные соединения занимают до 30 % от абсолютно сухой массы древесной зелени, их большая часть приходится на полимерные фенольные соединения – лигнин. Так, в хвое сосны его содержится 22,7 %, в хвое ели – 27,9 % , в листьях березы – 20 %.

Витамины. Класс этих веществ, содержащихся в древесной зелени, весьма разнообразен. Различают водо- и жирорастворимые витамины. Хвоя и листья содержат витамины группы В (B_1 , B_2 , B_6 , B_9), витамины Е, Д, К, вещества с РР-витаминной активностью, однако больше всего в хвое и листьях содержится витамина С (аскорбиновой кислоты). Так, в листьях березы витамина С содержится до 400 мг %, в хвое сосны больше 600 мг %, а в хвое ели около 300 мг %. По содержанию витамина С хвою сосны и ели можно приравнять к ягодам черной смородины.

Органические кислоты ДЗ. Они подразделяются на алифатические и гидроароматические. Из алифатических встречаются яблочная, лимонная, щавелевая, уксусная, муравьиная и др. Они являются промежуточными продуктами процессов метаболизма (обмена) в дереве. В биосинтезе ароматических соединений участвуют гидроароматические кислоты: хинная и шикимовая. Их содержание в древесной зелени составляет 5,3 % хинной и 5,5 шикимовой от абсолютно сухой массы ДЗ.

Минеральные вещества. Для обеспечения физиологических процессов растениям необходимы минеральные вещества. Вещества, нужные в больших количествах, называют макроэлементами (азот, фосфор, калий, кальций, магний и сера). Вещества, которые участвуют в биохимических и физиологических процессах в меньших количествах, называют микроэлементами (железо, марганец, цинк, бор, молибден, и другие). Общее содержание неорганических веществ в хвое колеблется от 1,4 до 2,7 % от абсолютно сухой массы. Содержание неорганических веществ представляет показатель зольности древесной зелени. Причем установлено, что содержание зольных элементов в стволе в 5 – 7 раз ниже, чем в хвое. С увеличением возраста хвои растет ее зольность.

Итак, изучив химический состав древесной зелени, можно сказать, что это ценное сырье, которое можно использовать для производства целого ряда продуктов, необходимых для народного хозяйства.

7.5. Переработка древесной зелени

Различают механическую переработку ДЗ – производство витаминной муки и химическую – производство хвойного концентрата, хлорофиллокаротиновой пасты, хлорофиллина натрия, бальзамической пасты, эфирных масел, воска и др. При механической переработке происходит утилизация всей биомассы древесной зелени, при химической переработке происходит извлечение наиболее ценных химических компонентов из древесной зелени, в зависимости от направления переработки, однако, при этом биомасса древесной зелени не подвергается утилизации. Это приводит к дополнительным затратам при последующей ее утилизации.

Общая питательная ценность древесной зелени оценивается по содержанию в ней кормовых единиц. Свежая ДЗ имеет следующую энергетическую питательность: еловая – 0,21, сосновая – 0,28 кормовых единиц в 1 кг. Она равна по питательной ценности пшеничной или ржаной соломе. Для сравнения клеверное сено содержит 0,42 – 0,62, луговое - 0,4, зеленый корм из клевера – 0,21, из люцерны – 0,17 кормовых единиц. Однако питательная ценность ДЗ в значительной степени зависит от сроков ее хранения, влажности окружающего воздуха, степени освещенности и некоторых других факторов. Так, при хранении ДЗ в зимний период в течение двух месяцев в кучах под пологом леса потери каротина, хлорофилла, аскорбиновой кислоты оказались минимальными. К концу хранения в хвое содержалось до 80 % аскорбиновой кислоты, 74 % каротина и 82 % хлорофилла от первоначального. В то же время хранение древесной зелени при положительной температуре даже в течение нескольких суток приводит к значительным потерям ценных биологически активных веществ.

7.5.1. Производство витаминной муки

Наиболее распространенным способом использования древесной зелени является производство витаминной муки. Это объясняется в первую очередь, простотой технологического процесса. Он включает следующие операции: сушка ДЗ скоростным методом, размол и затаривание в мешки. Количество свежей зелени, необходимое для производства 1 т витаминной муки: 2,85 т сосны и ели, 4,2 т березы. Опыт показывает, что в условиях предприятий лесного хозяйства реальные объемы сырья составляют около 1 тыс. т в год. Следовательно, сырьевые ресурсы являются одним из наиболее важных факторов, сдерживающих увеличение производительности, а следовательно, и рентабельности цехов по производству муки. Другим фактором, ограничивающим рост производства, является конкурентноспособность с традиционными кормовыми добавками, например, с травяной мукой. Витаминная мука из древесной зелени уступает по ряду показателей этому виду кормовой добавки, а по цене превосходит ее. Очевидно, перспективы повышения экономической эффективности использования древесной зелени кроются в ее комплексной переработке с целью получения целого ряда продуктов, обладающих ценными свойствами, биологически активных веществ лечебно профилактического и кормового назначения.

7.5.2. Производство эфирного масла, хвойного натурального экстракта и витаминной муки

Сосновая древесная зелень перерабатывается с целью получения эфирного масла, хвойного лечебного экстракта и витаминной муки. Сущность технологического процесса состоит в следующем: древесная зелень подвергается измельчению и непрерывно подается в первую колонну, где обрабатывается паром при температуре 115 °С. В верхней части колонны ДЗ перегружается во вторую колонну, где продолжается ее обработка паром. При этом происходит извлечение из древесной зелени эфирных масел. Смесь паров воды и эфирного масла поступает в холодильник – конденсатор, а затем конденсат поступает во флорентину для отделения эфирного масла от воды. Водный экстракт самотеком поступает в сборник, а затем на вакуум – выпаривание до 50 % содержания сухих веществ. Полученный водный экстракт подается в смеситель, где смешивается с небольшим количеством эфирного масла (0,5 %), и готовый хвойный лечебный экстракт затаривается в поллитровые бутылки. Отработанная ДЗ отжимается на шнековом прессе и поступает в агрегат для приготовления хвойной витаминной муки. При переработке по такой технологии из 1140 т сосновой древесной зелени в год выпускается эфирного масла 408 кг, хвойного натурального экстракта 16 т, хвойной витаминной муки 522 т.

7.5.3. Производство хвойной хлорофиллокаротиновой пасты, воска и эфирных масел. Комплексная переработка биомассы древесной зелени

К важным продуктам, получаемым из древесной зелени, прежде всего, относится хлорофиллокаротиновая паста (ХКП), состоящая из натриевых солей жирных и смоляных кислот, неомыляемых веществ, биологически активных веществ (хлорофилла и каротина), витамина Е, стеринов и других веществ.

Производство хвойной ХКП включает следующие операции: измельчение древесной зелени, экстракцию измельченной ДЗ бензином, отгонку бензина и эфирного масла, омыление смолистых веществ 40 % водным раствором едкого натра и разбавление водой до 40 – 50 %-й концентрации.

При такой схеме обработки древесной зелени, помимо хлорофиллокаротиновой пасты, получается воск – сырец, который выделяется в процессе омыления и отстаивания бензинового экстракта, а также эфирные масла, выделяемые в процессе отгонки бензина из экстракта.

Выходы продуктов по описанной технологии из 1 т древесной зелени составляют: хлорофиллокаротиновой пасты 50 – 60 кг, хвойного воска 25 кг, эфирного масла 0,14 кг.

Однако необходимо учитывать, что при такой технологической схеме переработки древесной зелени не происходит утилизация физической массы древесной зелени. Поэтому резервом дальнейшего улучшения технико-экономических показателей производства является утилизация ее с получением хвойной кормовой муки.

Также разработаны технологические схемы получения из древесной зелени хлорофиллина натрия как наиболее устойчивой формы хлорофилла, провитаминного концентрата, бальзамической пасты и других ценных биологически активных препаратов. Однако будущее за комплексной переработкой всей биомассы древесной зелени, например, по технологии, предложенной проблемной лабораторией Сибирского технологического института.

Древесная зелень подвергается измельчению с одновременной экстракцией холодной водой. Из полученного водного экстракта методом высаливания выделяется белково-витаминный концентрат, который используется как кормовая добавка в сельском хозяйстве. Остаток ДЗ после экстракции холодной водой подвергается обработке органическими растворителями (бензин). Полученный бензиновый экстракт, предварительно освобожденный от воскообразных компонентов (воска - сырца) и эфирных масел, идет на получение хлорофиллокаротиновой пасты или хлорофиллина натрия. Остаток древесной зелени после экстракции бензином продувается острым паром для удаления паров бензина, а затем экстрагируется горячей водой. Полученный экстракт либо упаривается до 50 % сухих веществ и

применяется как хвойно-лечебный экстракт, либо высушивается с целью получения кормовых дрожжей. Остаток биомассы древесной зелени после щелочной обработки высушивается, измельчается, затаривается в мешки и в виде углеводного корма направляется в сельское хозяйство. Ниже приведена принципиальная схема описанной технологии (рис. 8).

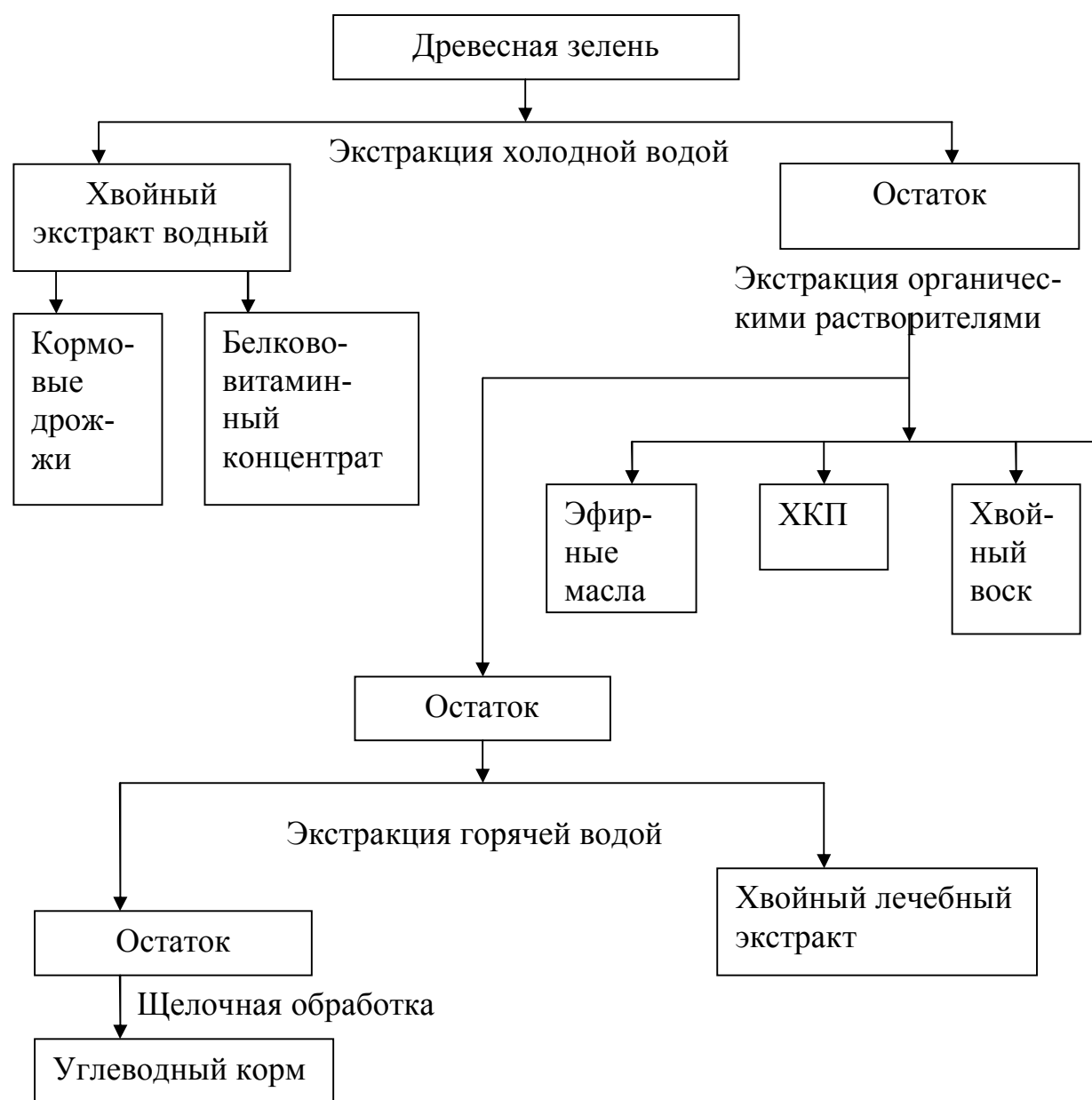


Рис.8. Схема комплексной переработки зелени

Химический состав и области применения основных товарных продуктов получаемых из древесной зелени, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Продукт	Выход масс. % от массы ДЗ	Состав	Применение
Хлорофилло-каротиновая паста	5,0	Хлорофиллин натрия и др. производные хлорофилла, каротиноиды, витамины Е и К, фитостерины, микроэлементы, натриевые соли жирных и смоляных кислот	Лечение ожогов, вялозаживляющих ран, хронических язв, фурункулов; биоактивная добавка в гигиенические изделия (зубная паста, эликсиры, лосьоны, мыло, шампуни); кормовая добавка для с/х животных, субстанция для производства БАД.
Хвойный воск	0,3	Простые и сложные эфиры жирных кислот и алифатических спиртов, жирные и смоляные кислоты, производные хлорофилла	Декоративная и лечебная косметика, физиотерапия
Эфирное масло	0,01-0,02	Терпеновые углеводороды, терпеновые спирты и другие терпеноиды	Лечение почечно- и желчекаменной болезней, калькулезного холецистита, отдушка в парфюмерии и косметике
Хвойный лечебный экстракт	2,0	Белки, аминокислоты, сахара, микроэлементы, лигнаны, водорастворимые витамины, эфирные масла	Препарат для ванн при заболеваниях нервной системы, сердечно-сосудистых и сердечных заболеваниях
Кормовая мука	40-57	Клетчатка, протеины, микроэлементы, сахара, липиды	Кормовая добавка для с/х животных и птиц.

8. Использование вторичных древесных ресурсов

8.1. Классификация вторичных древесных ресурсов

К вторичным древесным ресурсам (ВДР) относятся древесные отходы, образующиеся при заготовке, механической, химико-механической и химической переработке древесины, потреблении изделий из древесины, а также отходы обрезки деревьев, пригодные для использования на технологические, топливно-энергетические и другие цели. Исходя из этого, к вторичным древесным ресурсам, образующимся в лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, относят *отходы лесозаготовок* (лесосечные: сучья, ветви, вершинки), *отходы лесопиления и деревообработки* (горбыли, рейки, обрезки пиломатериалов, карандаши). Отходы целлюлозно-бумажного производства (кора, отсеб щепы, опилки, щелока, шлам – лигнин).

В зависимости от вида и места образования ВДР они могут быть использованы для изготовления различных видов продукции или производства энергии.

Форма применения того или иного вида отходов определяется конкретными условиями их образования, требованиями потребителя, транспортными условиями.

8.2. Объемы образования и направления использования вторичных древесных ресурсов

Среднее количество лесосечных отходов составляет 14,5 % от объема (около 30 млн. м³) вывезенной древесины, в том числе, %: по сосне 13, ели 14, лиственнице 13, березе 19, осине 15. Они содержат много азота, фосфора и калия. Оставленные в лесу, быстро перегнивают и являются прекрасным естественным удобрением, ускоряющим рост деревьев. По мнению шведских ученых, при удалении лесосечных отходов почва, лишается не только источника питательных веществ, но также почвозащитного слоя и материала, необходимого для образования гумусного слоя. Анализ проводимых исследований показывает, что на экологические цели целесообразно оставлять в лесу не менее 50 % общего объема лесосечных отходов.

Из-за низкого качества область применения лесосечных отходов ограничена. Лесосечные отходы характеризуются низким содержанием целлюлозы, повышенным содержанием коры (в сучьях содержится до 20 %, в то время как в стволовой древесине до 10 %) и минеральных веществ.

В настоящее время существуют следующие направления использования лесосечных отходов. Сучья и вершинки можно перерабатывать на технологическую щепу, применяемую в качестве добавки к более качественному сырью в производстве древесно-стружечных и

древесно-волокнистых плит, в гидролизной промышленности, а также на топливно-энергетические цели. Ветви используются при изготовлении кормовых добавок для животноводства. Однако, отсутствие специализированных мобильных рубительных машин барабанного типа для переработки лесосечных отходов, а также эффективных погрузочно-транспортных средств не позволяет в широких масштабах использовать их сегодня на технологические и топливные цели. Единственно реальным направлением использования лесосечных отходов в настоящее время является укладка их в волокнистые и укрепление погрузочных площадок.

В процессе производства пиломатериалов, тары, мебели, фанеры и прочей продукции из древесины ежегодно на предприятиях образуется около 40 млн. м³ отходов лесопиления и деревообработки, из них около 24 млн. м³ кусковых и 16 млн. м³ мягких (опилки, стружка). По сравнению с уровнем использования отходов лесозаготовок уровень использования отходов лесопиления и деревообработки значительно выше и составляет около 90 %. Следовательно, по качеству наибольший интерес для промышленного использования представляют отходы лесопиления. Кусковые отходы в виде горбылей, обрезков, реек являются полноценным сырьем для производства технологической щепы в целлюлозно-бумажной промышленности, гидролизной промышленности, при производстве древесных плит. Качество и выход щепы из кусковых отходов лесопиления значительно выше, чем из отходов лесозаготовок и дров. Опилки и стружка используются в гидролизной промышленности, сельском хозяйстве, при производстве кирпича, сжигаются в качестве топлива.

Приоритетным направлением использования кусковых отходов лесопиления являются производство технологической щепы для ЦБП, так как щепы взаимозаменяема с балансовой древесиной и потребность в ней весьма велика.

Одним из направлений потребления опилок в качестве выгорающей органической вторичной добавки является производство пористого кирпича. Использование опилок позволяет сократить производственный цикл выпуска кирпича, уменьшить его массу и улучшить теплоизоляционные свойства. На производство кирпича поставляется более 1,5 млн. м³ опилок, хотя потенциальная потребность значительно выше.

Появился и ряд новых направлений использования опилок и стружки: брикетирование, пеллетирование, производство различных видов строительных материалов, таких как ОСП – ориентированно-стружечных плит, изделий мебельной промышленности, а также деталей машиностроения.

8.2.1. Производство пеллет

Это одно из новых и многообещающих направлений механической переработки биомассы дерева.

Пеллеты (энергопеллеты) – это древесные гранулы, длина которых до 50 мм (5 см), диаметр от 4 – 10 мм (0,4 – 1,0 см).

В качестве сырья используются отходы деревопереработки хвойных и лиственных пород – опилки, стружка, щепа естественной влажности 50 – 60 % с размерами 50 x 50 x 10 мм.

Технологический процесс получения энергопеллет включает следующие стадии (операции):

1. Сушка до необходимого уровня влажности 10 – 12 % (± 1). Более высокая влажность не обеспечит нужный уровень прессования и получения качественных пеллет.
2. Измельчение. Для производства пеллет хорошего качества необходимо получение однородной массы. Измельчение производится в высокомогущной молотковой мельнице, затем измельченное сырье пропускается через 8 миллиметровое сито для получения оптимального размера частиц, необходимых для пеллетирования.
3. Пеллетирование. Процесс пеллетирования включает стадии: пропаривания и горячего прессования. Именно от этих стадий зависят свойства готовых пеллет. На стадии пропаривания происходит набухание древесных волокон и частичное разрыхление структуры. На стадии горячего прессования опилки уплотняются и между ними появляются силы межмолекулярного сцепления. Высокое давление в конце прессования приводит к переходу упругих деформаций частиц в пластические, благодаря чему структура гранулы упрочняется, и получаются пеллеты заданной формы. Выделившиеся лигнин и смолы полимеризуются на поверхности гранул, упрочняя пеллеты и выполняющие роль гидрофобизатора. В древесном волокне целлюлоза слабофибриллирована и поэтому межволоконное взаимодействие (за счет образования межмолекулярных водородных связей) не развивается в значительной степени, что сказывается на прочности пеллет. Если значения прочности недостаточны, то в массу добавляют связующие вещества (около 2 % от а.с.д.).
4. Охлаждение. После прессования пеллеты необходимо охладить для обеспечения их прочности и качественного хранения. Охлаждение производится воздушным потоком, одновременно очищая их от древесной пыли. Далее пеллеты поступают на сито, после которого получается очищенный от пыли высококачественный продукт.

Для частного потребителя производятся пеллеты размером приблизительно 6 мм, для промышленного до 10 мм в диаметре. Требования к качеству пеллет в соответствии с европейским стандартом: диаметр 6 – 8 мм, объемный вес больше или равен 625 кг/м^3 ; влажность меньше или равна 10 %; зольность меньше или равна 0,5 %. Теплотворная способность больше или равна 18000 кДж/кг.

Ситуация на рынке по производству пеллет. В 2007 г. было произведено около 9 млн.т. Ожидаемый рост производства около 30 % в год. Данные на

2005/2006 гг.: Европа - 4,7 млн. т; Россия - 0,5 млн.т; США – 1,6 млн. т; Китай – 2,5 млн. т. К 2020 г. планируется производить около 50 млн. т пеллет в год.

8.2.2.Использование древесных отходов для пресс-масс и пресс-изделий

Технологический процесс производства пресс-масс состоит из следующих основных операций: накопление отходов и удаление из них примесей; сортировка опилок и стружки; сушка, складирование сухого материала; приготовление связующего и добавок; пропитка или смешивание древесных частиц со связующим и добавками; подсушка пропитанной массы и ее складирование.

Производство из опилок термопластика может осуществляться двумя способами: без предварительной обработки и с обработкой горячей водой (паром) или химикатами. Опилки обрабатываются паром при температуре 170 – 180 °С и давлении 1 МПа. После выдержки в течение 2 часов давление в автоклаве снижают до 0,25 МПа и массу при влажности 100 – 130 % направляют через циклон в приемник. Полученные после такой обработки опилки имеют коротковолокнистую структуру, причем анализы показали, что основные компоненты древесины (лигнин и целлюлоза) количественно не изменяются, а содержание пентозанов в древесине уменьшается в 5 – 7 раз. Частицы при этом несколько уменьшаются в размере и приобретают темно-коричневый цвет. Последующие операции производства из указанных частиц пластика включают: сушку массы в барабанной сушилке, отделение из смеси крупных частиц в сите, смешивание готовых частиц с водой и олеиновой кислотой в смесителе, формирование из смеси с помощью специальных пресс – форм брикетов, горячее прессование брикетов при давлении 150 МПа и температуре 160 °С до заданной толщины, охлаждение пластика и его обработку. Охлаждают пластик до температуры 25 – 30 °С и, кроме того, выдерживают на складе в стопах 24 ч. При изготовлении по такой технологии плиток для пола и других изделий в пресс – форму перед прессованием засыпают цветной пресс – порошок. Готовые плитки шлифуют, снимая облой и фаски. При изготовлении в зависимости от потребности плитки могут быть квадратными, прямоугольными или шестигранными.

Для производства *тирсолита* (торговая марка разновидности пресс – масс) используется смесь опилок и станочной стружки с добавлением до 33 % древесной пыли. При сортировке смеси отделяются, главным образом, крупные частицы. Для производства *паркелита* используется смесь опилок и станочной стружки, а пыль отделяется при сортировке. В обоих случаях сортированная масса сушится в барабанных сушилках до влажности 4 – 10 %, затем смешивается со связующим и прессуется.

В первом случае материал прессуют между плитами прессы и получают листы толщиной до 8 мм, а во втором случае прессование ведут в пресс – формах и получают плитки размером 300 x 300 мм толщиной 18 мм.

9. Производство древесно-волоконистых плит (ДВП)

Промышленное производство ДВП в нашей стране появилось в конце 30-х годов. В настоящее время в России производится около 600 – 700 млн. м² ДВП. Производство 1 млн. м² ДВП из древесных отходов позволяет высвободить приблизительно 54 тыс. м³ деловой древесины.

ДВП – это листовой материал, изготовленный путем горячего прессования или сушки массы из древесного волокна, сформированного в виде ковра. Древесные волокна – это клетки древесины, их обрывки, группы клеток.

Классификация ДВП осуществляется по следующим признакам:

- **плотности:** а) мягкие (М) – плотностью 100 – 140 кг/м³ (большая пористость и малая теплопроводность); б) полутвердые (ПТ) – 400 – 800 кг/м³; в) твердые (Т) – более 800 кг/м³ (высокие показатели физико-механических свойств); г) сверхтвердые (СТ) – более 950 кг/м³ (физические показатели больше чем у твердых);
- **способу производства:** а) мокрый; б) сухой; в) полусухой; г) мокросухой;
- **назначению;** общего назначения, детали к автомобилям, для покрытия полов, устройство санитарно-технических кабин и др.

Кроме того, ДВП классифицируются по: внешнему виду, виду лицевой поверхности, виду отделки, механической обработке, специальным свойствам (огнестойкие, биостойкие, атмосферостойкие, звукопоглощающие).

Применение плит – практически во всех отраслях народного хозяйства, особенно в строительстве, для наружного (древесно-цементные плиты ДЦП) и внутреннего применения, в производстве мебели. В машиностроении для внутренней облицовки автобусов, автомобилей, троллейбусов, железнодорожных вагонов, трамваев и т.д. В радио- и электротехнической промышленности применяются для изготовления электропанелей и щитков сверхтвердые плиты, обладающие высокими электрическими свойствами.

9.1. Способы производства ДВП

Подразделяются в зависимости от условий формирования ковра и прессования плит на 4 вида:

- **мокрый (МС) или мокрое формирование (МФ)** процесс, когда древесно-волоконистый ковер формируют в водной среде путем отсоса и отжима воды из древесно-волоконистой массы.
- **сухой (СС) или сухое формирование (СФ)** заключается в сухом формировании ковра в воздушной среде и сухом прессовании плит

(предварительно высушенной древесной волокнистой массы).

- *полусухой (ПСС) или мокрое прессование (МП)* сочетает сухое формование ковра (в токе воздуха) и мокрое прессование плит (то есть перед прессованием ковер увлажняется) и отжим воды осуществляется на подкладной сетке.

- *мокрое (МСС) или сухое прессование (СП)* – сочетает мокрое формование ковра и сухое прессование плит, (проводится без подкладной сетки, так как количество воды или пара удаляемого при прессовании невелико).

Основным способом производства ДВП в нашей стране является мокрый, который создан по аналогии производства бумаги и картона.

9.2. Подготовка древесного сырья

Подготовка древесного сырья. Основным сырьем для производства ДВП является низкокачественная древесина и древесные отходы, перерабатываемые на технологическую щепу. Помимо древесины сырьем могут служить лубяные растения, имеющие волокнистое строение (тростник, камыш, стебли хлопчатника и др.); однако пока они не нашли применения в производстве плит в нашей стране.

Низкокачественной древесиной называют круглое древесное сырье, которое по качеству не может быть использовано как лесоматериал. К этому виду сырья относят древесное сырье для технологической переработки и тонкомерное древесное сырье.

Древесными отходами называют обрезки или остатки при переработке лесоматериалов. Например, во время лесозаготовок образуются лесосечные отходы, в лесопильном производстве – отходы лесопиления. Отходы получают также при переработке пиломатериалов, в фанерном, целлюлозно-бумажном и лесохимическом производствах.

В производстве древесно-волокнистых плит все исходное древесное сырье перерабатывают в технологическую щепу.

При подготовке сырья к производству выполняют следующие операции: сортировку сырья, обнаружение металлических включений с помощью электромагнитных устройств; окорку и разделку на необходимые размеры, соответствующие параметрам рубительных машин; переработку в технологическую щепу. Технологическая щепка подвергается дополнительной обработке: сортировке, доизмельчению крупной фракции, удалению минеральных примесей путем промывки. Технологическая щепка поступает либо непосредственно на размол для получения древесного волокна, либо в бункер запаса.

9.3. Методы получения древесного волокна

Их несколько: «Инсулит», «Месонит», «Биффара», «Бауэра»,

«Асплунда» и др. «*Инсулит*» - волокнистую массу получают из круглой древесины путем перетирания ее абразивным камнем в водной среде (дефибрер), как это имеет место в ЦБП. «*Месонит*» - щепка разделяется на волокна за счет резкого перепада давления пара (взрывной метод). «*Биффара*» - щепка растирается на волокна в мельнице между абразивными поверхностями. Предварительно щепка обрабатывается паром с давлением 0,5 – 0,6 МПа, в присутствии раствора щелочи. «*Бауэра*» - щепка размалывается в мельнице, называемой рафинером. «*Асплунда*» - щепка размалывается на волокна в мельнице, называемой дефибратором.

При производстве ДВП происходит пластификация древесины как за счет введения внешних пластификаторов – вода (внешняя пластификация), так и за счет продуктов деструкции компонентов древесины (гемицеллюлоз, лигнина и частично экстрактивных веществ) при термообработке в присутствии воды (внутренняя пластификация). Введение пластификаторов способствует переходу целлюлозы и других компонентов древесины в высокоэластическое состояние, снижается температура стеклования (с 220 °С до комнатной), что облегчает формирование ковра, так как волокна становятся гибкими.

При любом способе производства ДВП (мокроем или сухом) кроме древесного волокна применяют различные химические добавки:

- связующие вещества – чаще всего фенолформальдегидные смолы (ФФС), канифоль, альбумин (белки), они выполняют роль упрочняющей добавки, количество добавляемого связующего составляет 0,2 – 0,5 %;
- гидрофобизирующие вещества – придают ДВП водостойкость и гидрофобность и предотвращает коробление в условиях повышенной влажности. Используют парафин, цезерин – это воскообразные продукты, поэтому в расплавленном виде их применение затруднительно. Они применяются в виде специально приготовленных и разбавленных горячей водой щелочных эмульсий. В качестве эмульгаторов используют олеиновую кислоту с аммиаком или лигносульфонаты (сульфитно-дрожжевая бражка) Для твердых плит можно использовать в качестве гидрофобизаторов – талловое масло, нефтяной битум, отходы низкомолекулярного полиэтилена и др. Добавка гидрофобизирующих веществ в объеме 1 % резко повышает водостойкость плит. Добавление большего количества снижает прочность;
- осадители – вещества, способствующие осаждению из водной суспензии проклеивающих веществ на волокна древесины, чаще всего это серноокислый алюминий и серная кислота ($Al_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4);
- специальные добавки – для придания специальных свойств, например огнестойкости, вводят антипирены (фосфаты, сульфат аммония, бора, борная кислота и др). Для придания биостойкости добавляют кремнефтористый аммоний, анилин, салициловую кислоту, пентахлорфенолят натрия и др., в количестве 0,15 – 1 % от массы щепы.

9.4 Технология производства ДВП мокрым способом

Большинство заводов в России работают по мокрому способу.

Исходное сырье – древесина хвойных пород. Это объясняется тем, что:

1. Хвойные породы имеют длиноволокнистое строение, благодаря чему получается ковер с хорошо переплетенным волокнистым каркасом.
2. Из-за малого содержания легкогидролизуемых полисахаридов обеспечивается максимальный выход древесной массы в процессе размола.
3. Высокое содержание смол, работающих как связующие, позволяет снизить количество связующих веществ (около 0,5 % от а. с. д.)

Итак: поступающее сырье (круглая древесина, кусковые отходы) проходит следующие стадии переработки: поступает в рубительную машину, циклон и сортировку. Крупная щепка доизмельчается на дезинтеграторе, далее она поступает на дефибратор, затем на рафинер и затем в массный бассейн. В результате получают волокнистую массу.

Параллельно готовят химические добавки – связующие, осадители, гидрофобизирующие добавки и др.

Далее волокнистая масса и химические добавки смешиваются и направляются на отливную машину для формирования ковра. Сформированный ковер режется на полотна требуемого формата, укладываются на сетку с поддоном и подаются в горячий гидравлический пресс. По окончании процесса горячего прессования полученные плиты укладываются в 100 – полочные вагонетки, которые подают в камеру термообработки. Термообработка проводится при температуре 160 - 170 °С с помощью воздуха, подаваемого в камеру термообработки со скоростью 4 - 5 м/с. После камеры термообработки плиты подвергаются акклиматизации, чтобы придать плитам равномерную влажность. Увлажнение производят на увлажнительных машинах или в камерах, предварительно охладив плиты до 80 – 100 °С. На стадиях горячего прессования и термической обработки в плитах протекают термохимические превращения компонентов лигноуглеводного комплекса (деструкция, окисление), а также различные физико-химические процессы (плавление лигнина, образование межволоконных связей и др.), которые способствуют упрочнению древесноволокнистых плит.

9.5. Технология производства ДВП сухими способом

Особенность сухого способа производства заключается в формировании древесноволокнистого ковра из сухих волокон и горячем прессовании полотна.

Приготовление древесноволокнистой массы. В сухом способе предпочтение отдается древесине лиственных пород, поскольку мелкие древесные волокна, приблизительно по размерам равномерно

распределяются в воздушном потоке по всей площади формирования ковра и этим обеспечиваются высокие физико-механические свойства плит и более равномерная их плотность. В этом способе принята одноступенчатая схема размола щепы с использованием пропарочно – размольной установки по методу «Бауэра». Фракционный состав древесно-волоконистой массы после размола: крупная фракция № 10 – 10 % (10 отверстий на 1 дюйм), средняя фракция № 80 – 70 % и мелкая № 200 – 20 %.

Введение связующих и гидрофобизирующих добавок (химических добавок). Более слабые межволоконные связи в прессуемом ДВП требуют большего количества связующего (приблизительно от 4,0 до 8,0 %) для получения необходимых прочностных свойств, в зависимости от толщины плиты (6 -8 мм – 4,0 – 5,0 %; 10 – 12 мм – 6,0 – 8,0%). В качестве связующего, вводимого в древесно-волоконистую массу, применяют фенолформальдегидную смолу. Для придания плите гидрофобных свойств в композицию вводят парафин в расплавленном виде при температуре 80 - 90 °С в количестве 1 % от массы сухого древесного волокна.

Сушка древесного волокна и формирование ковра. После размола абсолютная влажность волоконистой массы составляет 120 %, сушат волокна во взвешенном состоянии в 2 ступени в сушилках горячим воздухом до влажности 6 – 8 %. Формирование ковра осуществляется на движущейся сетке в воздушной среде. После вакуум - формирующей машины древесно-волоконистый ковер поступает в ленточно-валковый пресс, где предварительно подпрессовывается. Древесно-волоконистый ковер во время подпрессовки значительно уплотняется, становясь транспортабельным. При этом высота ковра уменьшается примерно в 2,5 раза. Оценкой качества ковра служит равномерность распределения плотности ковра.

Прессование плит. Горячее прессование производится в гидравлическом прессе при высоком давлении (твердых 6,5 – 7 МПа, полутвердых – 3,5 МПа), температуре прессования – 220 °С в течение 15 мин для плит толщиной 6 мм и 7 мин для плит толщиной 8 мм.

Кондиционирование плит заключается в выдерживании плит в камере кондиционирования для выравнивания влажности.

Библиографический список

- Комплексная химическая переработка древесины: учебное пособие/
А. В. Буров, Р. Г. Алиев, Э. П. Терентьева и др. – СПб.: СПбГТУРП, 2008.
- Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов/
И. Н. Ковернинский, Комаров В.И., Третьяков С.И. и др./ под. ред. проф.
И. Н. Ковернинского. Архангельск: Изд-во Архангельск. гос. тех. ун-та,
2002.
- Азаров В.Л., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров /учебник для вузов/- СПб.: Лана. 2010.

Материалы международной научно-практической конференции-
«Внедрение новых видов биотоплива, как фактор устойчивого развития
лесного комплекса» - СПб. - СПбГТУРП, 2009.

Оглавление

Введение.....	3
1. Характеристика биомассы и экологические проблемы технологических процессов химической переработки древесины.....	5
1.1. Характеристика биомассы.....	5
1.2. Основные способы химической переработки биомассы дерева.....	6
1.3. Проблемы технологических процессов химической переработки древесины.....	6
2. Комплексная химическая переработка отработанных сульфатных щелоков.....	7
2.1. Регенерация отработанного сульфатного щелока.....	7
2.2. Утилизация органических веществ.....	9
3. Утилизация сульфитных щелоков.....	11
3.1. Состав отработанных щелоков.....	12
3.2. Биохимическая переработка отработанных щелоков.....	13
3.2.1. Получение этанола.....	14
3.2.2. Получение кормовых дрожжей.....	15
3.3. Переработка и использование лигносульфонатов.....	17
4. Гидролизное производство.....	19
4.1. Общие сведения о гидролизных производствах.....	19
4.2. Основные товарные продукты, получаемые в условиях гидролизных производств, и их дальнейшее использование.....	20
4.3. Гидролизное производство спирто-дрожжевого профиля.....	22
4.4. Гидролизное производство фурфурольно-дрожжевого профиля... ..	25
4.5. Отходы гидролизных производств.....	26
5. Комплексная химическая переработка древесины в лесохимическом производстве.....	28
5.1. Общие сведения о процессах термохимической переработки древесины.....	28
5.2. Пиролитическая переработка древесины (пиролиз).....	29
5.2.1. Сырье.....	30
5.2.2. Древесный уголь, его характеристика, переработка и применение.....	31
5.2.3. Жидкие продукты пиролиза (жизка).....	34
5.2.4. Технология пиролиза древесины в горизонтальных ретортах.....	36
5.2.5. Пиролиз древесины в вертикальной непрерывнодействующей реторте.....	37

6. Переработка экстрактивных веществ дерева, товарные продукты и их применение.....	38
6.1. Скипидар.....	38
6.2. Канифоль.....	39
6.3. Канифольно-терпентинное производство.....	40
6.4. Канифольно-экстракционное производство.....	43
6.4.1. Основные факторы, определяющие скорость процесса экстракции.....	44
7. Переработка коры и древесной зелени.....	46
7.1. Анатомическое строение коры и ее химический состав.....	46
7.2. Особенности коры и способы ее облагораживания.....	48
7.2.1. Особенности коры.....	48
7.2.2. Способы облагораживания коры.....	48
7.3. Утилизация коры.....	50
7.3.1. Использование коры в сельском хозяйстве.....	50
7.3.2. Производство дубильных веществ.....	52
7.3.3. Сжигание коры.....	53
7.4. Древесная зелень и ее переработка.....	54
7.4.1. Механический состав древесной зелени.....	54
7.4.2. Химический состав древесной зелени.....	54
7.5. Переработка древесной зелени.....	59
7.5.1. Производство витаминной муки.....	60
7.5.2. Производство эфирного масла, хвойного натурального экстракта и витаминной муки.....	60
7.5.3. Производство хвойной хлорофиллокаротиновой пасты, воска и эфирных масел. Комплексная переработка биомассы древесной зелени.....	61
8. Использование вторичных древесных ресурсов.....	64
8.1. Классификация вторичных древесных ресурсов.....	64
8.2. Объемы образования и направления использования вторичных древесных ресурсов.....	64
8.2.1. Производство пеллет.....	65
8.2.2. Использование древесных отходов для пресс-масс и пресс-изделий.....	67
9. Производство древесно-волокнистых плит (ДВП).....	68
9.1. Способы производства ДВП.....	68
9.2. Подготовка древесного сырья.....	69
9.3. Методы получения древесного волокна.....	69
9.4. Технология производства ДВП мокрым способом.....	71
9.5. Технология производства ДВП сухими способом.....	71
Библиографический список.....	72

