

Г. Д. АТАМАНЧУКОВ

**ЖИВИЦА
И ПРИМЕНЕНИЕ
ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
„ЛЕСНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ“
Москва 1968**

В народном хозяйстве СССР роль лесохимической промышленности значительна. Лесохимические продукты необходимы для бумажной, электротехнической, горнорудной, лакокрасочной, медицинской, резиновой, текстильной, пищевой и ряда других отраслей промышленности.

В настоящее время производство канифольно-скипидарных продуктов занимает ведущее положение в лесохимической промышленности.

Несмотря на значительный рост производства различных синтетических продуктов, в том числе синтетических смол на основе нефтехимического синтеза, а также большого количества дешевых органических растворителей, канифоль и скипидар не только не потеряли значения, как весьма важные для народного хозяйства товарные продукты, а наоборот, с каждым годом приобретают все новых и новых потребителей. Так, в 1966 г. выпуск канифоли и канифольных продуктов по плану составил 195 тыс. т и скипидара 45 900 т при потребности в канифоли по СССР 233 500 т и в скипидаре 66 400 т. Поэтому сейчас остро поставлен вопрос о наращивании мощности действующих и строительстве новых канифольно-скипидарных предприятий. К 1970 г. потребность в канифоли по сравнению с современным уровнем производства увеличится в 1,5 раза.

Преимущественное положение в выработке канифоли и скипидара в отечественной лесохимической

промышленности занимает канифольно-терпентинное производство. В качестве сырья используют сосновую живицу, из которой получают канифоль и скипидар наиболее высокого качества, не нуждающиеся в дополнительной обработке. В то же время канифоль и скипидар, получаемые из старых сосновых пней (соснового пневого осмола) и из сульфатного мыла (отходов сульфатцеллюлозного производства), нуждаются в довольно сложной дополнительной обработке, поэтому значение подсочного хозяйства, добывающего сосновую живицу, трудно переоценить.

За рубежом основными производителями сосновой живицы являются США, Португалия, Франция, Испания и КНР. В США за последние годы произошли значительные изменения в структуре производства различных видов канифоли и скипидара. Так, производство канифоли и скипидара из сосновой живицы значительно сократилось, в основном из-за конкуренции, и в настоящее время составляет около 30% общего объема производства. В то же время производство экстракционной канифоли и скипидара из сосновых пней превышает 60%.

Свежая живица, вытекающая из сосны при подсочке, представляет собой светлую (почти бесцветную) вязкую липкую жидкость с приятным скипидарным запахом. Она состоит из практически нелетучих кристаллических смоляных кислот (канифоли) и летучих терпеновых углеводородов (скипидара). Такая живица не содержит посторонних примесей и воды, но на воздухе она быстро мутнеет, становится непрозрачной и более вязкой, засоряется пылью, кусочками коры и древесины (механические примеси), а также водой от росы и дождя. Поэтому живица, добываемая подсочкой сосны, обычно содержит около 75% смоляных кислот (канифоли), 20% терпеновых углеводородов (скипидара), 5—6% воды и до 1% механических примесей (сора).

В период стекания живицы по карре и накопления в приемнике она претерпевает значительные изменения. Смоляные кислоты и терпеновые углеводороды весьма неустойчивы в химическом отношении, и под влиянием света, воздуха и воды в них происходят сложные химические превращения. Чем дольше живица подвергается воздействию этих факторов, тем худшего качества получаются из нее канифоль и скипидар. Особенно вредное влияние на качество живицы оказывают вода и сор. Вода, соприкасаясь с сором, извлекает из него различные красящие вещества, которые при последующей переработке живицы на заводах окрашивают канифоль. Основное внимание при добыче живицы должно быть обращено на предотвращение попадания в нее воды и сора.

Значительное влияние на качество канифоли, получаемой из живицы, оказывает также применение для сбора живицы приемников, ведер и бочек из железа. В этом случае смоляные кислоты живицы растворяют железо, образуя соли темно-коричневого цвета. Впоследствии в процессе переработки канифоль интенсивно окрашивается в рубиново-красный цвет и сорт канифоли снижается. Чтобы избежать этого нежелательного явления, на канифольно-терпентинных заводах живицу подвергают дополнительной обработке фосфорной кислотой, которая разрушает окрашенные железные соли смоляных кислот. Однако такая обработка усложняет производство, поэтому для сбора и транспортировки живицы желательнее использовать материалы, которые не окрашивают живицу. Можно применять приемники из оцинкованного железа (но оно очень дефицитно) или из пластических масс, железные бочки, покрытые защитной эмалировкой (например, эпоксидными смолами).

Следует отметить, что разреженные сборы также отрицательно сказываются на качестве живицы из-за окисления

смоляных кислот и увеличения потерь скипидара. Поэтому существующая тенденция к применению разреженных сборов живицы должна сочетаться с одновременным введением усовершенствований в конструкцию приемников и бочек, чтобы предотвратить окисление и загрязнение живицы, а также потери скипидара. В противном случае внедрение разреженных сборов приведет к резкому ухудшению качества живицы и отрицательно скажется на производстве из нее вторичных канифольно-скипидарных продуктов.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИВИЦЫ

Канифольно-терпентинное производство занимается переработкой живицы на канифоль и живичный скипидар (терпентинное масло). Основным сырьем для канифольно-терпентинного производства является сосновая живица, и только отдельные заводы перерабатывают незначительное количество кедровой живицы. Переработка живицы на канифольно-терпентинных заводах заключается в отгонке ее летучих составных частей (скипидара) путем перегонки и одновременном сплавлении остающихся после отгонки скипидара нелетучих смоляных кислот с получением канифоли.

С физической точки зрения живицу можно рассматривать как раствор твердых, нелетучих при обычных условиях смоляных кислот в жидких летучих терпеновых углеводородах (скипидаре). Для разделения их необходимо отогнать летучую часть — скипидар, тогда в остатке окажется нелетучая часть — канифоль. Эта операция называется перегонкой живицы или варкой канифоли. Чтобы получить канифоль высокого качества, живицу нужно очистить от посторонних примесей (сора и воды) до ее перегонки, так как при высоких температурах вредное влияние этих примесей усиливается. Поэтому переработку живицы обычно разделяют на две основные стадии: очистку от примесей и перегонку.

Очистка живицы от примесей

Содержащаяся в живице вода эмульгирована в ней и при обычной температуре отслаивается только в отдельных случаях, например, в жидкой живице или в живице осенних сборов.

Твердые посторонние примеси (сор) подразделяют на органические и минеральные. Органические примеси находятся в живице обычно в виде сравнительно крупных и более легких, чем вода, частиц и включений — хвои, кусков коры, древесной стружки, остатков насекомых, а также образующейся из коры пыли. Минеральные примеси обычно состоят из мелких частиц пыли и песка, более тяжелых, чем вода, а также солей железа, образующихся за счет применения железных приемников.

Древесная кора, измельчаясь в живице до пыли, при недостаточной очистке живицы попадает в товарную канифоль и образует в ней так называемый перец, заметный при рассматривании канифоли в проходящем свете, поэтому попадание коры в живицу является особенно нежелательным.

Отделить примеси от вязкой густой живицы при обычной температуре практически невозможно. Для отделения примесей живицу расплавляют при температуре около 100°. При этом вязкость ее резко уменьшается (рис. 1).

Механические примеси можно отделить от расплавленной живицы простым фильтрованием, а воду — отстаиванием. На практике применяют последовательно обе эти операции. Сначала расплавленную живицу фильтруют через металлическую сетку для отделения крупного сора, а затем отстаиванием отделяют воду и мелкий сор. Для ускорения отстаивания уменьшают вязкость живицы, до-

бавляя к ней скипидар. Это особенно важно для полного отделения воды, плотность которой очень близка к плотности живицы. Так, например, плотность живицы, содержащей 25% скипидара, при 100° составляет 0,955, а плотность воды — 0,959. При 60° плотность живицы, содержащей 25% скипидара, и плотность воды уравниваются. Из этого следует, что на холоду воду нельзя отделить отстаиванием.

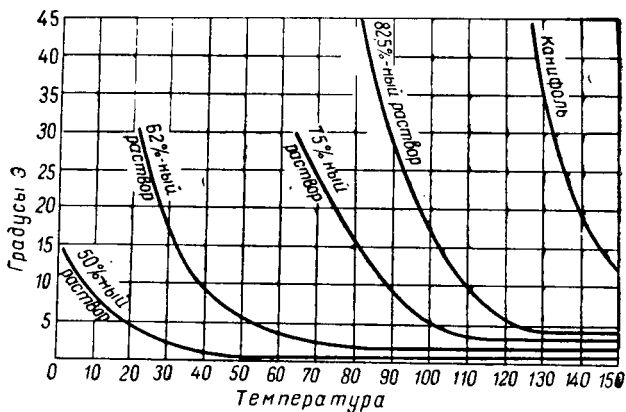


Рис. 1. Вязкость растворов канифоли в скипидаре (по данным Ф. А. Чеснокова)

ванием из-за большой вязкости живицы, а при нагревании — из-за отсутствия заметной разницы в плотности воды и живицы.

Таким образом, для отделения воды нужно не только нагреть живицу, но и увеличить разность между ее плотностью и плотностью воды. Для этого применяют два способа:

1. Увеличение плотности воды посредством растворения в ней солей (например, поваренной соли).

2. Уменьшение плотности живицы посредством добавления к ней какого-либо растворителя с низким удельным весом (лучше всего скипидара).

Применение поваренной соли для увеличения разности плотности живицы и воды создает ряд трудностей: образование накипи на канифолеварочных аппаратах, рост зольности товарной канифоли, загрязнение сточных вод и др. В настоящее время на всех отечественных канифольно-терпентинных заводах применяют второй способ. Если довести содержание скипидара в живице до 40% (разбавить живицу скипидаром), то и без добавления поваренной соли получается достаточная разность плотности живицы и воды и, кроме того, резко понижается вязкость живицы. За счет разбавления живицы скипидаром сокращается продолжительность плавления и отстаивания живицы примерно на 15—20% и снижается содержание смолистых веществ в отработанном соре (уменьшаются потери). Переход заводов на бессолевое отстаивание (декантацию) живицы увеличил производительность плавления и дал значительную экономию.

Перегонка живицы

Опытным путем установлено, что разложение органических примесей, содержащихся в живице, начинается при 170—175°, а при 200—220° происходит частичное разложение канифоли с выделением газов и образованием канифольных масел, в результате чего получается окрашенная, с резким запахом продуктов разложения, темная липкая канифоль. Вот почему необходимо, чтобы температура при перегонке живицы не превышала 170—175°.

Поскольку температура кипения раствора всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя, температура живицы при ее перегонке будет выше, чем температура кипения скипидара, и притом тем выше, чем больше в живице канифоли. Это видно из следующих опытных данных:

Содержание канифоли, %	20	40	60	85
Температура кипения, °	160,7	165,1	172,1	195,0

Разбавленная живица, очищенная от воды и сора, начинает кипеть примерно при 179°. По мере отгонки скипидара температура перегонки быстро повышается (к концу процесса она более 250°). При этом происходит разложение канифоли, отогнать же полностью скипидар не удается.

Таким образом, для предохранения канифоли от разложения необходимо снизить температуру кипения отгоняемого скипидара. Для этого на практике применяют перегонку живицы с водяным паром или же перегонку под вакуумом. Из этих способов наиболее легко осуществить способ перегонки с водяным паром, который принят на всех отечественных канифольно-терпентинных заводах. Он основан на том, что температура кипения смеси взаимно нерастворимых и химически друг с другом не реагирующих жидкостей (в данном случае скипидара и воды) всегда ниже, чем температура кипения каждой из этих жидкостей в отдельности. Температура кипения смеси скипидара и воды при атмосферном давлении 760 мм близка к 96°. Для того чтобы избежать повышенного расхода пара на отгонку скипидара из живицы и ускорить этот процесс, перегонку живицы ведут при более высокой температуре, достигающей до 165—170°. При этом полностью отгоняется скипидар, а смоляные кислоты сплавляются в канифоль. Технологическая схема переработки

живицы, принятая на отечественных заводах, изображена на рис. 2.

Живица, поступающая на завод в деревянных или железных бочках, хранится до переработки на специальных бетонированных площадках под навесом или в металлических хранилищах типа специальных резервуаров.

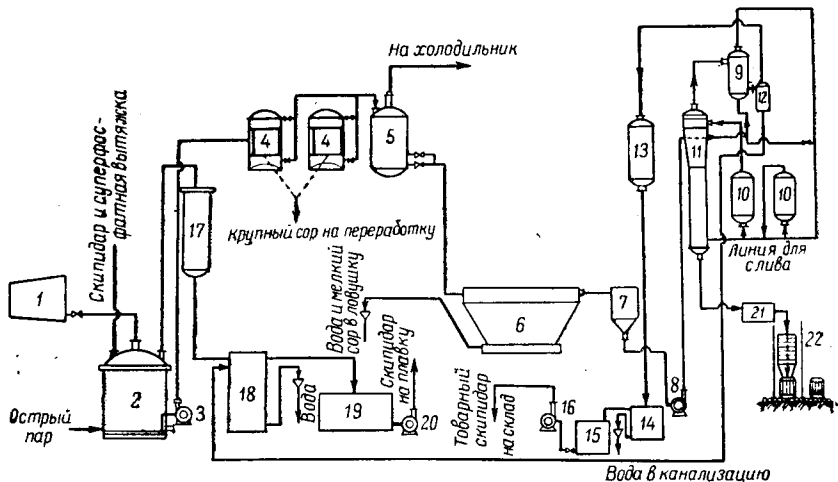


Рис. 2. Схема технологического процесса переработки живицы

При хранении живицы на заводе в бочках имеют место значительные потери живицы и скипидара, особенно в жаркое летнее время. Поэтому наиболее рациональным является хранение живицы в резервуарах. В этом случае потери смолистых веществ практически исключаются, а живицу в цех на переработку подают насосами без применения ручного труда.

Живица поступает в цех в буферный сборник 1, из которого по мере надобности ее загружают в плавильник 2. Одновременно в плавильник подают из сборника 19 насосом 20 оборотный скипидар для разбавления и 3%-ный раствор фосфорной кислоты для осветления (разрушения темноокрашенных примесей). По окончании загрузки в плавильник непосредственно в живицу пускают водяной пар (острый пар) под давлением 2—4 атм. Пар нагревает и перемешивает живицу, что улучшает ее контакт с фосфорной кислотой, и, отдавая свое тепло, конденсируется в воду, которая дополнительно промывает живицу. Когда живица полностью расплавится, пар перестает конденсироваться и температура в плавильнике повышается до 100—105°. Возникающее при этом давление, контролируемое манометром, показывает на окончание процесса плавления. Подачу пара прекращают и открывают кран на трубе, соединяющей плавильник с насосом 3, который перекачивает расплавленную живицу в друк-фильтр 4.

Друк-фильтр представляет собой пустотелый цилиндрический аппарат, снабженный корзиной с мелкой сеткой, в которой задерживается сор. Из друк-фильтра очищенная от крупного сора живица непрерывно поступает в буферный бак 5, а затем в непрерывнодействующий отстойник 6, который представляет собой удлиненный стальной сборник прямоугольной формы с герметически закрытой плоской крышкой и конусообразным днищем. Изнутри отстойник футерован кислотоупорным цементом, а снаружи для уменьшения потерь тепла изолирован асбестом. Из отстойника очищенную живицу (терпентин) через буферный бак 7 насосом 8 непрерывно подают через теплообменник 9 и подогреватели 10 в канифолеварочную колонну 11. В подогревателях 10 и в колонне 11 живицу нагревают глухим паром до температуры 160—170°, а для

отгонки скипидара в нижнюю часть колонны подают острый пар.

Колонна представляет собой трубу, в которой смонтированы тарелки колпачкового и ситчатого типа (попеременно). Обычная канифолеварочная колонна имеет диаметр около 1000 мм, высоту около 8 м, восемь колпачковых и семь ситчатых тарелок. Живица непрерывно поступает на верхнюю тарелку колонны; заполнив верхнюю тарелку, живица по переточным трубкам стекает на следующую тарелку и т. д. Поступающий в колонну острый пар проходит через вырезы колпачков тарелок и увлекает с собой скипидар из живицы, находящейся на тарелках. Канифоль стекает в нижнюю часть колонны, откуда через гидравлический затвор непрерывно вытекает в промежуточный сборник 21 для последующего розлива в тару. При розливе в деревянные бочки из-под живицы канифоль пропускают через охлаждающие барабаны 22.

В связи с повсеместным применением железных бочек для сбора и транспортировки живицы с подсочных участков на некоторых заводах производят розлив канифоли непосредственно в картонные или металлические барабаны емкостью 100 кг без применения охлаждающих барабанов.

Пары скипидара и воды непрерывно выходят из верхней части колонны и поступают через сепаратор 12 в конденсатор-холодильник 13, конденсат стекает во флорентину 14, где скипидар отделяется от воды. Для окончательного обезвоживания скипидар из флорентины фильтруют через сухую поваренную соль в сборник товарного скипидара 15, откуда товарный скипидар насосом 16 перекачивают на склад. Скипидар, получаемый при экстракции и пропарке сора в плавильнике и друк-фильтрах, конденсируют в конденсаторе-холодильнике

17, пропускают для отделения от воды через флорентину 18 и собирают отдельно в сборник 19. Он получается несколько пониженного качества и используется для разбавления свежей живицы, поступающей в плавильники.

Коэффициент извлечения (использования) содержащихся в живице смолистых веществ при переработке ее по описанной технологии достигает 98%, т. е. потери в производстве составляют не более 2%. При этом потери канифоли не превышают обычно 1%, а скипидара 6%.

В отечественном канифольно-терпентинном производстве значительно раньше, чем в США, были усовершенствованы технологическая схема и конструкции основного оборудования.

В настоящее время на всех отечественных канифольно-терпентинных заводах технологический процесс переработки живицы осуществляется в аппаратах непрерывного действия, что значительно повысило производительность труда и улучшило качество выпускаемой продукции.

ОСВЕТЛЕНИЕ (ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ) ЖИВИЦЫ

Отдельно следует рассмотреть метод улучшения качества канифоли, который впервые был разработан в СССР (в ЦНИЛХИ) и позволяет получать свыше 92% канифоли высшего сорта.

Цветность (окраска) канифоли является одним из важных показателей ее качества; многие потребители канифоли заинтересованы в получении продукта с возможно более светлой окраской. Между тем применение железных неоцинкованных приемников на подсочке и железной аппаратуры при транспортировке живицы и на

заводах (шнеки, насосы, сборники и т. д.) приводит к образованию соединений железа со смоляными кислотами живицы, с танидами, белками и другими веществами. Присутствие этих веществ в канифоли вызывает интенсивное ее окрашивание, обусловленное также присутствием в живице водорастворимых примесей, часть которых попадает в готовую канифоль. Эти вещества в присутствии железа и других металлов превращаются в темноокрашенные продукты, даже незначительная примесь которых резко ухудшает цветность канифоли.

Для очистки живицы от соединений железа применяется разработанный ЦНИЛХИ способ осветления живицы суперфосфатом или фосфорной кислотой. При действии на живицу фосфорной кислоты или ее солей (суперфосфата) происходит вытеснение железа из солей смоляных кислот и других веществ с образованием нерастворимых в воде соединений, выпадающих в осадок, а также растворимых солей железа, уходящих со сточными водами. При очистке живицы (но не сильно окисленного барраса, который не поддается указанному осветлению) фосфорной кислотой достигается значительное осветление канифоли, обеспечивающее выпуск канифоли по цветности не ниже марки Wg.

Отличительной особенностью канифольно-терпентинного производства является то, что на технологическую переработку живицы падает всего около 8% от общей стоимости продукции, а 92% затрат составляет стоимость сырья — живицы. Следовательно, качество живицы и ее стоимость в основном определяют технические и экономические показатели канифольно-терпентинного производства.

Очевидно, основное внимание работников подсочки должно быть обращено на добычу возможно более светлой живицы с минимальным содержанием сора и воды.

Канифоль и скипидар, вырабатываемые в настоящее время на отечественных канифольно-терпентинных заводах, являются товарными продуктами высокого качества, соответствующими мировым стандартам, а по некоторым показателям превосходящими их.

Живичная канифоль по основным физико-химическим показателям разделяется на два сорта — высший и первый. Одним из основных показателей качества канифоли является ее цветность, которая определяется колориметрически путем сравнения с эталонами международной шкалы цветности, изготовленными из окрашенного стекла или из самой канифоли в виде кубиков с размером ребра 22 мм. Шкала содержит 12 эталонов-марок (в порядке нарастания цвета): X, WW, Wg, N, M, K, J, H, G, F, E, D.

Живичная канифоль (ГОСТ 767—64), которой выпускается не менее 92% от общей выработки, относится к высшему сорту. Эта канифоль имеет цветность в пределах 3 светлых марок шкалы цветности (X, WW, Wg), содержание влаги не более 0,3%, золы не более 0,4%, механических примесей не более 0,05%. Вторым важным показателем качества канифоли является температура размягчения, которая для высшего сорта должна быть не ниже 68°. Кислотное число канифоли высшего сорта не менее 168, а содержание неомыляемых не более 6,5%.

Живичная канифоль первого сорта (обычно ее получают не более 8% от общей выработки, главным образом за счет переработки живицы осенних сборов и барраса) имеет пониженные показатели: цветность в пределах N, M, K, J, H, G марок шкалы цветности, температура размягчения не ниже 65°, кислотное число не менее 166, содержание неомыляемых не более 7,5%.

Живичный скипидар (терпентинное масло) по ГОСТ 1571—66 должен быть прозрачным и бесцветным или с легким желтоватым оттенком, без осадка и воды,

с удельным весом в пределах 0,855—0,863, показателем преломления в пределах 1,467—1,475, объемом отгона до температуры 170° не менее 92%, кислотным числом не более 0,7 мг KOH на 1 г скипидара.

Объем отгона является основным показателем качества скипидара, так как он определяет содержание в нем наиболее ценных составных частей — пиненов. Пинены (α -пинен и β -пинен) являются наиболее летучими составными частями скипидара. Как показывают исследования отечественных и зарубежных ученых, относительное их содержание в живице зависит в первую очередь от естественных факторов: вида сосны, местопроизрастания ее, климатических условий и др.

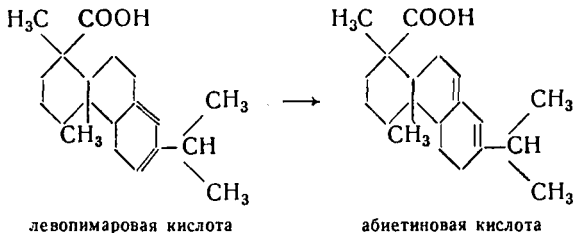
Однако значительное влияние на содержание пиненов в живице одного вида сосны оказывает и техника подсочки. Так, увеличение площади сечения приемников для сбора живицы, разреженные сборы, небрежное хранение живицы в открытой таре на первичных пунктах сбора, недостаточная герметичность тары при транспортировке живицы на заводы приводят к частичной потере этих компонентов, как наиболее летучих.

Работникам подсочки необходимо помнить, что любое загрязнение живицы при ее добыче отрицательно сказывается на качестве получаемых из нее канифоли и скипидара. Легче предотвратить попадание сора и воды в живицу, чем потом очистить от них живицу на перерабатывающих заводах. Тем более, что за время хранения живицы в лесу и транспортировки ее на завод в ней при наличии сора и воды происходят необратимые процессы, отрицательно влияющие на качество продукции.

Сосновая живица в химическом отношении представляет сложную смесь, содержащую около 75% смоляных кислот и около 20% терпеновых углеводов. Основную часть сосновой живицы, получаемой при подсочке сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*), составляют смоляные кислоты, которые при перегонке живицы образуют канифоль — хрупкую стекловидную массу. В живице содержится также около 5—7% неомыляемых (нейтральных) веществ, которые при перегонке ее целиком переходят в канифоль.

Смоляные кислоты живицы — левопимаровая, декстропимаровая, абиетиновая и ряд других — ненасыщенные и весьма реакционно-способные соединения с двумя двойными связями, имеющие общую формулу $C_{20}H_{30}O_2$ ($C_{19}H_{29}COOH$). Преобладающей является левопимаровая кислота, содержание которой в живице достигает 30%. Левопимаровая кислота в отличие от декстропимаровой — соединение весьма неустойчивое и под действием повышенной температуры и минеральных кислот легко изомеризуется в абиетиновую кислоту. В технологическом процессе перегонки живицы при температуре 160—170° изомеризация левопимаровой кислоты в абиетиновую происходит почти полностью. Поэтому смоляные кислоты канифоли состоят в основном из кислот типа абиетиновой; в них содержатся также неизменная декстропимаровая кислота и небольшое количество левопимаровой и других смоляных кислот.

Изомеризация левопимаровой кислоты в абиетиновую:



Технические требования к различным сортам канифоли, обусловленные действующим стандартом (ГОСТ 797—64), вполне обеспечивают интересы большинства потребителей канифоли. Однако для, в особенности для лакокрасочной, кабельной и ряда других отраслей промышленности, некоторые свойства канифоли являются нежелательными.

К таким отрицательным свойствам канифоли относится прежде всего способность кристаллизоваться, называемая склонностью к кристаллизации. Дело в том, что смоляные кислоты, составляющие канифоль, кристаллические продукты. В процессе перегонки живицы они при высокой температуре превращаются в стекловидный расплав и в таком виде остывают. Однако энергия кристаллизации в них сохраняется, и при известных условиях в прозрачной стекловидной массе канифоли появляются кристаллы смоляных кислот, которые постепенно растут; вся масса канифоли становится непрозрачной, напоминающей по внешнему виду засахаренный мед. Такая закристаллизовавшаяся канифоль хуже растворяется в органических растворителях и с трудом омыляется щелочами. Более того, даже прозрачная канифоль, будучи растворенной в растворителе, например в лаках, через некоторое время может закристаллизоваться, выпадая при этом из лака в осадок и тем самым нарушая качество лака.

Аналогичная картина зачастую наблюдается в массах, служащих для изоляционной пропитки электрических кабелей и состоящих из 80—85% канифоли и 15—20% нефтяного масла. В этом случае кристаллизация сопровождается нарушением изоляции и пробоем кабеля, т. е. приводит к аварии.

Кроме того, канифоль легко окисляется кислородом воздуха, частично теряя при этом свои положительные свойства; она довольно легкоплавка, температура размягчения не превышает 72°, хрупка и недостаточно влагостойка. Поэтому особенно в последние годы отдельные отрасли народного хозяйства требуют, чтобы поставляемая им канифоль при сохранении ее кислотных (наиболее важных) свойств и светлой окраски имела бы более высокую температуру размягчения, стабильность к окислению, была гарантирована от кристаллизации и имела повышенные электротехнические показатели.

Основными потребителями сосновой канифоли являются целлюлозно-бумажная, лакокрасочная, электротехническая, синтетического каучука, шинная, мыловаренная отрасли промышленности. Эти отрасли народного хозяйства потребляют около 70% всей вырабатываемой в стране канифоли. Причем во всех перечисленных областях применения канифоль пока еще не имеет равноценного заменителя. Учитывая непрерывный рост вышеуказанных отраслей промышленности, не трудно представить важность и необходимость увеличения также и выработки канифоли.

В целлюлозно-бумажной промышленности канифоль применяется в омыленном виде под названием смоляного клея, являющегося одним из основных компонентов состава для проклейки писчей бумаги. На бумаге без такой проклейки нельзя писать чернилами — они расплываются.

В лакокрасочной промышленности канифоль в натуральном виде и в виде различных производных на ее основе (резинатов, эфиров и т. д.) применяется в производстве лаков и красок. В частности, эфиры модифицированной канифоли являются уникальной смоляной основой для приготовления многочисленных высококачественных красок для полиграфической промышленности (многоцветные краски для глубокой, офсетной и других видов печати).

В промышленности синтетического каучука модифицированную канифоль применяют в качестве эмульгатора сополимеризации мономеров, образующих сырой каучук. В отличие от других эмульгаторов, применяемых для этой цели, канифоль стабилизирует каучук и полностью исключает из производства сильнозагрязненные сточные воды.

В резино-технической промышленности канифоль применяют в качестве стабильного смоляного наполнителя.

Значительное количество канифоли (10—12 тыс. т) потребляют в сельскохозяйственной практике для приготовления креолина — дезинфицирующего препарата для животных.

В мыловаренной промышленности канифоль не только частично заменяет пищевые жиры и масла, как жировую основу мыла, но и придает ему мягкость и повышенную пенистость, усиливающую моющую способность мыла.

Канифоль применяется в производстве линолеума, различных пластических масс, укупорочных смол, электроизоляционных материалов и во многих других производствах. С каждым годом она находит все новые области применения.

В ближайшее время в промышленность внедряется разработанный в ЦНИЛХИ и успешно прошедший про-

мышленные испытания высококачественный мебельный лак на основе эфира модифицированной канифоли, обладающий повышенной эластичностью и морозостойкостью. Мебельные лаки с применением модифицированных канифольных продуктов отличаются повышенным блеском, пленки лаков хорошо шлифуются и полируются и обладают повышенной влагостойкостью.

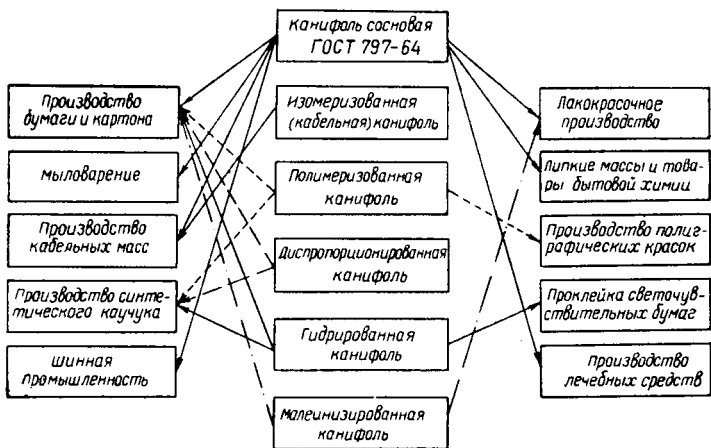


Рис. 3. Схема использования канифоли и продуктов на ее основе в народном хозяйстве

Сравнительно недавно в США приступили к производству аминов канифоли, которые в свою очередь дают целую гамму новых продуктов: вязких, эластичных и твердых, имеющих чрезвычайно широкое применение в качестве эмульгаторов, антикоррозионных составов, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, вспенивателей и т. д. Инсектицидными и фунгицидными свойствами обладают

также нитрилы канифоли, которые, кроме того, могут служить хорошими пластификаторами и мягчителями для синтетического каучука и пластических материалов.

На рис. 3 показана наглядная схема использования в народном хозяйстве нашей страны канифоли и продуктов на ее основе.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТОВАРНОГО СКИПИДАРА И ВХОДЯЩИХ В НЕГО ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ТЕРПЕНОВ

Применение в народном хозяйстве скипидара и составляющих его индивидуальных терпенов весьма многообразно. В связи с развитием органического синтеза скипидар становится в настоящее время не менее важным продуктом, чем канифоль.

На рис. 4 и 5 показаны схемы переработки скипидара на вторичные продукты и области их применения.

Несмотря на то что за последние годы значительно возросло производство дешевых органических растворителей в основном на базе нефтехимического сырья, скипидар все еще пользуется значительным спросом как хороший растворитель, обладающий рядом ценных свойств: он хорошо совмещается с большинством самых разнообразных красящих пигментов в красках, образует стойкие эмульсии в различных мастиках и кремах, обладая при этом приятным запахом (соснового леса), способствует в технических маслах и олифах быстрому и равномерному высыханию (отчасти действуя как катализатор); успешно применяется для чистки текстильных изделий, мебели и т. д.

Но все же основное значение в настоящее время скипидар имеет как важное сырье для органического синте-

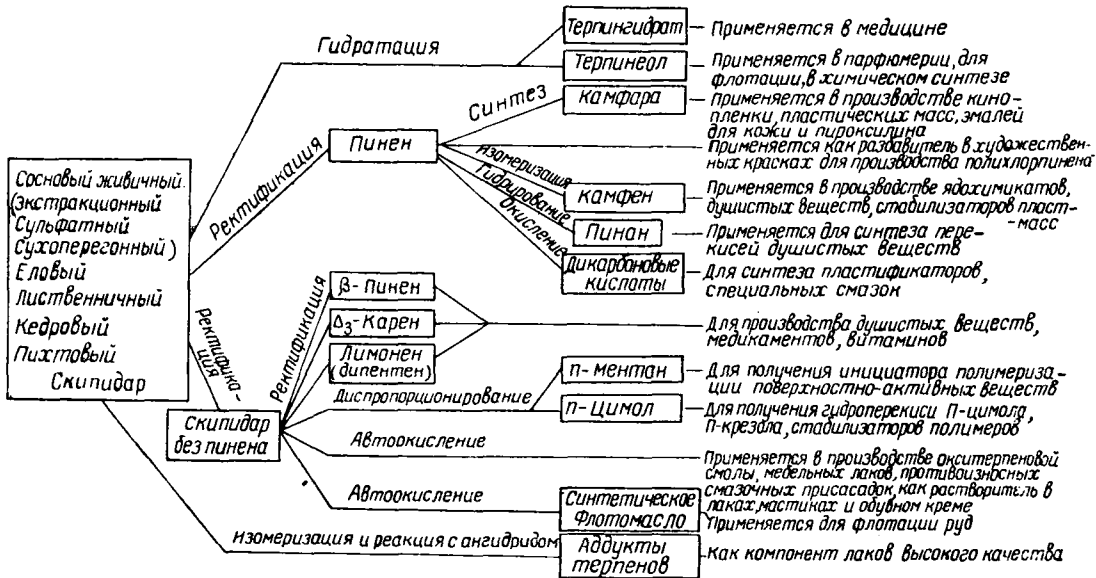


Рис. 4. Схема переработки скипидара и области его применения

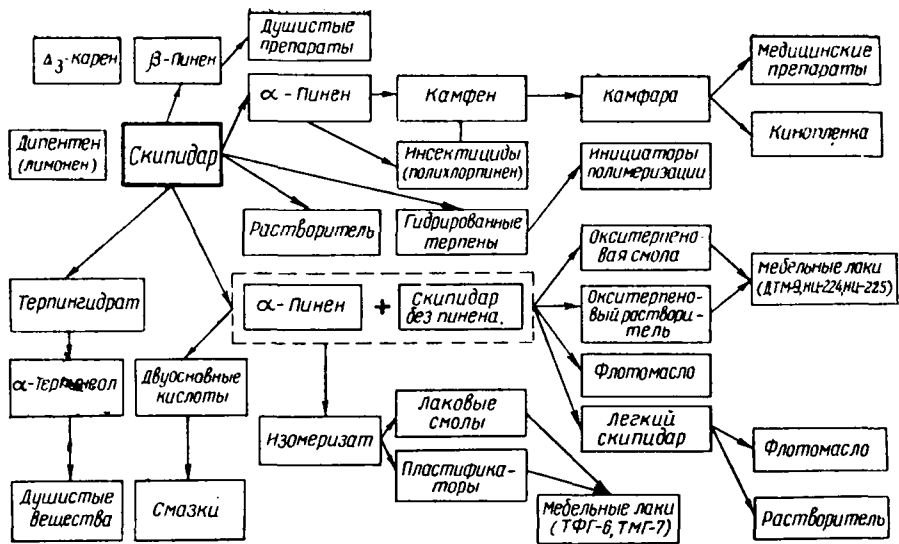


Рис. 5. Схема переработки скипидара на вторичные продукты

за — получения на его основе вторичных продуктов. Для этой цели скипидар прежде всего ректифицируют, разделяя на основные составные части: α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен, дипентен. Из этих химически индивидуальных компонентов скипидара получают химические (вторичные) продукты самого различного назначения. Так, из α -пинена получают камфен, из которого дальнейшей переработкой можно получить синтетическую камфару (технический и медицинский препарат) или сельскохозяйственные инсектициды.

Из α -пинена получают терпингидрат, используемый в медицине, а также идущий в значительных количествах на изготовление душистых веществ. Особо ценные и разнообразные душистые вещества для парфюмерной промышленности получают из β -пинена. На его основе разработан синтез ряда ценных душистых веществ: гераннола, нерола и цитронеллала, которые применяются для изготовления искусственного розового масла; эфиров линаллола, обладающих запахом ландыша, лаванды и бергамота; цитраля, применяемого как в чистом виде, так и для синтеза веществ с запахом фиалки; оксцитронеллала, имеющего освежающий запах ландыша или цвета липы.

Из β -пинена получают мирцен, из которого последующим синтезом можно получить душистый продукт гераниол, а из него цитраль. Мирцен является также промежуточным соединением, из которого можно получить душистое вещество линаллол.

Из β -пинена через промежуточные производные мирцен и нерол можно получить путем последовательных химических превращений цитронеллол, тетрагидрогераниол, цитропеллаль, оксцитронеллаль.

Однако содержание β -пинена в живичном сосновом скипидаре невелико и не превышает обычно 5—7%. Более перспективным сырьем для получения β -пинена

является скипидар из еловой живицы, в котором содержится до 30% β -пинена. В последнее время разработан химический метод превращения α -пинена в β -пинен. Таким образом, роль живичного соснового скипидара в производстве душистых веществ значительно повысится.

Синтетические душистые вещества из β -пинена с полным успехом заменяют естественные душистые вещества, получаемые из эфирномасличных культур (розы, гвоздики, лаванды, кориандра и др.). Тем самым создается реальная возможность высвобождения громадных площадей, занимаемых этими культурами, под основное сельскохозяйственное производство.

Из скипидара путем его химической переработки получают высокоэффективные смазки для двигателей самолетов и газовых турбин. Смазочные масла с использованием производных скипидара (эфиров пиновой кислоты) отличаются сохранением рабочей вязкости в широком интервале температур (примерно от -70 до $+250^\circ$), чем выгодно отличаются от смазок, получаемых из чистых нефтепродуктов. Из скипидара можно получить широко известное искусственное волокно типа найлон.

Путем обработки скипидара серусодержащими соединениями получают противопригарные присадки к нефтяным смазочным маслам, которые повышают срок службы движущихся частей двигателей внутреннего сгорания в 2—3 раза.

Путем окисления кислородом воздуха (продувкой) из скипидара получают так называемую окситерпеновую смолу, которая является важным компонентом высококачественных мебельных лаков марок НЦ-224 и НЦ-225, выпускаемых лесохимической промышленностью.

При окислении скипидара кислородом воздуха получают важный для горнорудной промышленности продукт — флотационное масло, которое не уступает по ка-

честву естественному сосновому флотационному маслу, получаемому при экстракции смолистых веществ из пневого соснового осмола.

Из этого далеко не полного перечня разнообразного применения канифоли и скипидара в народном хозяйстве можно видеть, что различные виды модифицированной канифоли (диспропорционированная, полимеризованная, гидрированная), эфиры и резинаты на их основе, производные на базе скипидара и его индивидуальных компонентов — это целая гамма новых продуктов, которые успешно применяются в самых разнообразных отраслях промышленности и будут иметь все больший спрос в дальнейшем. Если учесть при этом, что получаемые из живицы канифоль и скипидар являются продуктами наиболее высокого качества, то становятся совершенно очевидными дальнейшие перспективы роста и совершенствования подсочного хозяйства — одной из важнейших отраслей лесохимической промышленности.

Литература

Гордон Л. В., Фефилов В. В., Скворцов С. О., Атаманчуков Г. Д. Технология лесохимических производств. М., Гослесбумиздат, 1960.

Славянский А. К., Шарков В. И. и др. Химическая технология древесины. М., Гослесбумиздат, 1962.

Технология производства лесохимических продуктов. Под редакцией В. П. Сумарокова. М., Госместпромиздат, 1961.

Богомолв Б. Д., Соколова А. А. Побочные продукты сульфатцеллюлозного производства. М., Гослесбумиздат, 1962.

Рудаков Г. А. Химия и технология камфары. М., Гослесбумиздат, 1961.

Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло (Химия и технология), перевод с немецкого под редакцией Б. Д. Богомолва. М., изд-во «Лесная промышленность», 1964.

Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Труды Всесоюзного научно-технического совещания по вопросам синтеза новых продуктов на основе канифоли и скипидара. Минск, изд-во «Наука и техника», 1964.

Комшилов Н. Ф. Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот. М., изд-во «Лесная промышленность», 1965.

Содержание

	Стр.
Введение	3
Современная технология переработки живицы	7
Области применения товарной канифоли	19
Области применения товарного скипидара и входящих в него индивидуальных терпенов	24
Литература	29