



А. М. Чащин

ХИМИЯ ЗЕЛЕНОГО ЗОЛОТА



Москва
Лесная промышленность
1987

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора	3
Введение	5
Роль леса на Земле	9
Что такое древесина	21
Как сегодня используется заготавливаемая древесина	24
Химическая переработка древесины	27
Целлюлозно-бумажное производство	33
Гидролиз древесины	49
Энергетическое использование древесного сырья	56
Пиролиз древесины	61
Использование экстрактивных веществ древесины	67
Канифольно-терпентинное производство	70
Канифольно-экстракционное производство	73
Скипидар и продукты из него	78
Древесные отходы — дополнительная кормовая база	81
Кора — ценное химическое сырье	84
Древесная зелень и ее использование	87
Учебные заведения	94
Рекомендуемая литература	94

ОТ АВТОРА

Где бы мы ни находились, нас повсюду окружает мир разнообразных предметов, изделий, веществ, сделанных из дерева или полученных тем или иным путем из древесного сырья. Не будем их перечислять: их десятки тысяч. Трудно, пожалуй, найти на Земле другой подобный лесу по исключительной ценности дар, созданный природой. Лес, это постоянно возобновляемое "зеленое золото", является важнейшим строительным материалом и сырьем многих отраслей промышленности, осуществляющих производство многочисленных предметов и веществ различных направлений использования. Мы говорим о химии "зеленого золота", поскольку из древесного сырья в принципе уже сегодня можно получить все продукты, которые в настоящее время производят из нефти, каменного угля, природного газа.

Лес, как и все живое на Земле, растет, стареет и в конечном итоге погибает. Человек не может и не должен отказываться от этого дара природы, однако следует помнить, что к нему надо относиться бережно, рационально используя и постоянно возобновляя его.

Не надо забывать второй функции леса: он играет ведущую роль в энерго- и массообмене в биосфере, в формировании и регулировании климата Земли. Ведь лес — это основные энергетические запасы, имеющиеся в биосфере Земли. Он аккумулирует огромное количество солнечной энергии, преобразуя ее в процессе фотосинтеза, поглощая углекислоту, углерод которой является строительным материалом древесины.

Лес — хранитель запасов пресной воды и регулятор ее расхода; он в основном сохраняет кислородный баланс атмосферного воздуха и осуществляет защитные и противозерозионные функции. Неоценимо значение леса и для отдыха людей, для восстановления их сил и здоровья.

Со временем, по мере истощения природных запасов нефти, газа, угля, роль леса, в первую очередь как источника химического сырья, все более будет возрастать. Именно глубокая химическая переработка древесины с получением массы различных веществ в даль-

нейшем будет основным направлением ее использования. Полной химической переработке будут подвергаться почти все части дерева: ствол, корни, сучья, кора и древесная зелень.

Постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР (1984 г.) "Об улучшении использования лесосырьевых ресурсов" предусмотрено создание комплексных лесных предприятий, которые на соответствующих территориях нашей страны должны осуществлять воспроизводство лесов, заготовку и полную переработку древесины. Выполнение этого решения послужит залогом неисчерпаемости практически вечногоклада сырья для органического синтеза. Осуществлять наиболее рациональное использование древесины, разрабатывать и создавать новые технологические процессы полного комплексного использования древесного сырья предстоит в первую очередь лесохимикам — нынешнему и будущему поколениям.

В небольшой книге невозможно охватить все вопросы, связанные с переработкой и использованием древесного сырья, однако будем надеяться, что молодые читатели, ознакомившись с книгой, заинтересуются химией "зеленого золота" и выберут профессию лесохимика, лесоведа и т.п., желая своей деятельностью способствовать ускоренному развитию существующих и созданию новых, более совершенных комплексных способов химической переработки древесины.

ВВЕДЕНИЕ

Двенадцатая пятилетка должна внести глубокие качественные изменения в общественное производство нашей страны и в целом в дело создания материально-технической базы коммунизма. Коммунистическая партия Советского Союза нацеливает всех трудящихся нашей страны на ускорение научно-технического прогресса, на усиление интенсификации, повышение технического уровня, эффективности производства и качества продукции, максимальное использование производственного и научно-технического потенциала, всемерное развитие новых, экономически эффективных отраслей производства, новых видов энергии и материалов, ресурсосберегающей технологии, рациональное использование природных, материальных и трудовых ресурсов. Усиление внимания к режиму экономии сырьевых, топливно-энергетических и материальных ресурсов является важнейшим условием роста эффективности производства.

Для создания любых сооружений, производства разнообразных продуктов, предметов, необходимых для жизни и деятельности человека, требуются в конечном итоге два источника — сырье и энергия.

В развитии всех отраслей экономики, подъеме народного благосостояния ведущая роль принадлежит промышленности — основе экономической мощи нашего государства. Для этого необходимы высокопроизводительные машины и аппараты, приборы и средства автоматизации, автоматические технологические производственные линии, робототехнические комплексы и вычислительная техника, высококачественные материалы для их создания и изготовления разнообразных предметов народного потребления. Для осуществления этого необходим опережающий рост машиностроения и обрабатывающих отраслей промышленности.

Для того чтобы приводить в движение колоссальный парк станков, машин, механизмов в промышленности, в сельском хозяйстве, на транспорте, удовлетворять разнообразные потребности человека в быту, необходимо огромное количество энергии. Постановлениями ЦК КПСС и Совета Министров СССР определе-

на задача опережающего развития отраслей топливно-энергетического комплекса и, в первую очередь, развития ядерной энергетики "в целях дальнейшего наращивания производства электроэнергии, улучшения структуры топливно-энергетического баланса в соответствии с Энергетической программой СССР". Но с развитием энергетики возрастает и потребность в сырье.

На основе задач Продовольственной программы партия и правительство наметили широкий комплекс крупнейших мероприятий, направленных на всемерный подъем всех отраслей агропромышленного комплекса для полного обеспечения населения нашей страны продуктами питания. Среди них Долговременная программа мелиорации, повышения эффективности орошаемых и осушаемых земель, значительный рост производства минеральных удобрений, химических средств защиты растений.

Постоянный рост благосостояния советского народа — основная забота нашей партии. Это требует наряду с решением отмеченных задач расширения производства, улучшения качества и ассортимента непродовольственных товаров народного потребления. Поэтому потребности в энергии и особенно в сырье растут. До сих пор, говоря о сырье и топливе, в первую очередь называли природные ископаемые: различные руды (черных, цветных, редких и радиоактивных металлов, рассеянных элементов, неметаллических полезных ископаемых, используемых для производства сельскохозяйственных удобрений, в качестве строительного материала и продуктов самого различного применения), каменный уголь, нефть, сланцы, торф, природный газ.

В настоящее время основная масса каменного угля, природного газа, нефти используется в качестве топлива. Между тем это ценнейшее химическое сырье. Вместе с развитием энергетики, с ростом потребности в сырье все более возрастающее значение имеет и будет иметь химия — широчайшая в своем многообразии направлений область будущего, способная не только произвести неисчислимое количество новых, уникальных продуктов, но и дать огромные дополнительные ресурсы сырья для ряда отраслей промышленности взамен природного.

Химия становится не только производителем новых продуктов и материалов, которых нет в природе, но и важнейшим источником увеличения производства продовольственных и непродовольственных продуктов для человека, а также одним из основных источников материалов для изготовления средств производства.

Химия не ограничивается только тем, что производит пластмассы, различные синтетические и искусственные волокна, ткани, кожу, моющие средства, красители, лекарства, прочные конструкционные, изоляционные, декоративные, защитные материалы и средства, она обеспечивает повышение продуктивности полей и, создавая специальные химические средства и препараты для обогащения кормов, а также биологические активные вещества, позволяет увеличить производство продуктов животноводства, сократить время выращивания животных.

Она все шире вторгается в самые различные отрасли народного хозяйства. Один из путей интенсификации народного хозяйства — его химизация, поскольку химические процессы — наиболее быстрые, производительные, селективные, обеспечивающие непрерывность производства, снижение материальных, энергетических и трудовых затрат.

Химия позволяет создавать материалы, незаменимые по сравнению с известными изделиями из металла, натурального волокна, дерева. Использование 1 т капронового волокна в производстве автомобильных шин высвобождает 3 т хлопкового волокна; нить из сверхпрочного ацетатного шелка выдерживает груз 126 кг на 1 мм² своего сечения, тогда как такого же сечения нить из натурального шелка — только 30 кг.

Подобных примеров можно привести очень много, и о химии вообще можно говорить бесконечно, однако перед нами другая задача — ознакомить читателя более подробно с химией другого вида сырья — "зеленого золота".

Среди многообразных видов химического сырья в особую группу следует выделить вещества, имеющие в своей основе углеродную структуру, а среди них одним из перспективных необходимо назвать растительное сырье.

В настоящее время известные запасы ископаемого углеродного богатства — каменного угля, нефти, природного газа, сланцев — еще достаточны и, несомненно, дальнейшие разведывательные работы приведут к открытию новых больших месторождений этого богатейшего дара природы. Но наступит время, когда запасы и угля, и нефти, и природного газа, и сланцев будут исчерпаны.

Однако остается еще один, постоянно возобновляемый аккумулятор углерода в виде различных органических соединений — живое древесное вещество. Растительные организмы строят свои ткани путем фотосинтеза, используя углерод углекислоты, которую в огромном объеме "поставляет" человечество в окружающую атмосферу в результате своей деятельности; запас ее в атмосфере пополняется также вследствие процесса распада отмерших органических остатков.

Велики значение и роль леса в жизни на Земле. Лес — национальное богатство. И к этому богатству необходимо бережно относиться: разумно расходовать и постоянно возобновлять. Нужно рационально расходовать, сохранять и возобновлять лес не только как строительный материал, как сырье для промышленности при производстве огромной массы различных предметов, изделий, веществ — от столов, стульев, бумаги до тысяч и тысяч разнообразных химических веществ, в том числе лекарственных препаратов, — не только как энергетический источник, но и, прежде всего, нужно сохранять и возобновлять лес как важнейший природообразующий фактор Земли, как определяющий фактор устойчивости биосферы.

В августе 1984 г. вышло в свет постановление правительства о мерах по повышению эффективности использования древесины и ее отходов в народном хозяйстве, а на октябрьском (1984 г.) Пленуме ЦК КПСС особо подчеркнута роль леса как важнейшего экологического фактора, имеющего огромное значение для экономики страны.

Лесохимия — это отрасль науки, занимающаяся изучением древесного сырья и использования его в народном хозяйстве. Вопросам, что сегодня получают из древесины и что же можно получать из нее, и посвящена настоящая книга.

РОЛЬ ЛЕСА НА ЗЕМЛЕ

В Советском Энциклопедическом словаре дано такое определение леса: "Лес, один из основных типов растительности, господствующий ярус которого образован деревьями одного или нескольких видов, с сомкнутыми кронами; из других жизненных форм для леса характерны травы, кустарники, мхи, лишайники. Различают хвойные, лиственные, листопадные и вечнозеленые леса. Жизненная среда для многих птиц и зверей, источник древесины, ягод, грибов и технического сырья. Имея важное климаторегулирующее, почво- и водозащитное значение, лесной покров земли является одним из факторов устойчивости биосферы и требует постоянной заботы о его сохранении и возобновлении". Кратко, четко, ясно и все о лесе. Лучше, видимо, не скажешь.

Разумеется, мы не думаем ограничиться этим энциклопедическим определением понятия лес, а сделаем попытку гораздо полнее раскрыть его.

Еще перед второй мировой войной и особенно в период войны получили широкое развитие научные исследования в области химии древесины как для получения энергии, так и для производства в значительных объемах главным образом химических продуктов из древесины. Затем интерес к этим работам ослаб из-за большого увеличения производства нефтехимических продуктов, более простой технологии переработки и использования нефти и газа и сравнительно низкой их стоимости. Но энергетический кризис, вызванный повышением стоимости нефти и газа в 70-е годы вновь возбудил огромный интерес к древесине как к источнику различных химических продуктов, в том числе и заменителей нефтепродуктов, используемых в качестве топлива и сырья.

В настоящее время доля древесины и других растительных материалов в топливно-энергетическом балансе мира составляет около 3,5 %. На нефть приходится 40 %, природный газ 19 %, уголь 32 %. Лесные плантации для выращивания древесины на топливо существуют только там, где нет дефицита плодородной земли. Наибольшую долю энергии в настоящее время дает нефть, но в дальнейшем доля ее среди всех видов

энергоресурсов будет уменьшаться и к 2000 г. по прогнозным оценкам составит 4—5 %.

Мировые запасы органического ископаемого топлива, по оценке большинства специалистов, определяются величиной около 10^{13} т условного топлива. Но учитывая, что половина запасов является неизвлекаемой по ряду причин (тонкие, глубоколежащие слои угля и т.п.), по расчетам академика В.А. Кириллина, реальные запасы составляют около $5 \cdot 10^{12}$ т условного топлива в год (включая все виды энергии). И этих запасов, принимая во внимание высказываемое специалистами мнение, что после 2000 года мировое потребление органического топлива стабилизируется на уровне $2 \cdot 10^{10}$ т условного топлива, должно хватить не менее чем на 250 лет.

По расчетам английского исследователя Стивена Дж. Холла, известных и вероятных запасов каменного угля хватит на 350 лет, известных запасов нефти на 20 лет (с учетом вероятных — на 80), достоверных запасов природного газа на 15 лет (с учетом вероятных на 72 года).

Если же вести расчет на получение энергии в ядерных реакторах на быстрых нейтронах, охлаждаемых жидкими металлами, то теоретически можно было бы получать энергию в течение 27 тыс. лет. Во всяком случае, Стивен Дж. Холл оставшиеся мировые запасы энергоносителей считает реальными на 500 лет при нынешнем уровне потребления.

Вместе с тем в настоящее время большое внимание уделяется проблеме получения синтетических топлив, для создания которых принципиально можно использовать лишь углерод, водород, легкие металлы — бериллий, бор, литий, алюминий. Из них, при наличии недостатков (низкая температура кипения, малая плотность), наилучшие энергетические и экологические характеристики имеет водород. Очень перспективно создание синтетического топлива из углерода, в частности получение синтез-газа, спиртов из растительного сырья, искусственной нефти путем ожижения древесины. Во всех этих направлениях сейчас ведутся широкие исследования.

Но есть еще нетрадиционные возобновляемые источники энергии, солнце, ветер, геотермальные

источники, морские волны, приливы, а также биогаз. Из них ветер, приливы, морские волны могут быть источниками энергии для потребителей малой мощности, а проблемы использования геотермальной энергии еще ждут своего решения.

Как отмечает академик В.А. Кириллин, серьезное практическое значение могут иметь лишь солнечная энергия и, в какой-то степени, биогаз. Но солнечная энергия очень рассеяна: на 1 м^2 освещенной поверхности Земли приходится всего около 1 кВт , хотя Земли достигает около 10^{14} кВт . Лишь с созданием дешевых фотоэлектрических преобразователей можно говорить о перспективах использования солнечной энергии и в основном при создании тепловых солнечных установок для жилищ.

Биогаз может вырабатываться в местах сосредоточения сырья — из бытовых стоков городов и особенно животноводческих комплексов; на долю сельского хозяйства органических отходов в расчете на сухое вещество приходится по стране около 360 млн. т, органический мусор и канализационные отходы городов составляют 70 млн. т и почти столько же отходы заготавливаемой и перерабатываемой древесины. Из этой массы органических отходов можно получить 120—150 млрд. м^3 в год биогаза.

Таким образом, и эти нетрадиционные возобновляемые источники энергии при максимальном внимании к их использованию могут внести существенный вклад в топливно-энергетический баланс страны.

Но нельзя забывать другое: и нефть, и каменный уголь, и природный газ нужны нам как первоклассное химическое сырье, масштабы потребления которого постоянно возрастают. Поэтому приведенные выше расчеты требуют основательной корректировки, и, разумеется, человечество должно все в большей степени использовать эти виды ресурсов прежде всего как сырье для химической переработки.

Несомненно, человечество научится рационально использовать все известные источники энергии, освоит практически неисчерпаемую энергию термоядерного синтеза, но еще сложнее положение с сырьем. Сколько бы еще ни было разведано новых месторождений нефти, угля, сланцев, природного газа, металлических

руд, все они конечны и когда-то будут полностью исчерпаны.

Как уже отмечалось, химизация является одним из важнейших факторов перевода народного хозяйства с экстенсивного на интенсивный путь развития, поэтому ясна необходимость не только дальнейшего ускоренного развития химии, но и вовлечения в переработку новых источников химического сырья. Вместе с тем за период бурного развития промышленности в переработку вовлекались наиболее богатые и близко расположенные месторождения полезных ископаемых, и по мере их истощения теперь приходится переходить к разработке месторождений с бедными запасами и в отдаленных районах, что, несомненно, усложняет и удорожает и добычу, и переработку полезных ископаемых.

Непрерывный, временами обостряемый характер топливно-энергетического кризиса в сочетании с истощением ресурсов нефти и природного газа уже сами по себе вызывают возрастающий интерес и приковывают внимание к применению в качестве важнейшего сырья продуктов растительного происхождения.

Почти 4,5 миллиарда гектаров суши нашей планеты покрыто лесом; половина этого количества приходится на долю тропических лесов. Подсчитано, что на земном шаре методом фотосинтеза в год связывается 200 млрд. т углерода с общей энергией $3 \cdot 10^{15}$ МДж, что более чем в 20 раз превышает суммарную добычу угля, нефти, газа и почти в 200 раз энергию всех пищевых продуктов.

Ежегодный прирост только твердой биомассы лесов мира составляет около 50 млрд. т.

Из всей образующейся биомассы растений (фитомассы) для питания человека и корма сельскохозяйственных животных без дополнительной ее обработки пригодно не более 5—7 %.

Потребление же древесины во всем мире достигло к настоящему времени приблизительно 2 млрд. м³ в год (около 0,8 млрд. т в год), или всего около 2 %, а к 2000 году может составить 2 млрд. т в год — 4 % от ежегодного прироста всей растительной биомассы.

Специфичные свойства древесины — сравнительно

высокая прочность, небольшая объемная масса, малая звуко- и теплопроводность, а главное, способность легко поддаваться механической обработке — обеспечили широчайшее применение древесины в натуральном виде прежде всего в домостроении, вагоностроении, горнорудной промышленности, в производстве мебели, музыкальных инструментов и многих других предметов народнохозяйственного значения и домашнего обихода. Чем больше человек познавал мир, тем полнее и шире он использовал древесину. От источника тепла для защиты от холода и приготовления пищи до удивительнейших превращений ее в полимерные соединения разнообразного применения, лекарства, гормоны, в тысячи и десятки тысяч разнообразных ценнейших веществ.

Разумеется, древесина в ряде областей будет постоянно использоваться в натуральном виде, правда, во все более сокращающемся объеме. Однако главное назначение древесины — химическое модифицирование ее с приданием новых специфических свойств, химическая переработка с выделением и использованием в самых разных направлениях ее как природного высокомолекулярного соединения — природного полимера с уникальными свойствами, глубокая химическая переработка с получением тысяч и тысяч различных веществ самого разнообразного применения, веществ, которые не сумела создать природа.

Вместе с тем древесина является богатейшим сырьевым источником получения самых разнообразных продуктов, химических веществ, многие из которых еще не синтезированы или синтез которых настолько сложен, что он практически нецелесообразен и ни в коей мере не оправдан экономически. Из древесного сырья в принципе можно получить все продукты, которые в настоящее время производят из нефти, каменного угля, природного газа. Дело лишь в создании новых специальных рациональных технологических процессов, на что уже сегодня должно быть обращено внимание химиков и что несомненно станет актуальнейшей задачей науки и техники недалекого будущего.

Достигнутый уровень развития химической науки и техники (учитывая еще и тот факт, что в области лесохимии было проведено значительно меньше ис-

следований, чем в нефтехимии) позволяет получать из древесины более 90 % всех видов изготавливаемых в настоящее время пластических масс, синтетических волокон и многих других видов продукции органического синтеза из нефти и газа. Известно, что из древесины можно сегодня вырабатывать до 20 000 различных изделий и химических веществ. Во многих странах мира успешно ведутся работы по получению жидкого и газообразного топлива из древесины, а в Бразилии налажено и промышленное их производство.

Если сейчас мы получаем в промышленных объемах из древесного сырья только несколько тысяч изделий и химических веществ, то задача науки будущего — научиться в полной мере получать и полностью использовать в древесине все, что создала и создает природа в ней, от корней, ствола и сучьев до коры и древесной зелени.

Запасы древесины огромны. Только на долю СССР приходится более 20 % покрытой лесом площади суши, при этом 75 % лесной площади занимают хвойные породы. Общие запасы древесины в нашей стране составляют свыше 83 млрд. м³, в том числе спелой и перестойной почти 54 млрд. м³. Особенно большие запасы древесины имеются в тропических областях Африки и Южной Америки. Здесь, на площади, занимающей 7 % всей твердой поверхности Земли, сосредоточено около 50 % всего углерода в растениях. Расчеты показали, что с плантаций площадью 40 тыс. гектаров в год, кроме деловой древесины, необходимой для изготовления мебели, бумаги и других необходимых изделий, может быть получено такое количество биомассы, при переработке которой можно было бы получить 50 тыс. т метанола, 20 тыс. т горючих масел, 150 тыс. т азотных удобрений, 17 тыс. т древесного угля и 80 тыс. кВт · ч электроэнергии*.

Таким образом, полная комплексная механизация, химико-механическая, химическая переработка растительной биомассы может дать человечеству почти все, что дает сегодня химия нефти, газа, угля. Разумеется, переход на полное использование биомассы не так

* Хим. пром-сть за рубежом. — М.; НИИТЭХим, 1979, № 8, с. 48—60.

прост: территориальная разбросанность, заготовка, транспортировка, экономика и многое другое значительно затрудняют использование в преобладающих объемах древесного сырья по сравнению с другими его видами.

Большим даром природы является лес. Д.И. Менделеев отмечал, что дерево дороже золота. Мы не можем относиться к этому богатству односторонне — только брать и использовать его. Если, например, сохранится теперешний темп рубок тропических лесов, а сейчас именно в тропиках идет интенсивное уничтожение лесов — от 160 до 190 тыс. км² в год (почти 20 га в мин), то "при подобных темпах истребления тропическая растительность исчезнет к концу XX века, что повлечет за собой исчезновение половины всех животных и растительных видов на земном шаре" (Джан Луиджи Гонано). По подсчетам индийского правительства, при сохранении нынешнего темпа рубок лесов предгорья Гималаев в середине следующего столетия будут напоминать лунный ландшафт.

Использование леса, его рубка, конечно, необходимы и не только из-за потребности в нем, но и по экологическим причинам: естественно отпадающие деревья в перестойных лесах гниют, пропадают без какой-либо пользы, и вместе с тем на гниение расходуется кислород воздуха, который сам же лес вырабатывает. В идеале должно быть полное равновесие: равномерная вырубка леса во всех лесных массивах спелых и перестойных насаждений в объемах ежегодного прироста при своевременном и качественном восстановлении вырубаемых лесов. Следует заметить, что СССР занимает первое место в мире по восстановлению лесов. За последние 20 лет (с 1965 г.) покрытые лесом площади увеличились у нас на 45 млн. га.

Разумеется, добиться такого равновесия не просто, для этого требуются значительные затраты и время, однако в освоенных регионах с большим объемом рубок можно значительно увеличить годичный прирост древесины за счет улучшения лесных культур, внесения удобрений, осушения заболоченных площадей, покрытых лесом, т.е. при хорошо налаженном интенсивном хозяйствовании и, главное, при создании постоянно действующих комплексных лесных пред-

приятый по заготовке и полной переработке древесины и полному воспроизводству лесов. Об этом в 1984 г. в нашей стране принято решение ЦК КПСС и Совета Министров, изложенное в постановлении "Об улучшении использования лесосырьевых ресурсов".

Проблема лесопользования имеет две стороны, две важнейшие функции: повышение значения леса как уникального источника сырья для удовлетворения все возрастающих потребностей различных отраслей экономики; забота о сохранении и возобновлении леса как одного из главных природообразующих факторов экологической системы нашей планеты. Должно быть сбалансированное соблюдение обеих важнейших функций леса.

Необходимо рассказать о первостепенной функции, которую выполняет лес и которая требует самого бережного отношения, постоянного восстановления лесов и их воспроизводства опережающими темпами. Об этой функции леса написано много и убедительно. Мы затронем лишь основные моменты.

Теперь уже стало привычным выражение "лес — зеленый океан планеты". Возможно, в силу этой обычности мы иногда перестаем обращать внимание на окружающее нас "зеленое золото", считаем его раз и навсегда данным, с которым можно обращаться как нам заблагорассудится, забывая, а иногда, может быть, и не представляя, каким исключительной ценности богатством одарила нас природа и как надо этот уникальный дар оберегать, бережно и рационально использовать.

Как без солнца, дающего жизнь всему живому на Земле, как без воздуха и воды, так и без леса нельзя представить себе жизни на нашей планете.

Роль леса в масштабе всей Земли огромна: сохранение запасов пресной воды, почво- и полезащитные функции, формирование и регулирование климата Земли. Лес (имея в виду Мировой лес) воздействует как и Мировой океан (сумма морей и океанов) в глобальном масштабе на формирование климата планеты различных регионов Земли, так как он играет ведущую роль в энерго- и массообмене в биосфере, в образовании органического вещества на Земле.

Лес сохраняет плодородный слой почвы, он — хра-

нитель и регулятор расхода воды. Увеличение массива лесов способствует накоплению запасов воды. Это обусловлено тем, что с почвы, лишенной леса, выпадающие осадки (дождь, снег) быстро стекают по рекам в море и не идут на поддержание запасов воды в почве, где их гораздо легче утилизировать. Лес способствует сохранению водного баланса рек. Сплошные вырубки леса без его последующего восстановления по бассейнам рек приводят к их обмелению и, наконец, исчезновению, а реки — основные источники пресной воды. Человечество в настоящее время потребляет 2600 км^3 пресной воды в год. Это около 6 процентов ее запасов. По прогнозу, к 2000 г. расход пресной воды достигнет 6000 км^3 , что равно стоку всех рек мира (Жилищное и коммунальное хозяйство, 1983, № 3).

При вырубке лесов или неправильном размещении лесных насаждений на различных частях водосборов (водосбор — часть территории, сток с которой идет в определенный водоем), особенно в условиях Среднерусской и Приволжской возвышенностей, образуются овраги, от роста которых постоянно возрастают потери земли. Ежегодный смыв почвы с гектара зяблевой вспашки составляет 2—3 т, а вынос почвогрунтов с каждого оврага достигает 50—60 т. В результате заиливаются малые реки, теряется их рыбохозяйственное и рекреационное (для отдыха людей, восстановления их сил, здоровья) значение.

Чем больше лесистость водосборов, тем больше задержка стока, тем меньше овражность и меньше потери овражной, а также и береговой земли (приовражные лесные полосы шириной 15 м способны поглотить слой стока только 8—10 мм, а фактически на склонах протяженностью 600—800 м слой стока достигает 30—40 мм).

При лесистости водосбора 80 процентов сток задерживается полностью, а при 40 процентах прирост грунтового стока водосборов малых рек составляет 45 мм, что равнозначно $350\text{—}400 \text{ м}^3$ постепенно поступающей в реку чистой воды с каждого гектара водосбора.

Благодаря лесу идут процессы водопоглощения, очищения воды от вредных примесей, регулирования стока, накопления его в почвогрунтах и систематичес-

кой отдачи через грунтовые воды в мелкие реки.

Вот почему овражные и балочные земли должны быть не менее чем на 40 % площади покрыты лесом, а коренные и русловые берега малых рек на 60 %.

Вот почему необходима постоянная совместная плановая работа по землепользованию и защитному лесоразведению, иначе говоря, должно быть оптимальное соотношение сельскохозяйственных и лесохозяйственных угодий.

В природе все взаимосвязано: стоит вырвать одно звено из неисчерпаемой связи всего существующего, это незамедлительно отразится такими последствиями, которые трудно даже предсказать. Уничтожение леса — это образование пустынь, эрозионный снос почвы, сокращение пахотных земель; это засухи и суховеи. Начавшееся хищническое истребление лесов в бассейне р. Амазонки уже сейчас начинает сказываться на водном балансе в ее устье.

Лес — это легкие нашей планеты. В процессе фотосинтеза лес поглощает двуокись углерода, одновременно выделяя кислород. Роль леса в сохранении кислородного баланса атмосферного воздуха огромна, тем более что в настоящее время происходит бурное потребление топлива различных видов на энергетические, технологические и тепловые цели, когда в атмосферу выбрасывается ежечасно огромная масса углекислого газа; колоссальное количество его выбрасывается и в период активной деятельности вулканов. 1 м³ древесины — это 500 кг поглощенной углекислоты. 1 га леса очищает 18 млн. м³ воздуха в год.

Лес представляет основные энергетические запасы, имеющиеся в биосфере: 90 % всей фитомассы суши сосредоточено в лесах. Леса аккумулируют огромное количество солнечной энергии, преобразуя ее в процессе фотосинтеза, поглощая углекислоту, углерод которой является строительным материалом древесной массы.

Лес — это заслон от шума и пыли, это заслон от суховеев и циклонов. Лес выполняет и гигиенические функции. Фитонциды, выделяемые древостоями, убивают болезнетворные бактерии. 1 га сосновых насаждений извлекает из воздуха 36 т пыли ежегодно, а буковых — 68 т. Для примера скажем, что протяжен-

ность проселочных дорог в США 3,2 млн. км. Ежегодно с них поднимается в воздух 275 млн. т пыли — по 86 тонн с километра, или по тонне с каждых 12 метров. И теперь представьте себе полное отсутствие лесных заслонов по дорогам!

Полезные и противозерозионные насаждения способствуют повышению урожаев, являются активными регуляторами экологического и биологического равновесия на окружающих территориях. По многолетним данным, они повышают урожай озимых на 15—20 %, яровых на 10—15, а многолетних трав на 40—50 %. Защитные насаждения являются местом обитания многих полезных птиц, уничтожающих вредителей на окрестных полях, что в свою очередь позволяет сокращать применение пестицидов.

Многие растения, произрастающие в лесу, содержат эфирные масла, смолы и многие другие вещества, обладающие лечебными свойствами. В настоящее время получают большое число различных лекарственных препаратов на основе почек, хвои, живицы деревьев хвойных пород, используемых для лечения простудных, кожных заболеваний, ревматизма, для лечения ран, ожогов и многое другое. И это все — лес!

Таким образом, лес необходимо рубить и использовать, но делать это разумно и бережно. Все дело в том, что расходовать леса необходимо в разумных пределах, не сокращая запасов, т.е. постоянно возобновлять его новыми посадками и культивированием на обезлесившихся площадях более ценных пород деревьев и поддерживать естественное лесовозобновление.

Приведем один показательный пример необходимости рационального использования и разумного отношения к лесу — национальному богатству нашей страны.

На территории Дальнего Востока произрастают кедрово-широколиственные леса. Они, помимо ценнейшей древесины (кедра, пихты, ясеня, ели), дают возможность получать пушнину, дичь, мясо копытных животных, орехи, ягоды, грибы, женьшень, элеутерококк и много других лекарственных растений. Выполняя одновременно водоохранную и климаторегулирующую роль, они способствуют сохранению жизни лососевым рекам.

Кедровые леса являются идеальным местом для размещения санаториев, больниц, туристических баз, поскольку воздух в кедровых лесах практически стерилен.

Лесозаготовители вырубают 70—80 м³ кедра, ясеня на одном гектаре при общем запасе древесины на нем 180—250 кубометров, вместе с тем ценность недревесных ресурсов гектара кедровников в 3—4 раза превышает стоимость единовременно вырубленной древесины. Как уже отмечалось, лес рубить необходимо, в том числе и кедровый, но при этом следует помнить, что кедр вырастить гораздо сложнее, чем дерево другой породы. Поэтому объемы рубок кедровых лесов должны быть всесторонне обоснованы. Этот пример достаточно убедительно показывает необходимость постоянно принимать разумное решение: какой лес рубить, где, когда, для каких целей и в каких объемах это делать.

Каждый видит лес по-своему: художник, писатель — красоту леса, лесных пейзажей, чтобы запечатлеть их на полотне, в книге, приобщить людей к этой красоте, привить им любовь к русской природе, сделать их чище, духовно богаче; ботаник — видовое многообразие растений, их родственные связи и взаимоотношения со средой обитания; строитель — отличный строительный материал, из которого можно сделать все для быта людей: от жилища до рояля, стула и парты; а технолог переработки древесины — штабеля досок, листы фанеры и картона, рулоны бумаги, вагоны древесного угля, бутылки пищевой уксусной кислоты.

Люди, занимающиеся лесом, должны помнить о гармоничной согласованности всех его частей, всех его функций: рубить лес и беречь его.

Учитывая, что лес является одним из главных условий устойчивости биосферы и богатейшим источником сырья, всем нам — художнику и технологу, ученику и учителю, ботанику и строителю — каждому человеку необходимо беречь лес и выращивать древесную и кустарниковую растительность.

ЧТО ТАКОЕ ДРЕВЕСИНА

Поскольку нам придется много говорить о древесине и о продуктах, которые можно из нее получить, кратко познакомимся с ее строением и составом. Вообще есть большая отрасль науки — химия древесины, изучающая химический состав, строение, свойства ее компонентов, химизм их образования, изменения древесины и ее компонентов при химических и физико-химических воздействиях и др.

Мы коснемся самых общих понятий.

В природе существует много видов различных деревьев: можно считать, что в настоящее время на земном шаре существует около 500 видов деревьев хвойных пород и 30 000 видов лиственных, при этом доказано, что хвойные породы дерева появились на земле 200—300 миллионов лет, а лиственные — около 100 миллионов лет назад.

Древесина любой породы дерева, стебли травянистых растений — это ткань, состоящая из клеток с одревесневшими оболочками. Она образуется посредством деления клеток, располагающихся в зоне камбия (слой живых клеток вокруг заболони), обеспечивая рост дерева в толщину и на концах стебля и корня, осуществляя рост в высоту. Химический состав и свойства древесины в основном и определяют составом и строением отмерших и лишенных протоплазмы и ядра клеток, составляющих 90—95 % древесины.

Возраст дерева любой высоты можно определить по годичным кольцам на поперечном срезе дерева.

Живые клетки дерева обеспечиваются водой и необходимыми неорганическими веществами с помощью корней, которые всасывают их корневыми волосками из почвы.

В жаркую и сухую погоду береза, у которой насчитывается 200 тыс. листочков, ежедневно испаряет до 40 л воды. Таким образом, корни должны постоянно (кроме зимнего периода) всасывать воду. Углекислый газ — содержащий углерод, необходимый для синтеза органических соединений, поглощается деревом через устьица игл или листьев. При фотосинтезе в хлорофилловых зернах зелени образуется

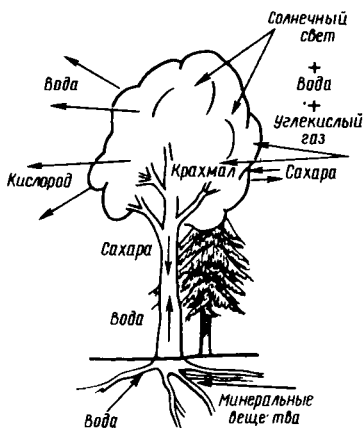
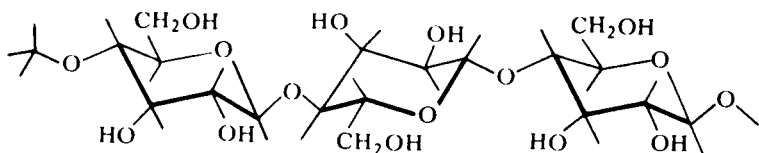


Рис. 1. Схема обмена: лес — окружающая среда

глюкоза, являющаяся основным строительным и энергетическим материалом дерева, а из углекислоты, питательных веществ и воды, поступающих из почвы, — крахмал, при этом выделяется кислород. Образовавшиеся питательные вещества поступают ко всем живым клеткам древесины (камбия, стебля, корня) для поддержания их жизнедеятельности. В клетках в результате сложного биохимического процесса глюкоза превращается в целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин, а к осени питательные вещества запасаются деревом в паренхимных клетках в виде крахмала или жиров, которые весной используются для образования листьев и побегов.

Древесина лиственных пород построена более сложно, чем хвойных (по виду клеток, волокон и их роли в дереве). Основную массу древесины хвойных, например сосны, составляют трахеиды, занимающие почти 95 % ее общего объема; в меньшем количестве по объему содержатся паренхимные клетки, образующие смоляные ходы, а у некоторых хвойных — сердцевинные лучи. Смоляные ходы представляют собой заполненный смолой межклеточный канал; смола и другие вещества синтезируются в выделительных паренхимных клетках. В состав же древесины лиственных пород входят сосуды, трахеиды, волокна либрифома, который является главной составной частью ткани лиственных пород, и паренхимные клетки.

Химический состав древесины очень сложен: основную массу ее составляет целлюлоза (полисахарид регулярного строения $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, имеющий молекулярную массу более 1,5 млн.) 40–50 %, гемицеллюлозы (нецеллюлозные полисахариды клеточных стенок, подразделяемые на гексозаны и пентозаны)



Фрагмент макромолекулы целлюлозы

17–30 %, лигнин (комплекс ароматических полимеров, построенных из фенилпропановых звеньев — аморфное полимерное вещество, определяющее в основном прочность древесины) 20–30 %, различные экстрактивные вещества 5–8 %. Состав всех этих основных частей древесины в зависимости от породы дерева различен. Так, лиственная древесина по сравнению с хвойной содержит меньше лигнина, гексозанов (в 3–4 раза), больше в 2–2,5 раза пентозанов, почти не содержит смоляных кислот и т.п.

Растущее дерево можно подразделить на три части: крону — совокупность ветвей и листьев (хвои); ствол и корни. В зависимости от породы дерева ствол составляет 65–90 %, ветви 5–20 %, корни 5–15 %. Из общей надземной массы стволовая часть дерева составляет около 70 %. Крона в зависимости от породы и возраста составляет от 8 до 40 % надземной части дерева и содержит до 20 % коры и до 45 % древесной зелени. При использовании дерева целесообразнее другое деление: ствол (освобожденная от коры ткань ствола), пневая часть дерева с корнями; крупные скелетные ветви; кора; древесная зелень (хвоя, листья и неодревесневшие побеги с ограниченной примесью коры и древесины). Такое деление удобно и для рассмотрения направлений использования древесных отходов.

Кора (около 10–15 % от общей массы дерева) и древесная зелень (обычно у хвойных около 15 %

от массы стволовой древесины) значительно отличаются по составу от остальных частей дерева и друг от друга.

КАК СЕГОДНЯ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ЗАГОТОВЛЯЕМАЯ ДРЕВЕСИНА

В СССР 3/4 лесов по запасу древесины расположены в Сибири и на Дальнем Востоке, при этом половина всей покрытой лесом площади этих регионов занята лиственными, в лесах же европейской части 1/3 занята мягколиственными породами. Общий средний годовой прирост древесины в нашей стране оценивается почти в 900 млн. м³, а заготавливается всеми видами рубок около 400 млн. м³, или менее 50 % прироста.

А если оценить использование общих запасов древесины, то цифры выглядят следующим образом: средний запас леса по СССР около 140 м³ на 1 га покрытой лесом площади, а отпуск леса составляет в среднем около 0,6 м³ на 1 га. При росте общего запаса древесины по стране по отдельным регионам картина различная. В ряде районов, особенно в европейской части, за счет переруба расчетной лесосеки наблюдается снижение абсолютного запаса древесины, получаемого от ее прироста.

Выполним небольшой расчет. Примем объем заготовки и вывозки древесины 400 млн. м³. При этом на лесосеках в виде вершин, ветвей, сучьев, пней, корней, низкосортной древесины остается около 160 млн. м³ (почти 40 %). При лесопилении и деревообработке отходы в виде кусковых отходов, опилок, коры, стружки и т.п. составляют почти 120 млн. м³ (30 % от вывезенной древесины). Цифра 30 % в ежегодных расчетах требует уточнения: она зависит от объема круглого леса, направляемого на лесопиление и на деревообработку. Принято, что отходы при лесопилении в виде горбыля, рейки, торцовых обрезков составляют 24,5 %, опилок 11 и коры 10 %, а при деревообработке, в частности при переработке досок на детали, получается 15—20 % обрезков, 8—12 % стружки, 6—8 % опилок; в производстве мебели 15,6 %, катушек 95 и фанеры 50 %. Таким образом,

общая масса отходов, принимая объем отходов 30 % при лесопилении и деревообработке, от общего объема заготавливаемой древесины составляет 280 млн. м³, или почти 70 %! Сколько же сегодня мы используем из этой огромной массы отходов? Приблизительно 45—50 млн. м³, в том числе отходов лесозаготовок около 6—10 млн. м³ в виде технологической щепы — для целлюлозно-бумажной промышленности, для производства древесных плит, на гидролизное производство, в качестве топлива, также древесной зелени для получения хвойно-витаминной муки; около 37—40 млн. для использования в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП), для получения древесностружечных (ДСП) и древесноволокнистых плит (ДВП) и на топливо (отходы лесопиления и деревообработки).

Из всей массы древесных отходов доля использования каждого их вида в 1982—1983 гг. оценивается ориентировочно следующими цифрами: вершины, ветви и сучья 15 %, пневая и корневая часть древесины около 3 %, древесная зелень около 1 %, кора приблизительно 2 %.

За рубежом, например в США и Канаде, доля щепы из отходов лесопиления в общем объеме потребления древесного сырья в ЦБП составляет 37 %. У нас в стране эта цифра значительно меньше. Между тем потребность в технологической щепе к 1990 году составит на производство целлюлозы, древесностружечных и древесноволокнистых плит, на гидролизное производство около 90—95 млн. м³.

Вообще же в настоящий период с пользой расходуется только $[400 - 120 + (45 \div 50)] / 560 \approx 0,6$ процента от массы вырубленных деревьев или же около 0,3 % от годовичного прироста.

Между тем использование каждого миллиона кубометров лесосечных отходов и отходов лесопиления и деревообработки сберегает более 6 тыс. га леса и экономит не менее 12 миллионов рублей.

Уровень развития науки и техники, современных знаний в принципе позволяет уже сегодня использовать все отходы: лесосечные (пневую и корневую древесины, древесную зелень); отходы лесопиления (опилки, горбыль, рейки) и деревообрабатывающих

производств, кору, лигнин и побочные продукты целлюлозно-бумажного, гидролизного и других лесохимических производств.

В соответствии с постановлением Совета Министров СССР "О дополнительных мерах по повышению эффективности использования древесины и ее отходов в народном хозяйстве" (1984 г.) к 1990 г. должно значительно возрасти производство древесностружечных и древесноволокнистых плит, фанеры клееной, картона, выпуск из древесных отходов и коры топливных и технологических брикетов. В 1,5 раза по сравнению с 1983 г. к 1990 г. должна увеличиться выработка технологической щепы из древесных отходов для целлюлозно-бумажной промышленности, гидролизных производств и производства древесных плит; должно возрасти производство кормовых дрожжей, фурфурола, углеводных кормовых добавок и других биохимических препаратов. Все это позволит соответственно увеличить объем производства необходимых народному хозяйству продуктов без увеличения объемов заготовки древесины.

В качестве основных направлений использования вершин, ветвей, сучьев рекомендовано измельчение их в щепу и применение в производство ДСП, ДВП, в гидролизном производстве, в качестве добавки к сырью для целлюлозно-бумажной промышленности и в качестве топлива; пневой древесины (спелого пневого осмола) — в канифольно-экстракционном производстве, а основная масса ее может быть использована в производстве целлюлозно-бумажной продукции, древесной массы, древесноволокнистых и древесностружечных плит, в гидролизном производстве и как топливо; опилок — на производство целлюлозы и, в основном, в гидролизно-дрожжевом производстве, в производстве древесноволокнистых и древесностружечных плит и как топливо (из 15 млн. м³ опилок, образующихся ежегодно в стране при переработке древесины, используется в гидролизном производстве 2,5 млн. м³).

Использование коры и древесной зелени вызывает большой интерес и требует специального рассмотрения, и об использовании их будет сказано ниже.

Конечно же, из различных направлений использования отходов лесозаготовок и деревообработки главная роль принадлежит химической переработке. Именно химическая, химико-механическая переработка может обеспечить 100 %-ное использование всех составных частей дерева и кустарниковых растений.

По заготовке и вывозке древесины СССР занимает первое место в мире, но вместе с тем имеет весьма невыгодную структуру потребления древесины. В среднем во всем мире на химическую переработку древесины расходуется 2—3 % объема заготовленной (вывезенной) древесины. В СССР доля перерабатываемой древесины наиболее выгодным химическим методом составляет 18 % — в несколько раз больше среднемирового уровня. Однако в Канаде, Финляндии и Швеции эта доля в 2—3 раза выше. Это связано в первую очередь с ориентацией этих стран на экспорт продукции. В Финляндии около 50 % заготавливаемой древесины расходуется на получение крафт-целлюлозы, сульфатной целлюлозы и древесной массы, а в Швеции 1000 м³ вывезенной древесины перерабатывается по сравнению с СССР в целлюлозу в 8,5 раз больше, бумагу и картон в 4,6 раза, древесноволокнистые плиты в 4,5 раза, зато в фанеру в 3 раза меньше.

Задача огромной важности — дальнейшее развитие в СССР химических и химико-механических методов переработки древесного сырья.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

В широком понятии лесохимия охватывает различные производства, включающие химические и химико-механические способы переработки древесины, а именно: производство целлюлозы, бумаги, картона, гидролизное, производство модифицированной и пластифицированной древесины (древесные пластики), производство плит древесноволокнистых и древесностружечных, дрожжевое, дубильно-экстрактовое, канифольно-скипидарное, пиролизное, переработки древесной зелени. Правда, в технической литературе и по отраслевому производственному принципу (так же, как и по перечню специальностей учебных заве-

дений и специалистов высшей квалификации) под термином лесохимия понимаются пиролизное, канифольно-терпентинное, канифольно-экстракционное, переделочные производства, переработка побочных продуктов сульфатцеллюлозного производства, переработка древесной зелени химическими методами. Такие же производства: целлюлозно-бумажное, гидролизное, производства древесностружечных и древесноволокнистых плит и т.п. — давно уже превратились в самостоятельные отрасли промышленности, хотя все они связаны в одно целое древесным сырьем при значительно различающейся технике и технологии производств.

Дать характеристику всем производствам и перечислить хотя бы основную массу продуктов, которые можно получать из древесины, в небольшой книге невозможно. Поэтому, чтобы дать читателю более четкое представление, мы рассмотрим кратко технологию отдельных производств, получаемые продукты, одновременно отметив, какие вещества можно еще получить при полной переработке сырья по данной технологии; узнаем также, какие продукты, различные химические вещества можно получить из отдельных составных частей древесины, например из древесной зелени, лигнина и т.п. Ниже несколько подробнее осветим так называемые лесохимические производства, выделенные в самостоятельную подотрасль, исторически сложившуюся по мере возникновения и развития способов химической переработки древесины.

Модифицированные виды древесины и древесные пластики. Условно отнесем в этот раздел древесное сырье, в той или иной степени подвергнутое химическому воздействию или обработке: консервированную древесину, модифицированную прессованную древесину, древесные и древесностлоистые пластики, древесностружечные и древесноволокнистые плиты.

Применение их самое разнообразное. При пропитке древесины препаратами сульфата меди, бихромата натрия, кремнефтористого или фтористого натрия и др. она приобретает биозащитные свойства.

Если древесину обработать борной кислотой, кальцинированной содой либо диаммонийфосфатом и мочевиной, она становится огнестойкой.

Древесина приобретает огне- и биозащитные свойства при обработке ее огнезащитными препаратами с применением фтористого натрия, борной кислоты, кальцинированной соды либо пентахлорфенолята натрия с борной кислотой и кальцинированной содой и др. Становится ясным каждому, что такая консервация древесины позволяет намного увеличить срок службы сооружений, изделий, изготовленных из нее, и в итоге существенно экономить деловую древесину.

При термохимической и радиационно-химической модификациях, представляющих собой пропитку древесины мономерами или олигомерами (в качестве последних используют фурановые смолы, стирол, метилметакрилат и др.) с последующим их отверждением, получают древесину, наполненную полимерами. Такая древесина обладает улучшенными механическими и эксплуатационными свойствами и лучшей формостабильностью. Модифицированная аммиаком прессованная древесина, так называемый лигнамон, отлично поглощает абразивные частицы, образующиеся при трении с металлическими деталями, хорошо гасит вибрации. Деревянные детали, изготовленные из обработанных парами аммиака и прессованных заготовок из березы, тополя, осины, прочны и устойчивы к действию кислот, щелочей. Различные детали, прокладки, шестерни из такой модифицированной древесины имеют такие же эксплуатационные свойства, как и металлические.

Древесные пластики — это пластифицированная цельная древесина, полученная путем горячего прессования увлажненных или высушенных брусков (иногда бруски при прессовании склеивают в плиты). Их выпускают в виде досок, плит, брусков размерами от 4х15 до 100х250 см и толщиной до 15 см, втулок и цилиндров длиной до 15 см и диаметром до 40 см. Прочность такой древесины значительно возрастает. К древесным пластикам относятся и изделия из древесной пресс-крошки. Это изделия из измельченной в соломку или дробленку древесной мелочи (крошки), пропитанной фенолоформальдегидной смолой, затем высушенной и сформованной в соответствующих пресс-формах (прессование), нагретых до 150—160°C, под давлением 40—80 МПа.

Древесные пластики применяются для изготовления высокопрочных деталей, используемых в машиностроении (шестерней, втулок и вкладышей подшипников, челноков и других изделий, работающих в условиях значительных механических нагрузок и трения).

Древеснослоистые пластики изготовляют из бакелизированного березового шпона толщиной 0,4—0,8 мм (шпон, пропитанный в ваннах и в автоклавах спиртовым раствором лака СБС-1 или другими видами связующих) и мочевиномеламиновой пленки (полимерной пленкой, подготовленной пропиткой специального сорта бумаги мочевиномеламиновой смолой) путем горячего прессования пакетов, собранных перед прессованием из продольного и поперечного шпона (поочередно) с прокладкой между его листами полосок мочевиномеламиновой пленки. Пакеты прессуются на этажных прессах при ступенчатом нагревании сначала до 90° и затем до 140—145°С, при давлении до 15 МПа. Пластики выпускаются в виде листов, плит толщиной до 60 мм или восьмигранных заготовок.

По своим эксплуатационным свойствам пластики приближаются к легированным сталям. Они используются в машиностроении, электротехнике, судостроении, в авиационной, текстильной промышленности, заменяя черные и цветные металлы, фибру, текстолит и др. В качестве антифрикционного материала 1 т древеснослоистого пластика заменяет 3 т бронзы с учетом ее вторичного использования. Замена 1 т текстолита 1 т древеснослоистого пластика позволяет сбересть 600 м тяжелой ткани типа бязи или 7000 м тонких тканей — сатина, шифона с одновременной экономией 250 кг фенола. Из таких пластиков (с имитацией наружной поверхности под красное дерево путем нанесения бакелитовой пленки и текстурной бумаги) изготовляют сиденья и спинки к стульям и для декоративной отделки зданий общественного пользования — кинотеатров, домов культуры, дворцов спорта. Из них также изготовляют подступени для эскалаторов метрополитенов и др.

Из измельченных отходов древесины (стружки, опилки), смешанных с карбамидоформальдегидной смолой и прошедших обработку в пресс-формах,

можно получать отличные тарные и мебельные ящики, табуретки, ножки для столов, различные облицовочные и строительные панели. На 1 миллион тарных прессованных ящиков расходуется 14 000 пл. м³ древесины и 1500 т карбамидоформальдегидной смолы, тогда как для такого же количества ящиков, изготовленных из цельной древесины, надо 60 000 м³ круглого леса.

Вообще следует заметить, что вопрос тары имеет большое значение в масштабах нашей страны. Обеспечение народного хозяйства тарой — это сокращение огромных потерь различных видов продукции, свежих плодов и овощей, пищевой соли, минеральных удобрений, цемента, древесного угля и многой другой. В пересчете на условный круглый лес общий расход тароматериалов составляет свыше 75 млн. м³.

В настоящее время на производство деревянной тары расходуется до 11 % всей вывозимой из леса древесины, а удельный вес деревянной тары в стоимости всей транспортной тары, изготавливаемой из различных материалов, составляет 46 %. Необходимо значительное расширение производства тарного картона, древесноволокнистых плит, полимеров с поставкой потребителям готовых комплектов тарных деталей для сборки их на месте. Тонна картонной тары заменяет 15 м³ деловой древесины. 1 т полимерных материалов равнозначна 16,3 м³ деловой древесины.

Древесноволокнистые плиты. Их изготовление заключается в гидротермической обработке (пропарке) и размоле древесных отходов, щепы в 1—2 ступени до волокон с последующим формованием ковра плиты, сушкой и прессованием (давление 35—55 МПа, температура 150—170°C). В качестве сырья используются лесосечные отходы, отходы деревообработки, технологическая щепа. Для производства древесноволокнистых плит можно использовать до 40 % биомассы кроны дерева.

Для изготовления древесноволокнистых плит применяют мокрый и сухой способы производства. При мокром способе волокнистая масса проклеивается и в виде суспензии волокна в воде подается на сетку отливной машины, где формуется волокнистый ковер и высушивается в роликовой сушильной камере (пористые, мягкие плиты) или, после отжима воды,

прессуется между нагретыми плитами пресса, а затем "закаливается" (выдерживается несколько часов в закалочных камерах при 150—170°C; при этом получают полутвердые, твердые и сверхтвердые плиты). При сухом способе производства на сетку машины поток воздуха подается предварительно высушенное волокно.

В последнее время развивается метод химической модификации древесноволокнистых плит с использованием поливинилового спирта, диоксибензола, таллового пека и др. Из 1000 м³ щепы получается 100 000 м² древесноволокнистых плит, что равносильно замене 1300 м³ пиломатериалов.

Древесноволокнистые плиты нашли широкое применение в сборном домостроении в качестве утеплителя (изоляционные мягкие плиты) и отделочного материала (твердые и сверхтвердые плиты) для внутренних стен и потолков вместо мокрой или гипсовой штукатурки, снижая стоимость отделки в 2—2,5 раза. Одна пористая (изоляционная) плита толщиной 12,5 мм по тепловым свойствам равноценна сухой доске толщиной 40 мм или кирпичной стенке толщиной в один кирпич. Стоимость изоляционных плит, применяемых в качестве утеплителя, почти в 3 раза ниже стоимости древесины, используемой для этих же целей. ДВП нашли применение и в производстве мебели.

Древесностружечные плиты. Сырьем для их изготовления являются отходы деревообработки, в основном стружка, частично опилки, мелкие куски и щепы. Древесностружечные плиты получают смешением высушенных стружек с мочевино- или фенолоформальдегидными смолами с последующим формованием ковра плиты на специальных формовочных машинах и прессованием на прессах при температуре 100—140°C и давлении 0,2—3 МПа. Древесностружечные плиты могут быть облицованы шпоном, бумагой, полимерными пленками. Они заменяют полноценную древесину и используются для изготовления внутренних перегородок, полов, дверей, подоконников и других строительных деталей, а также широко применяются для изготовления мебели.

Из 1000 м³ щепы (стружек) получают 600 м³

древесностружечных плит, что равноценно замене 1440 м³ пиломатериалов.

ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Целлюлозно-бумажная промышленность занимает главное место среди производств, осуществляющих химическими и химико-механическими методами переработку древесного сырья.

В 1982 г. во всем мире было произведено 125 млн. т волокнистых полуфабрикатов, в том числе сульфатной целлюлозы около 60, сульфитной 8, целлюлозы для химической переработки 3,5, полуцеллюлозы 6, древесной массы, включая химико-механическую и химико-термомеханическую массу, 20 %. В США в 1982 г. произведено 44,8 млн. тонн волокнистых материалов, в том числе сульфатной целлюлозы 34,4 млн. тонн. Сырьем для целлюлозно-бумажного производства служит в основном древесина. Наряду с хвойной (в основном балансовой древесиной — сосной, елью, пихтой, лиственницей и др.) используется древесина лиственных пород (береза, осина и др.), отходы лесозаготовок и деревообработки в виде технологической щепы. Использование лиственной древесины на производство целлюлозных материалов в США составляет 26—28 %, в Канаде 10, в Скандинавских странах 15, в Японии 50 % от общего расхода древесного сырья. В СССР используется на эти цели около 17 % лиственной древесины от всей массы древесины, используемой в целлюлозно-бумажном производстве.

Целлюлозно-бумажное производство выпускает целлюлозу, различные виды бумаги, картона и изделий из них. Для производства бумаги и картона в качестве полупродукта используют целлюлозу и древесную массу (древесную массу получают механическим истиранием древесины в специальном оборудовании). Вместе с тем успешно развивается производство таких полуфабрикатов, как полуцеллюлоза и химическая древесная масса, т.е. полуфабрикатов, содержащих половину и более исходного лигнина и требующих механического размола для превращения в волокнистую массу. Это позволяет значительно увеличить

выход полуфабрикатов и сократить удельный расход древесины (напомним, что массовая доля целлюлозы в древесине 40—50 %, лигнина 20—30; гемицеллюлоз 20—30 %). В производстве бумаги и картона резко возрастает использование макулатуры, 1 т которой экономит около 3 м³ древесины. Расход же электроэнергии на переработку сопоставимой массы макулатуры в бумагу и картон почти в 3 раза меньше, чем на производство 1 т древесной массы, или в 2 раза меньше, чем на 1 т целлюлозной массы. В качестве сырья используется также солома, тростник и другие растительные материалы. В производстве, особенно при получении беленой сульфатной целлюлозы, могут быть использованы и опилки.

Производство целлюлозы основано на действии реагентов под давлением при повышенной температуре, растворяющих и разрушающих содержащиеся в древесине нецеллюлозные компоненты — лигнин, гемицеллюлозы и др. Чем полнее будут удалены из древесины нецеллюлозные компоненты, тем более облагороженной получается целлюлоза. Различают жесткую целлюлозу, содержащую 3—8 % лигнина, среднежесткую (1,5—3 %) и мягкую (менее 1,5 % лигнина). Для производства высших сортов писчей и печатной бумаги используют среднежесткую и мягкую целлюлозу, которую отбеливают химическими реагентами: двуокисью хлора, хлором, перекисью водорода, гипохлоритом натрия или кальция.

Особо очищенную (высокооблагороженную) целлюлозу, содержащую 93—97 % альфа-целлюлозы (это целлюлоза, которая не растворяется в 17,5 %-ном водном растворе едкого натрия), используют для специальной химической переработки — для производства химических волокон (вискозного шелка, высокопрочного вискозного кордного волокна для производства автомобильных шин).

Существующие методы получения целлюлозы делятся на сульфитный, щелочной и комбинированный. Сульфитный — обработка измельченной в щепу древесины водным раствором кислой сернистокислой соли кальция, магния, натрия или аммония, содержащим свободную двуокись серы. Этот метод используется в основном для варки малосмолистых хвойных

пород — ели, пихты. При щелочном методе по виду применяемой щелочи различают два способа: натронный метод варки с раствором едкого натрия и сульфатный — с раствором едкого натрия в смеси с сернистым натрием. При этом может перерабатываться любая древесина — хвойная, лиственная; поэтому сульфатный метод варки целлюлозы и в дальнейшем будет иметь преимущественное развитие. Недостаток этих способов — большой объем сильнозагрязненных сточных вод и газовых выбросов, по созданию способов очистки и обезвреживанию которых за последнее время выполнено и осуществлено много работ.

К комбинированному методу относится моносульфатный — с применением нейтрального сульфита в сочетании со щелочами или нейтральными солями. В последние годы усиленно развиваются новые окислительные способы получения целлюлозы: кислородно-щелочной, антрахиноновый и др. Будущее, по всей вероятности, за кислородно-щелочным способом варки целлюлозы.

Целлюлоза расходуется прежде всего на производство самых различных сортов бумаги: газетной, писчей, упаковочной, фильтровальной, электроизоляционной, жиронепроницаемой, санитарно-гигиенической и многих других.

Наиболее прочная бумага получается из хвойной древесины, а лиственная используется в основном для получения нейтральной полуцеллюлозы для химической переработки, а также как добавка к массе из хвойной древесины, поскольку она улучшает образование бумаги-основы, ее гладкость, прозрачность. Газетную бумагу вырабатывают из прочной целлюлозы, смешивая ее с древесной массой, получаемой механическим путем. При этом в композицию волокна газетной бумаги входит 25—30 % небеленой сульфитной целлюлозы и 70—75 % древесной массы. Целлюлозу в смеси с беленой древесной массой применяют для получения печатных видов бумаги. Древесная масса применяется также для получения упаковочной бумаги, обоев и бумаги для санитарно-бытовых нужд. Вообще же с целью удешевления бумаги при производстве многих видов бумаги часть целлюлозы заменяют древесной массой. В настоящее время в мире

производится бумаги всех видов и картона около 170 млн. т, в том числе газетной свыше 26 млн. т.

Целлюлоза может вступать в различные химические реакции — замещения, окисления, разложения, восстановления — и потому значительная доля ее подвергается дальнейшей химической переработке. Из целлюлозы получают многие производные, основными из которых являются сложные эфиры (нитрат и ацетат целлюлозы), простые эфиры (метил-, этил-, карбоксиметилцеллюлоза), ксантогенат целлюлозы. Они служат основой получения разнообразных материалов: пластмасс, пленок, искусственной кожи, лаков, кинопленки, искусственных волокон и др.

Особенно полно физико-химические свойства целлюлозы — природного полимера — используют при получении ацетатных и вискозных волокон — основной массы ныне выпускаемых искусственных волокон. Из кубометра древесины получают 200 кг целлюлозы, а из нее 160 кг вискозного волокна, из которого можно изготовить 1500 м штапельных тканей или 4000 пар шелковых чулок.

Прививая к звену молекул целлюлозы различные синтетические полимерные цепи, можно получать волокна с повышенной гидрофильностью (например, с мономерами метакриловой кислоты), негорючие волокна (с мономерами, содержащими фосфор) и др. Целлюлоза (нитроцеллюлоза) идет на изготовление пироксилина (производство бездымного пороха), коллоксилина, который в свою очередь применяется для получения целлулоида, лаков, динамита. Многие производные целлюлозы являются полуфабрикатом для получения этрола. Этот материал широко используется для изготовления различных изделий: штурвалов, приборных щитков, ручек в автомобиле-, самолетостроении, авторучек, оправ для очков, галантерейных изделий и защитных экранов и смотровых стекол (из прозрачного этрола).

Ацетофталат целлюлозы используется, например, в качестве покрытия некоторых таблетированных и гранулированных лекарственных препаратов. На основе целлюлозы в настоящее время созданы биологически активные соединения и комплексы, обладающие противовоспалительным и противоожоговым свойствами.

ми, антимикробные ткани, биокатализаторы, ионообменные материалы, высокоэффективные при поглощении аммиака из газовоздушных смесей. На основе карбоксиметилцеллюлозы создан рассасывающийся материал, стимулирующий заживление ожоговых ран, трофических язв и соединительной ткани, а также шовный рассасывающийся хирургический материал с косметическим эффектом заживления ушитых ран.

Для повышения коэффициента использования вычислительной техники, станков с числовым программным управлением, для механизации проектно-конструкторских работ создано и вырабатывается большое число новых видов целлюлозных композиционных материалов и синтетических бумаг. Уже этого перечня достаточно, чтобы убедиться в огромных возможностях химии целлюлозных материалов.

При сульфитной варке на каждую тонну получаемой целлюлозы (при расходе 2 т древесины, или около 5 м³) в отработанных варочных щелоках содержится 600—650 кг солей лигносульфоновых кислот, образующихся в результате взаимодействия лигнина с варочной кислотой, 200—220 кг моносахаридов, около 60 кг полисахаридов, 100 кг уксусной кислоты, альдоновые кислоты, экстрактивные вещества и другие соединения.

Выше уже отмечалось, что в состав древесины входят гемицеллюлозы, состоящие из звеньев различных моносахаридов. Гемицеллюлозы под действием кислой среды при сульфитной варке в основном гидролизуются до моносахаридов. Полный гидролиз всех полисахаридов: целлюлозы и гемицеллюлоз — осуществляется только при действии сильных кислот. При гидролизе пентозанов образуются пентозы ксилоза, арабиноза, а при гидролизе гексозанов — гексозы (глюкоза, галактоза, манноза). Таким образом, на 1 т целлюлозы образуется еще тонна разнообразных ценных веществ.

Из моносахаридов щелока сульфитной варки получают: из гексоз — этиловый спирт методом анаэробной ферментации, из пентоз совместно с гексозами — кормовые дрожжи. А уксусную кислоту можно извлечь из сульфитных щелоков методом экстракции (так извлекают ее, например, в Финляндии).

Для производства этилового спирта обычно используют щелок только от варки хвойной древесины, поскольку в составе моносахаридов преобладают гексозы. После соответствующей подготовки щелока (нагревания с серной кислотой для превращения промежуточных продуктов гидролиза полисахаридов в моносахариды, нейтрализации, введения питательных солей для дрожжей) в него вводят спиртообразующие дрожжи для сбраживания. Жидкость, остающаяся после отделения дрожжевой суспензии от сбродившей массы щелока (сусла), называется сульфитно-спиртовой бражкой. Из нее в специальных колоннах выделяют этиловый спирт, а также в небольших объемах при этом можно получить метиловый спирт, фурфурол, эфиры. В процессе брожения образуется двуокись углерода, которую собирают, очищают и превращают в жидкую угольную кислоту, а затем и в твердую угольную кислоту — сухой лед. Обесспиртованная жидкость, так называемая сульфитно-спиртовая барда, содержащая все пентозные сахара, используется далее для выращивания белковых кормовых дрожжей или для получения технических лигносульфонатов. Дрожжи можно выращивать непосредственно на сусле, исключая стадию получения этилового спирта; при этом на дрожжи расходуются и пентозные и гексозные сахара.

Выход этилового спирта в среднем составляет около 90 л, жидкой угольной кислоты около 40 кг, дрожжей 100—110 кг, а при переработке сульфитно-спиртовой барды получают 30—40 кг дрожжей на 1 т целлюлозы.

Проблема использования лигнина сульфитной варки древесины (лигносульфонатов) до сих пор полностью не решена. Около половины образующихся при сульфитной варке лигносульфонатов анионо-активных полиэлектролитов сегодня используется как связующее в литейном производстве, в производстве огнеупоров, для приготовления буровых растворов при бурении газовых и нефтяных скважин, в качестве диспергирующих и эмульгирующих веществ при производстве цемента. Лигносульфонаты можно использовать в качестве клея при склейке фанеры, как связующее при брикетировании углей, при получении

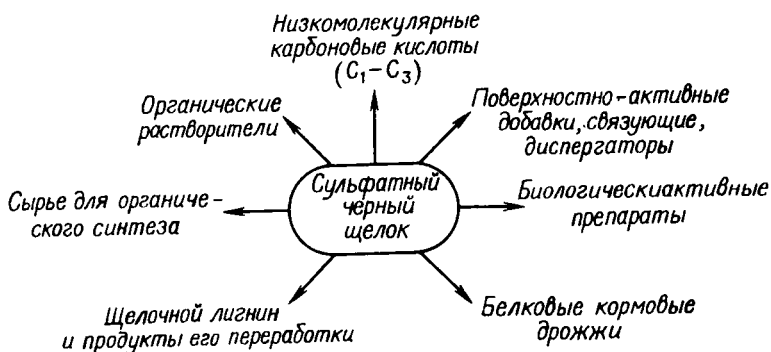
комбикормов для животных. Модифицированные лигносульфонаты типа алкиларилсульфонатов могут использоваться для изготовления пластичных и наливных самотвердеющих стержневых и формовочных смесей в литейном производстве, для обеспыливания автомобильных дорог без твердого покрытия. Создана технология получения олигоэфиров лигносульфонатов и полиуретановых композиционных материалов для мебельной, строительной промышленности. Окислением в щелочной среде отработанного щелока или лигносульфонатов можно получать ванилин. У нас в стране на одном из целлюлозно-бумажных комбинатов организовано его производство. Необходимо дальнейшее развитие исследований по поиску новых направлений использования сульфитных щелоков и выделения из них ценных веществ.

При сульфатной варке на 1 т получаемой целлюлозы приходится 7—12 м³ сульфатного (черного) щелока, в котором 12—18 % растворенных веществ (из них 2/3 — органические соединения и 1/3 — минеральная часть, в составе которой углекислый натрий Na_2CO_3 , сульфат натрия Na_2SO_4 , сернистый натрий Na_2S , едкий натрий NaOH).

Выше отмечалось, что в 1982 году во всем мире было произведено около 75 млн. т сульфатной целлюлозы. Если принять, что на 1 т целлюлозы приходится 7 м³ щелока, содержащего 1 т органических веществ, среди которых 50 % падает на долю лигнина, 30 % на оксикислоты и лактоны, 8—10 % на летучие кислоты (в небольшом количестве содержатся фенолы, углеводы, нейтральные вещества, смоляные и высшие жирные кислоты и др.), то масса ценнейших веществ, которые можно получить из всей массы щелоков, огромна — около 40—45 млн. т, в том числе около 2—3 млн. т уксусной кислоты, 3,5 млн. т метанола, 2 млн. т фенола и около 7,5 млн. т бензола. Их стоимость составила бы, не считая стоимости других продуктов, 25 % стоимости целлюлозы.

В настоящее время используется пока сульфатное мыло (всплывной слой щелоков — натриевые соли смоляных и жирных кислот с частью нейтральных веществ) и лишь частично, в незначительных объемах лигнин.

На упрощенной схеме приведен краткий перечень групп веществ, которые можно получить из сульфатного (черного) щелока.



Органическая часть сульфатного (черного) щелока содержит три основные группы веществ: лигнин, эфирорастворимые и водорастворимые вещества. Лигнин представлен тремя видами: основной фракцией, осаждаемой кислотами, мелкодисперсным и водорастворимым лигнином. Основная масса осаждаемого лигнина, который составляет 30—50 % от массы органических веществ черного щелока, находится в нем в виде полимеров, а остальной лигнин — в виде низкомолекулярных ароматических соединений: гваякола, ацетогваякола и др.

В эфирорастворимых веществах, составляющих 10—15 % от массы органических веществ черного щелока и включающих в себя три группы — нейтральные вещества, смоляные и жирные кислоты, фенолы, определено более 30 соединений фенольного типа (фенолы, альдегидо- и кетофенолы, фенолокислоты), основные из которых гваякол, сирингол, ванилин, ацетованилин, сиреневый альдегид, ванилиновая и сиреневая кислоты. Среди жирных и смоляных кислот основные олеиновая и линолевая, абиетиновая и дегидроабиетиновая, много окисленных кислот. Нейтральные вещества являются сложной многокомпонентной смесью (до 80 и более) углеводов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров, высших жирных спиртов, стеринов и др. Они — источник сырья для полу-

чения лекарственных, косметических, жирующих, смазочных и других препаратов. Нейтральные вещества можно выделить или из сульфатного мыла или из таллового масла — продукта разложения сульфатного мыла серной кислоты. В промышленности сейчас из нейтральных веществ выделяют β -ситостерин, ценный препарат для медицины.

Водорастворимые вещества составляют около 30 % от всех органических веществ черного щелока. В основном это алифатические оксикислоты: молочная, гликолевая, α -оксимасляная, ксилоизосахариновая и др.; содержатся также низкомолекулярные кислоты, представленные в основном муравьиной и уксусной кислотами.

Сульфатный щелок, как правило, упаривают до массовой доли сухих веществ 55—65 % и сжигают в содорегенерационных котлах с целью регенерации едкого натрия (для приготовления варочного щелока) и утилизации тепла. В черный щелок при сульфатной варке переходит половина органических веществ древесины, их сжигают.

Как уже отмечалось, при этом способе получения целлюлозы удастся частично утилизировать лишь скипидар и сульфатное мыло при варке хвойной древесины, а при варке лиственной древесины — только сульфатное мыло, состоящее из смеси натриевых солей жирных кислот и нейтральных веществ; в отличие от мыла, полученного при варке хвойной древесины, оно не содержит натриевых солей смоляных кислот.

В среднем на 1 т целлюлозы расходуется около 5 м³ древесины (около 2 т) и получается 20—120 кг сульфатного мыла, 8—10 кг скипидара, а в черном щелоке (на 1 т целлюлозы) содержится 400—600 кг лигнина, 250 кг сахариновых кислот, 100—140 кг уксусной и 60—100 кг муравьиной кислот, метанол и различные стеринны, терпеновые спирты, эфиры, углеводороды и другие соединения.

Выход в состав сульфатного мыла различен в зависимости от породы перерабатываемой древесины, времени ее заготовки, продолжительности хранения, способа варки. Так, из сосновой древесины выход сульфатного мыла 100 — 120 кг на 1 т целлюлозы,

из еловой 40 — 60 кг, а из древесины лиственных пород 20 — 40 кг.

Из щепы, хранившейся на складе 3—4 месяца, выход сульфатного мыла сокращается почти в 2 раза.

Ранее уже отмечалось, что экстрактивные вещества древесины составляют 5—8 % от ее массы, большая часть которых в процессе варки древесины на целлюлозу претерпевает существенные изменения, а в виде всплывного слоя (сульфатного мыла) и сдувок (скипидара в конденсате) удается уловить 3—4 %, т.е. небольшую часть перешедшей в раствор органики. Но и при этом коэффициент извлечения сульфатного мыла на предприятиях нашей страны составляет в среднем 60 %, и есть возможности довести его до 85 и даже до 90 % за счет осуществления ряда мероприятий, в том числе и за счет специальных добавок.

При расчете на производственные мощности и эти цифры становятся внушительными. Так, например, на предприятии мощностью 500 тыс. т беленой сульфатной целлюлозы подлежит переработке около 2,5 млн. м³ древесины в год, в которой при смолистости 2,5—3,5 % (сосна, ель) содержится 25—35 тыс. т экстрактивных веществ. Из них при коэффициенте извлечения сульфатного мыла 85 % можно получить 6—9 тыс. тонн канифоли, 4—7 тыс. т жирных кислот, 6 тыс. т дистиллированного таллового масла.

Всего же в мире в настоящее время вырабатывается около 1,5 млн. т таллового масла. В нашей стране около 180 тыс. т (при общем сборе сульфатного мыла около 450 тыс. т).

Основная масса сульфатного мыла перерабатывается на талловое масло. Получающееся при разложении сульфатного мыла серной кислотой талловое масло промывается, высушивается и подвергается разделению на ректификационной установке. При этом получают талловую канифоль, жирные кислоты, дистиллированное талловое масло, легкое талловое масло (содержащее пальмитиновую кислоту), талловый пек.

Как таковое сульфатное мыло используется в небольших объемах и применяется в основном в качестве флотореагента на горно-обогатительных предприятиях при обогащении некоторых металлических и минеральных руд, а также в геологоразведочных работах как

добавка к бурильным растворам в качестве поверхностно-активного вещества.

Талловая канифоль используется в производстве бумаги в качестве клеев, в лакокрасочной промышленности, при производстве искусственных кож, в химической промышленности, талловая модифицированная канифоль (модифицирующий агент — фумаровая кислота) — в химической (шинной) промышленности, в производстве искусственной кожи; жирные талловые кислоты — в мыловарении, в производстве лаков и красок; на основе жирных кислот получают димерные кислоты и полиамидные смолы, используемые для печатных красок, связующих веществ, поверхностных покрытий и для получения низкотемпературных смазок; дистиллированное талловое масло — в горно-обогатительной промышленности; сырое талловое масло — для получения канифоли и жирных кислот, в горно-обогатительной промышленности, при производстве смазочно-охлаждающих жидкостей.

До 30 % таллового масла направляется на флотацию (при обогащении фосфорсодержащих и апатитонепелиновых руд), пропитку древесноволокнистых плит и получение смазочно-охлаждающих жидкостей. Для получения твердых и сверхтвердых плит можно применять окисленталловое масло лиственных пород.

Талловое масло лиственных пород находит применение взамен рыбьего жира при производстве юфтовых кож, вместо олеиновой кислоты в разделительных смазках для литейных форм и стержней, в качестве сырья для получения поверхностно-активных веществ для использования в смазках при прокатке тонколистовой стали и стальной проволоки, при волочении изделий из цветных металлов и их сплавов.

Талловый пек — заменитель канифоли при проклейке гофрированного и обувного картона, а также некоторых видов бумаги, пластифицирующая добавка к вязким нефтяным битумам (в дорожном строительстве), эмульгатор и мягчитель при регенерации резины, он повышает клейкость резиновых смесей (пек в смеси с жидкими минеральными маслами). Весьма важное направление использования таллового пека (взамен канифоли) — получение сельскохозяйственного

креолина, важного ветеринарного препарата для борьбы с чесоточным заболеванием овец.

Омыленный талловый пек может успешно применяться в качестве воздухововлекающей добавки в производстве бетона. Инвертные эмульсионные буровые растворы, устойчивые при высоких температурах до 150°C, можно получать из порошкообразного эмульгатора на основе таллового пека. Талловый пек — дешевое сырье в производстве литейного связующего теплового отверждения, для пропитки древесноволокнистых плит, собиратель при обогащении флотацией фосфатных руд. Смесь пека с уайт-спиритом — противопопригарное покрытие взамен декстрина, патоки, крахмала. Талловый пек используется для изготовления антивибрационной смазки, применяемой при алмазном бурении скважин. Он также может быть использован в качестве сырья для производства кровельных материалов, печатных красок, асфальтовых плит.

Скипидар после соответствующей очистки используется для производства различных органических продуктов, например L-ментола, линалоола, являющегося компонентом отдушек, полупродукта для получения витаминов А и В. Из α -пинена, основного компонента скипидара, получают β -пинен, пригодный для выработки многих отдушек — гераниола, цитронеллола, витаминов и др. Скипидар расходуется и как растворитель, сырье для получения терпеновых смол и т.п.

Здесь названа небольшая часть областей применения канифоли, жирных кислот и скипидара; более подробно о них будет сказано ниже.

В сульфатный щелок при варке древесины на целлюлозу переходит почти половина ее органических веществ, и при регенерации едкого натрия в настоящее время они почти все сжигаются в содорегенерационных котлах, за исключением выделяемых сульфатного мыла и скипидара. При этом 3/4 тепловой энергии, образующейся при сжигании упаренного черного щелока, получается за счет лигнина. Поэтому предварительное выделение части органических веществ без лигнина из щелока с целью производства различных химических продуктов не окажет существенного влияния на экономичность варочного процесса с энерге-

тической точки зрения. Однако следует говорить о полном использовании всех органических веществ черного щелока и переработки их в разнообразные химические продукты. Сегодня эта задача не решена, и едва ли будет создана в ближайшие два-три десятка лет технология переработки черного щелока с получением всей гаммы содержащихся в нем индивидуальных веществ. Это весьма сложная задача, требующая для своего решения значительных средств и больших усилий ученых.

К настоящему времени разработан и осуществлен ряд технологических процессов, позволяющих выделять те или иные органические вещества из черного щелока. Над решением же проблемы создания полной комплексной технологии выделения органических веществ, содержащихся в щелоках, еще предстоит много поработать. Согласно исследованиям финских ученых, при переработке черного щелока без его сжигания можно получить химикаты, стоимость которых в 10 раз превысит стоимость топлива и в 2 раза стоимость получаемой целлюлозы.

Так, на 1 т целлюлозы можно получить 140 кг пирокатехина и его гомологов, 130 кг фенола и его гомологов, 150 кг щавелевой кислоты, 100 кг муравьиной и 100 кг уксусной кислот, 130 кг растворителей, 23 кг диметилсульфида и ряд других веществ общей массой до 890 кг. Научные сообщения в зарубежной литературе отражают направления исследований по получению из черных щелоков фенолов, ванилина, низкомолекулярных кислот, сахариновых кислот, угля и др. веществ.

Пересчет этих цифр только на мощность одного завода (500 тыс. т целлюлозы) показывает огромные возможности получения разнообразных и важных органических продуктов, нужных народному хозяйству. Разумеется, организация переработки черных щелоков потребует и значительных капиталовложений и новых источников энергии. Но ведь мы и ведем разговор именно о переходе в будущем на энергетику ядра и ядерного синтеза и на использование древесины как заменителя ископаемых источников сырья.

Мы не упомянули еще о возможности выделения из черных щелоков различных оксикислот, например

гликолевой, молочной, окси- и диоксибутановой, ксило- и глюкоизосахариновой и др.

Между тем оксикислоты широко применяются в различных областях народного хозяйства. Так, молочная и гликолевая кислоты используются при протравном крашении в текстильном производстве, в кожевенном производстве при дублении кож, в бродильном производстве для предохранения от заражения посторонними бактериями, в пищевой промышленности при изготовлении основы для лимонадов, эссенций, сиропов при консервировании.

Эфиры молочной кислоты и низших спиртов благодаря повышенной растворяющей способности и малой летучести широко применяются в лакокрасочной промышленности, а также в качестве пластификаторов для ацетилцеллюлозы.

Алкиллактаты высших спиртов, содержащих до 14 углеродных атомов в молекуле (доденциллактат), являются универсальным пластификатором. Синтезирован ряд биоразлагаемых сополимеров молочной и гликолевой кислот и капролактама. Полученные материалы обладают высокой прочностью, хорошей эластичностью, биосовместимостью с тканями человеческого организма и рекомендуются для применения в ортопедии, фармакологии, сельском хозяйстве. На основе гликолевой кислоты получают полимерные материалы, которые могут быть использованы для изготовления стерилизуемых хирургических рассасывающихся нитей и лигатуры, а также для тонкого введения в организм лекарственных препаратов.

Сахариновые кислоты могут быть использованы для синтеза биологически разрушающихся нетоксичных детергентов. Эти вещества синтезируют при обработке сахариновых кислот аммиаком с последующей этерификацией продукта насыщенными и ненасыщенными кислотами, например пальмитиновой, олеиновой.

В США, Швеции в настоящее время уже организовано в небольших объемах производство ряда ценных продуктов из органической части черных щелоков — фенолов, кислот, сернистых соединений и др. Но все это пока только начало. В настоящее время половину органической части древесины при получении целлю-

дозы сульфатным методом, заключенной в черном щелоке, мы сжигаем.

На рис. 2 показаны основные компоненты, которые могут быть выделены из черного щелока, и выход некоторых продуктов (в килограммах на 1 т целлюлозы).

Как известно, в сульфатном щелоке сульфатной варки древесины массовая доля лигнина от массы всей органической части щелока составляет почти 40 %. Разработаны различные способы выделения этого щелочного лигнина из щелока, хотя большинство заводов за рубежом и в СССР лигнин в виде упаренного щелока используют в качестве топлива в содорегенерационных котлах.

Щелочной лигнин является эффективным усилителем каучука на стадии латекса, он хорошо совмещается с бутadiенстирольным, неопреновым и другими видами каучука; используется в качестве дефлокулянта и пластификатора в керамическом процессе; реагирует с формальдегидом, выступая ингредиентом термореактивных фенольных смол, частично заменяя фенол. Разработан также способ получения диметилсульфида из щелочного лигнина.

Разработано много способов использования щелочного лигнина и синтеза на его основе новых разнообразных ароматических мономеров, необходимых для химической промышленности.

Среди них: получение ванилина из лигнина, диметилсульфоксида; получение смеси фенолов (пирока-техина, протокатеховой кислоты, протокатехового альдегида и др.), полифенолов, кислот, масел; получение угля при гидрогенолизе и пиролизе лигнина; получение клея, используемого в производстве клееной фанеры, мягких и твердых древесноволокнистых плит, оберточной бумаги, картона; применение для укрепления земляных откосов при строительстве железных дорог. Сульфатный лигнин может входить в композицию с фенолформальдегидной и карбамидной смолами для замены фенолоспиртов в производстве минераловатных изделий.

Одним из вариантов технологии делигнификации древесины для получения целлюлозы, но с более полным использованием компонентов древесины, являет-

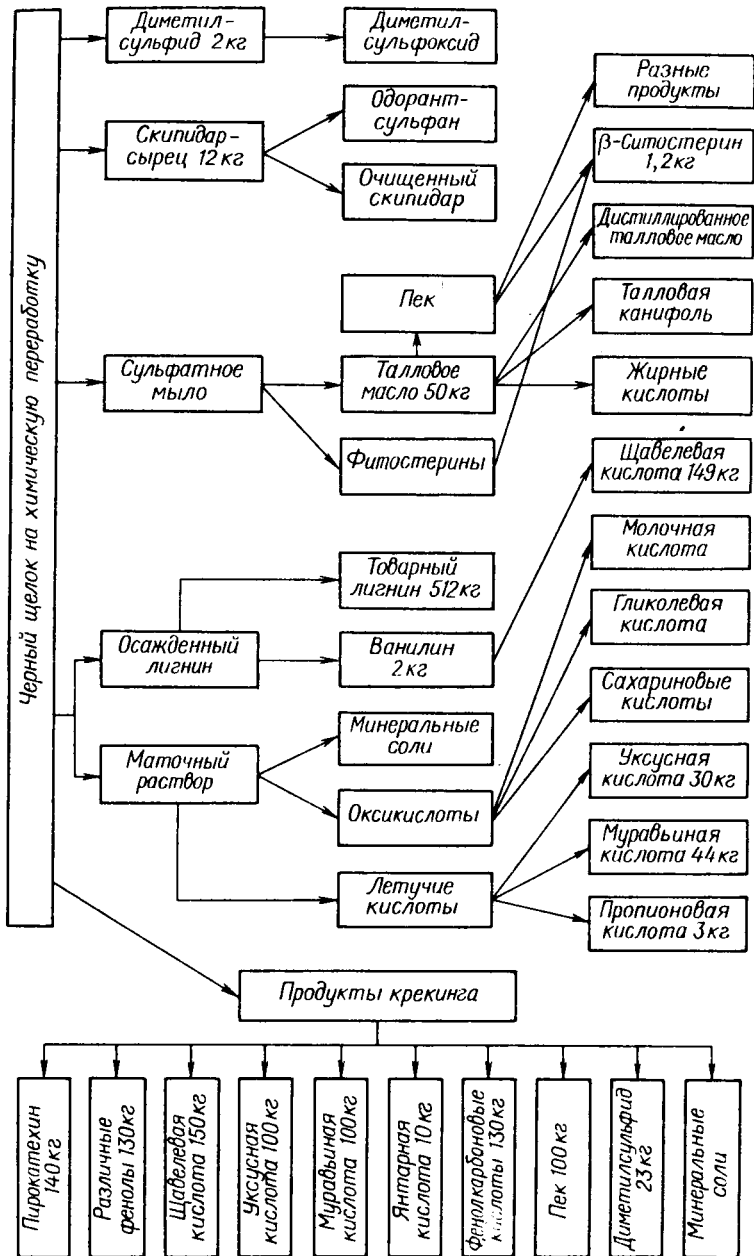


Рис. 2. Основные продукты, которые можно получить из черного щелока, и выход некоторых из них (в кг на 1 т целлюлозы)

ся способ сульфатной варки с предварительным выделением гемицеллюлоз в виде моносахаридов. Это предгидролиз древесины, кислотная обработка ее как первой стадии процесса, в результате которой получается раствор моносахаридов, полисахаридов, органических кислот, фурфурола и др. Массовая доля редуцирующих веществ в таком растворе после его инверсии, т.е. гидролиза всех олиго- и полисахаридов до моносахаридов, в частности глюкозы, фруктозы и др., 3,5—5,5 %, из них 89—95 % моносахаридов. Это отличное сырье для получения кормовых белковых дрожжей.

По комплексной схеме переработки березовой древесины с кислотным предгидролизом и последующей сульфатной варкой из 1 т абсолютно сухого сырья можно получить 350—370 кг небеленой вискозной целлюлозы, 100—120 кг кристаллического ксилита, являющегося заменителем сахара для больных диабетом, 60—70 кг сахаров кормовой патоки и 50—60 кг уксусной кислоты.

Если при обычной варке древесины все гемицеллюлозы уничтожаются (в основном сжигаются), то данная технология является новым шагом в решении вопроса комплексного использования древесного сырья, пусть даже пока с небольшой долей использования массы соединений, составляющих гемицеллюлозы.

ГИДРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Это второй наиболее распространенный способ химической переработки древесины, потребляющий значительные объемы древесного сырья. В настоящее время он в различных модификациях приобретает широкое развитие во многих странах мира.

Гидролизное производство базируется на огромных ресурсах — отходах лесопильной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, на отходах сельскохозяйственного производства.

Продукция как гидролизных, так и сульфитно-спиртовых предприятий обеспечивает крупную

экономии пищевых и кормовых продуктов — зерна, картофеля, растительных масел.

Если при варке древесины на целлюлозу переводятся в раствор все компоненты древесины, кроме целлюлозы, то цель гидролиза — перевести в раствор всю массу целлюлозы и гемицеллюлоз и превратить их в моносахариды (гексозы и пентозы), при этом в виде твердого остатка получается лигнин.

СССР — родина гидролизного производства и единственная страна в мире, где гидролизная промышленность быстро получила широкое развитие. Гидролизное производство возникло в СССР в годы первых пятилеток. Этим методом освоили получение этилового спирта для использования его в производстве синтетического каучука по методу академика С. В. Лебедева. Гидролизное производство основано на переработке древесины и других растительных материалов методом их гидролиза под действием либо слабых растворов сильных кислот при температуре 170—185°C и давлении 1,5 МПа, либо при обычных температуре и давлении в среде высококонцентрированных сильных кислот. В промышленности применяется первый способ. Сырьем являются отходы лесозаготовок, лесопиления и деревообработки — опилки, щепы, горбыли, рейки, низкосортная древесина, сельскохозяйственные отходы — кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга, костра, хлопковая шелуха и др.

Основные продукты гидролизного производства: этиловый спирт, белково-витаминные кормовые концентраты, фурфурол, ксилит, глюкоза, углекислота и др., негидролизующийся остаток — лигнин.

При гидролизе гемицеллюлоз, которые первыми претерпевают превращения, поскольку легче гидролизуются по сравнению с целлюлозой, из ксиланов получают ксилозу. Дегидратацией ксилозы в кислой среде получают фурфурол, а восстановлением ее в присутствии катализатора — пятиатомный спирт ксилит. Из маннозы и других гексоз получают этиловый спирт путем ферментации.

В настоящее время разработан способ получения этилового спирта и из ксилозы также методом ферментации термофильными анаэробными бактериями.

Если ранее при гидролизе получали только этиловый спирт, то сейчас в гидролизной промышленности СССР развились следующие производства:

дрожжевое, основанное на биохимической переработке всех образующихся моносахаридов в кормовые дрожжи — ферментативный синтез белка и витаминов, протекающий в дрожжевой клетке. Из 1 т абсолютно сухого сырья получают 200 кг товарных кормовых дрожжей, т.е. 60—100 кг истинного белка;

спиртово-дрожжевое, в котором предусматривается получение этилового спирта (160—170 л) из гексоз и кормовых дрожжей из пентоз (35—40 кг); вместе с тем путем химической переработки водорастворимых сахаров, образующихся при гидролизе растительного сырья, получают глюкозу, ксилозу, многоатомные спирты (сорбит, ксилит, глицерин, этиленгликоль и др.) леволиновую и гликоновую кислоты;

фурфурольно-дрожжевое, в котором вначале из образовавшихся пентоз дегидратацией их в присутствии катализаторов и в условиях, дающих возможность сохранить целлюлозную часть сырья, получают фурфурол (70—80 кг; выход фурфурола 40—45 % от пентоз), а затем оставшийся целлолигнин гидролизуют с целью получения моносахаридов для выращивания дрожжей (100 кг).

В СССР разработана технология комплексной переработки лиственной древесины, которая включает кислотный или бескислотный методы получения фурфурола, азотнокислую и аммиачную делигнификацию фурфурольного целлолигнина, позволяющую получать органоминеральный комплекс для удобрения почв и частично деструктированную целлюлозу. Последующий гидролиз целлюлозы дает возможность получать высококачественные концентрированные растворы глюкозы;

ксилозно-дрожжевое, основанное на проведении гидролиза пентозансодержащего сырья в две ступени: на первой ступени получают пентозные гидролизаты, на второй — гексозные. Конкретный способ промышленной реализации гидролиза растительных материалов зависит от того, какой продукт является целевым.

Значение получаемых при гидролизе древесины продуктов для народного хозяйства очень велико.

Для примера укажем, что применение одного килограмма кормовых дрожжей в рационе скота и птицы позволяет получить дополнительное количество продукции, стоимость которой в 2 раза превышает стоимость самих дрожжей при выращивании кур, идущих на мясо, в 4—5 раз.

К о р м о в ы е д р о ж ж и являются ценной белково-витаминной добавкой к кормам для животных, птицы и пушных зверей. Использование 1 т дрожжей обеспечивает экономию 5—7 т зерна и дополнительное производство 0,6—0,8 т свинины, или 1—1,5 т мяса птицы. Включение в рацион питания телят и поросят 1 т дрожжей высвобождает 6 т цельного молока.

Ф у р ф у р о л в натуральном виде применяется в качестве селективного растворителя в нефтяной и масложировой промышленности. Являясь весьма реакционноспособным веществом, он используется для синтеза фенолфурфурольных, фурфуролацетоновых смол, фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов, тетрагидрофурана некоторых медицинских препаратов.

Л и г н и н. Выход его при гидролизе древесины составляет до 30 % от абсолютно сухого сырья. Ресурсы этого интереснейшего химического сырья огромны, но пока широко применяется один способ его использования — сжигание, а между тем из него можно получать: угли различного назначения; растительно-углеводные кормовые добавки, обогащенные сахарами, протеином и другими компонентами; лигностимулирующие удобрения; органоминеральные удобрения на основе шламовых отходов гидролизного производства; лечебные препараты; лигнинную муку как активный наполнитель и др. Лигнин — это наполнитель для производства резинотехнических изделий из синтетического каучука. На основе его можно получать фенололигниновые и смешанные смолы, синтезировать различные производные фенола методами гидрогенолиза и гидрогенизации. Лигнин можно использовать в производстве фенолоформальдегидных, эпоксидных и уретановых пластмасс, превращать его в полиэфирные смолы и в полифениленоксид, применять в качестве органической добавки к почвам, бедным гумусовыми веществами. Весьма эффективно можно ис-

пользовать лигнин в качестве сырья для производства стройматериалов. Так, листовой лигнопластик используется в качестве покрытия для полов в квартирах, цехах, на фермах. В животноводческих помещениях такие полы служат в 5—6 раз дольше, чем древесные. Древесностружечные плиты, изготовленные с применением лигнина, пригодны для строительства промышленных и сельскохозяйственных объектов.

Лигнин можно применять в производстве керамзита, в цементном производстве и при получении кирпича в качестве добавки к сырью в смеси с золой и шлаком. Его можно использовать также в качестве наполнителя пенополиуретанов, фенопластов, эластомеров; он является модификатором шинных смесей, а мелкодисперсный гидролизный лигнин, введенный в количестве до 10 % во вторичный полиэтилен, во много раз повышает текучесть расплава композиционного материала, увеличивает его прочность. Из этого материала получают трубы различного назначения, муфты-фильтры для систем орошения и ирригации, пленки для сенажа. Гидролизный лигнин можно применять в качестве антисептика при производстве древесноволокнистых плит сухим способом.

При окислении лигнина азотной кислотой получают биологически активные вещества, удобрения, реагенты различного назначения. Созданы новые медицинские препараты, например полифепан — сильный адсорбент желчных кислот. Он применяется для лечения расстройств функций желудочно-кишечного тракта у людей и животных. Эффективность этого препарата выше сульфамидных препаратов и антибиотиков.

Путем модификации лигнина фосфорорганическими соединениями получены органические и минеральные удобрения, структурообразователи почв, пестициды, а сополимеры из лигнина и виниловых мономеров можно использовать в качестве добавок к бетонам для повышения их коррозионной стойкости, а также как смазочно-охлаждающие жидкости.

На основе гидролизного лигнина синтезированы биологически активные вещества, близкие к природным гуминовым и фульвокислотам: комплексоны, хелатные смолы — деминерализаторы нефти, стимуля-

торы роста микроорганизмов, сорбенты, преобразователи ржавчины и др.

Разработан способ ожигения лигнина, заключающийся в обработке его низшими алифатическими спиртами при температуре и давлении, превышающих критические. При этом с выходом 60 % от массы лигнина получают продукт, который по свойствам близок к мазуту и может быть использован как котельное топливо.

Уже из этого перечня можно судить о большой ценности лигнина как сырьевого источника получения массы различных веществ с разнообразными областями применения. Вопрос лишь в организации широкого их производства. Вместе с тем, несмотря на большое число разработок, выполненных с применением лигнина, и новых продуктов, синтезированных на его основе, лигнин остается великой загадкой природы, раскрытие которой даст в руки исследователям ключи для синтеза еще большего числа новых разнообразных веществ.

Разработано много различных способов гидролиза растительных материалов, часть из которых уже осуществлена в промышленности. Кроме сырья для получения перечисленных выше продуктов, продукты растительного происхождения являются важным потенциальным сырьем и для производства полимерных материалов, особенно древесины и меласса. Так, фурфурол, катехин и левулиновая кислота служат сырьем для выработки синтетических смол, а из фурфурола можно синтезировать исходные продукты для изготовления некоторых поликонденсационных полимеров, например нейлона.

Важное направление использования растительного сырья — получение биоразлагаемых пластмасс на основе крахмала.

В последнее время исследования по гидролизу растительных материалов получают все большее развитие во многих странах мира, в первую очередь, из-за постоянного увеличения расхода нефти, сокращения ее запасов и необходимости получения новых источников жидкого моторного топлива и топлива из биомассы.

Наиболее важным направлением использования растительного сырья для химической переработки

является получение этилового спирта, из которого синтезируют этилен и бутadiен.

Несомненно одно, что производство этилового спирта из растительного сырья путем кислотного гидролиза и ферментации будет постоянно возрастать и, прежде всего, потому, что превращение древесного сырья в спирт является наиболее реальным путем частичной или полной замены бензина.

В настоящее время, например, в Бразилии этому методу придается особое значение. Уже в 1983 г. был выпущен миллионный автомобиль, работающий на спирте. По расчетам, всю ввозимую в Бразилию нефть можно заменить сахарным тростником, растущим на 2 % ее земельных угодий. 1 т биомассы дает 79—118 кг этилового спирта, а с 1 га сахарного тростника получается 100 т биомассы.

Бразильские ученые ориентируются сейчас на создание комплексной системы производства энергии и продовольствия. На ферме для 300 голов крупного рогатого скота в штате Риу-Гранди-ди-Суи кормом служит жом сахарного тростника. На ректификационной установке отгоняют этиловый спирт, полученный после обработки сахарного тростника и ферментации растворов моносахаридов. Очистка же барды, являющейся отходом спиртового производства, от всех примесей осуществляется на плантациях водяного гиацинта эйхорнии; при этом получаемая чистая вода направляется в рыбопитомник. Водяной же гиацинт и навозная жижа перерабатываются в биологическом преобразователе, превращаясь в газ и удобрение. По этой комплексной системе достигается высокая рентабельность производства спирта и мяса.

В последнее время японскими учеными разработан способ получения дешевого метилового спирта из различного растительного сырья — рисовой и другой соломы, стеблей сахарного тростника, древесной щепы. Например, из 100 кг целлюлозы — 26—28 л спирта, стоимость которого в 2,5 раза меньше стоимости такого же горючего, получаемого существующими в настоящее время способами, и почти на 30 % дешевле бензина.

Следует заметить, что современная технология с использованием новых видов микроорганизмов

позволяет получать этиловый спирт в значительных количествах. Так, на гектар пахотной земли можно получить из сахарного тростника 4,3 т, из сахарной свеклы 3,8 т, сорго 4,5 т, маниока 2,9 т, из картофеля 2,6 т этилового спирта.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Затронув снова вопрос использования древесного сырья как источника получения топлива, например заменителя бензина, несколько шире рассмотрим перспективы энергетического использования древесного сырья.

Сегодня наметилось четыре направления энергетического использования древесного сырья: использование древесины и древесных отходов в качестве обычного топлива; получение из древесины твердого, газообразного и жидкого топлива.

Использование древесного сырья в качестве обычного топлива.

За последнее десятилетие возросло использование древесного сырья в промышленно развитых странах в качестве энергетического сырья в первую очередь на предприятиях, перерабатывающих древесное сырье, а также у населения как индивидуальных потребителей.

Сегодня во многих, особенно лесоизбыточных, регионах древесина и ее отходы обходятся дешевле, чем каменный уголь, нефть и газ. 4,5—5,5 м³ древесины могут заменить 1 т условного топлива.

Следует отметить экологическую чистоту древесного топлива, что обусловлено отсутствием в древесине серы и низким содержанием золы, которая может быть использована как эффективное удобрение. На Кубе, например, в качестве топлива на сахарных заводах используется багасса — отход сахарного тростника. Это обеспечивает почти 30 % общей потребляемой в республике энергии.

Дровяная древесина, древесные и другие растительные отходы как топливо имеют два недостатка: низкую насыпную плотность и высокую влажность. В связи с этим возникают трудности экономического

и технологического характера при перевозке и сжигании древесных отходов.

С целью устранения этих недостатков разработаны технологические процессы превращения древесных отходов в обогащенное твердое топливо.

Наиболее известен процесс "Вудекс", разработанный в США. Древесные отходы, например кору, измельчают, сушат до 20 %-ной влажности при температуре 100—175°C и при той же температуре и давлении 210 МПа прессуют в гранулы. Получаемое гранулированное топливо обладает хорошей способностью к горению. Его теплотворная способность достигает 21 000 кДж/кг, плотность 500—600 кг/м³. Разработаны и другие, более эффективные способы получения твердого гранулированного древесного топлива.

В нашей стране разработана технология получения из коры и других древесных отходов топливных брикетов. По технологическим свойствам брикеты из коры занимают промежуточное положение между торфяными и угольными.

Получение твердого обогащенного топлива, несомненно, относится к перспективным направлениям.

Газообразное топливо из древесины в газогенераторах начали получать более 70 лет назад. В СССР в 30-е годы в связи с развитием металлургической и стекольной промышленности было начато сооружение крупных газогенераторных станций, работающих на древесине. С развитием добычи и переработки природного газа газогенераторные станции в 60-х годах были закрыты. После этого предпринимались попытки внедрить энергетические установки в лес-промпхозах, используя древесные лесосечные отходы, однако такая переработка древесных отходов не была реализована.

Интерес к использованию генераторного газа из древесины возобновился в последнее время за рубежом в связи с нефтяным кризисом.

При газификации древесины ее компоненты полностью разлагаются до газообразных продуктов: углекислого газа CO₂, водорода H₂, метана CH₄ и других углеводородов. Газификация проводится в присутствии окислителей, преимущественно воздуха, подача которых регулируется. В этом процессе, кроме

газообразных продуктов, получаются смолы. При подаче в газогенератор в качестве окислителя воздуха получается низкокалорийный газ.

Для повышения эффективности газификации разрабатываются методы с использованием катализаторов и высоких давлений. Известен, например, способ газификации в присутствии никелевого катализатора при атмосферном давлении и температуре 550°C . Получаемый газ содержит 20—35 % метана.

Предложен способ получения высококалорийного газа из древесины путем ее нагрева до $350\text{--}450^{\circ}\text{C}$ в бескислородной среде в присутствии аммиака, катализатора на основе соединений ванадия, например оксихлорида ванадия, и катализатора процесса гидрирования. Получаются преимущественно алканы $\text{C}_2\text{--C}_5$.

На основе имеющихся данных нельзя пока сделать однозначного вывода о перспективности рассмотренного направления переработки древесных отходов. Учитывая, что газообразное топливо необходимо использовать обычно там же, где оно получается, а жидкое можно перевозить любым транспортом, более перспективным следует считать получение жидкого топлива.

Большое число исследований во всем мире проводится по изысканию путей получения жидкого топлива из древесных отходов.

К настоящему времени сформировались в основном два направления исследований в этой области: получение спиртов этилового, метилового — заменителей или промежуточных продуктов для синтеза углеводородного топлива, о чем уже говорилось выше; получение искусственной нефти путем ожижения древесины.

Выше уже рассматривались способы превращения растительного сырья в спирты. Если этиловый спирт получают кислотным или ферментативным гидролизом целлюлозного материала, то метиловый спирт получают из синтез-газа (смесь окиси углерода и водорода). Следует заметить, что метиловый спирт как моторное топливо обладает высокой антидетонационной стойкостью, при его использовании выделяется меньше вредных веществ в отработанных газах.

Однако теплота его сгорания в 2 раза ниже, чем

у бензина, а следовательно, и расход его в 1,5—2 раза больше; он токсичен, обладает повышенным коррозионным воздействием на металл, эмали, резину, пластмассы. Для использования чистого метилового спирта нужна модификация двигателя. Поэтому, видимо, целесообразнее превращение метилового спирта в этиловый путем взаимодействия древесного метилового спирта с синтез-газом в присутствии кобальтового катализатора; такой способ разработан.

Синтез-газ из растительного сырья получают методами пиролиза, или газификации. Существуют различные модификации способа получения синтез-газа. Так, например, нагреванием древесины при доступе воздуха и температуре 1000°C с высоким выходом получается синтез-газ, используемый далее для синтеза метанола. Разработан способ газификации лигнина при 1,1 МПа и 1100°C с получением синтез-газа. Известны методы получения газа из отходов древесины с использованием смеси воздуха и водяного пара и с последующей очисткой газа от примесей (метана, углеводородов, углекислого газа) и синтезом метилового спирта в присутствии цинк-хромового катализатора, а также процесс селективного превращения метилового спирта в высокооктановый бензин на высококремнеземных цеолитах. Получается 44 % углеводородов от метилового спирта. Известен способ синтеза метилового спирта при давлении 5—20 МПа на окиси хрома при $250\text{—}350^{\circ}\text{C}$. Способ, по-видимому, может иметь будущее для получения моторного топлива и многих химических веществ.

Осуществлено в промышленных объемах получение метилового спирта в процессе, включающем каталитическую газификацию древесины с паром в синтез-газ. При этом из 1800 т древесины, перерабатываемой в сутки, получают 900 т метилового спирта. Экономические расходы производства его сравнимы с экономикой получения спирта из природного газа.

Весьма энергично ведутся в ряде стран мира работы по превращению древесных отходов в искусственную нефть. Конечно, способ ожижения — прямого превращения биомассы в жидкое топливо — наиболее интересен. В принципе это метод прямой гидрогенизации древесины (лигнина) и другого растительного

сырья в спирты, углеводороды и т.п. при высоком давлении с применением катализаторов.

По одному из способов "нефть" из древесины получают следующим образом. Суспензия высушенной и измельченной древесины в маслах смешивается с катализатором (карбонатом щелочного металла) и в присутствии смеси водорода и окиси углерода под давлением 28 МПа и при температуре 350—400°C на 70 % превращается в топливное масло с теплотворной способностью 29—33 кДж/г.

Разработана технология каталитического гидрирования, по которой при давлении водорода 3—8 МПа и температуре 350—470°C в присутствии 8—10 % кобальт-молибденового катализатора лигнин за 30 минут превращается в жидкие продукты — легкое и тяжелое масла. Легкое масло можно использовать в качестве жидкого топлива.

По способу канадских ученых ожижение древесины осуществляется путем ее гидрирования с использованием никелевого катализатора. Из 1 кг сухой древесины получают 0,4 кг жидкого топлива с теплотворной способностью 34 000—38 000 кДж/кг.

В 1984 г. ученые НИИ пальмового масла Малайзии с успехом испытали дизельное горючее, полученное из этого масла. Малайзия ежегодно производит 3—4 млн. т пальмового масла.

Исследования по превращению древесного сырья в жидкое топливо, несомненно, будут все более расширяться.

Предложен метод высокотемпературного влажного окисления биомассы с получением муравьиной и уксусной кислот. Он заключается в обработке смеси в соотношении 1:10 по массе дробленной древесины и воды в реакторе при температуре 170—230°C и давлении кислорода 1,8—3,3 МПа. Без катализатора выход муравьиной кислоты 14—16 %, а с катализатором (сульфатами железа, меди, алюминия) выход ее 16—24 %; максимальный выход муравьиной кислоты 28 % и уксусной 14 % от массы исходной древесины. Одновременно получают также метанол, этанол, ацетон, уксусный альдегид, янтарную и гликолевую кислоты и др.

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Среди способов химической переработки древесины, объединяемых понятием термохимические и ведущих к полной деструкции ее компонентов, различают сжигание, пиролиз, газификацию, ожижение древесины.

При пиролизе (нагрев древесины без доступа воздуха) получают твердый остаток — древесный уголь (выход 25—32 %), жидкие продукты, неконденсирующиеся газы, которые сжигаются в топках сушилок.

Жидкие продукты пиролиза древесины можно перерабатывать по различным схемам. В большинстве зарубежных стран, занимающихся пиролизом древесины, жидкие продукты сжигают. Уксусную кислоту из древесины в различных объемах получают в Бельгии, Болгарии, Югославии, Польше, Финляндии, США. Пиролиз же древесины с получением только древесного угля осуществляется в США (свыше 520 тыс. т, в том числе около 500 тыс. т в виде брикетов), Бразилии, Бельгии, Болгарии, Дании, Франции (свыше 100 тыс. т), Венгрии, Италии, Чехословакии, Польше, Португалии, Швеции, Англии и в других странах. В большинстве стран древесный уголь в значительных объемах (до 30 %) расходуется в виде брикетов на бытовые нужды.

В СССР вырабатывается около 180 тыс. т угля, из которых около 70 % производится на крупных предприятиях, а остальная масса в печах "Свердлеспром" и УВП-5а без утилизации жидких продуктов.

Древесный уголь получают в основном из лиственной древесины — березы, осины, бука, граба и др. Процесс осуществляют в горизонтальных и вертикальных ретортах непрерывного действия. Выход угля 125—145 кг из 1 плотного м³ древесины.

Из 1 т абс. сухой древесины лиственных пород можно получить, кг: угля древесного 250—280, смолы отстойной 55—60: смолы растворимой 60—70, кислот летучих в расчете на уксусную 50—55, спирта метилового и древесноспиртовых растворителей 10—12, газа горючего калорийностью 12—17 тыс. кДж/м³ — 120—140.

Ценность древесного угля заключается прежде

всего в высоком содержании в нем нелетучего углерода, до 90 % при производстве его в вертикальных ретортах непрерывного действия. Основными потребителями древесного угля являются цветная и черная металлургия, химическая промышленность. Производство кристаллического кремния — главный потребитель угля, предъявляющий к нему высокие требования малой зольности и массовой доли летучих, высокой механической прочности и большого удельного электрического сопротивления.

В химической промышленности уголь потребляется на производство активного угля. Наилучшие активированные угли получают из березового древесного угля. Активированный уголь необходим в качестве осветляющего агента в крахмалопаточном, ликероводочном производстве, при производстве сахара-рафинада, глицерина, для улавливания летучих органических растворителей и очистки сточных вод в разнообразных производствах.

В значительных объемах уголь расходуется на производство сероуглерода в промышленности вискозного волокна. Уголь используется также для производства электродов, в качестве катализатора в контактных процессах, для изготовления карбюризатора (угля, покрытого пленкой углекислого бария), который применяется для цементации стальных деталей. Из угля получают брикеты, используемые для бытовых целей, и др. Разработана технология получения из древесного угля ионообменников (окисленного угля) различного назначения, в частности для очистки химикатов от различных примесей, особенно поливалентных металлов.

При пиролизе древесины получается до 10—12 % древесноугольной мелочи. Эта фракция может с успехом использоваться в сельском хозяйстве в качестве минеральной подкормки для свиней и птиц.

В 1990 г. предполагается заменить 50 тыс. т угля лигнобрикетами, формованными и активными углями.

Ж и ж к а. В жидких продуктах пиролиза древесины содержится более 200 различных веществ: кислоты, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, гетероциклические соединения. Из них в настоящее время практическое значение имеют лишь уксусная и частично

пропионовая кислоты, а также выделяемые в виде смеси древесноспиртовые растворители — смесь спиртов, эфиров, кетонов, отстойные и растворимые смолы.

Уксусная кислота. Длительное время уксусная кислота занимала ведущее место среди продуктов пиролиза древесины, и лесохимическая промышленность являлась основным поставщиком ее для разных отраслей народного хозяйства. В настоящее время в связи с бурным развитием производства синтетической уксусной кислоты лесохимическая уксусная кислота используется в основном для получения пищевой уксусной кислоты и частично для синтеза ацетатных растворителей. Уксусная кислота — всем известный и широко распространенный продукт.

Ацетатный шелк, киноплёнка, лак, лекарственные препараты, кожа, меха, целлулоид, различные минеральные краски, протрава в производстве тканей, парфюмерно-косметические изделия, небьющееся стекло, химические средства борьбы с сорняками и вредителями сельскохозяйственных растений, пластмассы, душистые вещества — далеко не полный перечень всего многообразия продуктов, при изготовлении которых применяется уксусная кислота. В больших объемах она используется для производства сложных эфиров, основную массу которых вырабатывает лесохимическая промышленность. Этилацетат и бутилацетат потребляются в производствах легкой промышленности, химической и лакокрасочной, нефтехимической и машиностроительной, медицинской, фармацевтической, мебельной, авиационной и автомобильной, косметической и полиграфической и многих других.

Пропионовая кислота используется для производства эффективного гербицида для борьбы с сорняками сельскохозяйственных культур, для получения сложных эфиров различного назначения. Пропионовая кислота обладает сильным антимикробным действием, особенно в отношении плесневых грибов. В небольших концентрациях она безвредна для животных и человека. Комбикорма и зерно, обработанные пропионовой кислотой, не плесневеют даже при повышенной влажности. Бумажная упаковка, пропитанная пропионовой кислотой, удлиняет срок

хранения сливочного масла, черного хлеба, многих других продуктов. Растворы уксусной и пропионовой кислот используются в качестве консерванта, например, сена. Такие растворы можно получать, применяя пропионовокислые бактерии, которые, используя питательную среду — продукты ферментативного гидролиза соломы, выделяют в окружающую среду пропионовую и уксусную кислоты.

Древесные смолы — отстойные и растворимые получают при любых процессах термической переработки древесины; их выход, считая на безводную смолу, 40—70 кг/м³ плотной древесины. Из общей массы смол 50—60 % обычно приходится на отстойные смолы и 40—50 % на растворимые.

Использование отстойных смол, получаемых простым отстаиванием водного конденсата-жизки, в настоящее время состоит в их разгонке с выделением пека и различных фракций древесносмоляных масел, каждая из которых находит самостоятельное применение. Древесносмоляные масла содержат до 50—60 % фенолов, а растворимые, считая на безводную смолу, в среднем до 20 % фенолов, большое количество углеводов и лактонов оксикислот и др. (рис. 3).

Фракция древесносмоляных масел, выкипающая при 240—310°C и содержащая пирокатехин, диметилловый эфир пирогаллола и их гомологи, обладает хорошими антиокислительными свойствами. Она используется в качестве антиокислительной присадки к крекинг-бензину с целью его стабилизации.

Стабилизирующий эффект этого ингибитора заключается в том, что он каталитически задерживает окислительные процессы, протекающие при соприкосновении непредельных соединений, содержащихся в крекинг-бензине, с воздухом. Тем самым тормозятся их осмоление и процесс образования "фактических смол" — источника образования нагара в цилиндрах двигателей. Эта же фракция является эффективным ингибитором цепных процессов полимеризации мономеров в производстве синтетического каучука. По этим свойствам она близка к ионолу, *n*-третбутилпирокатехину.

Первая фракция масел, отбираемая при дистилляции смолы в пределах температур 180—240°C, —

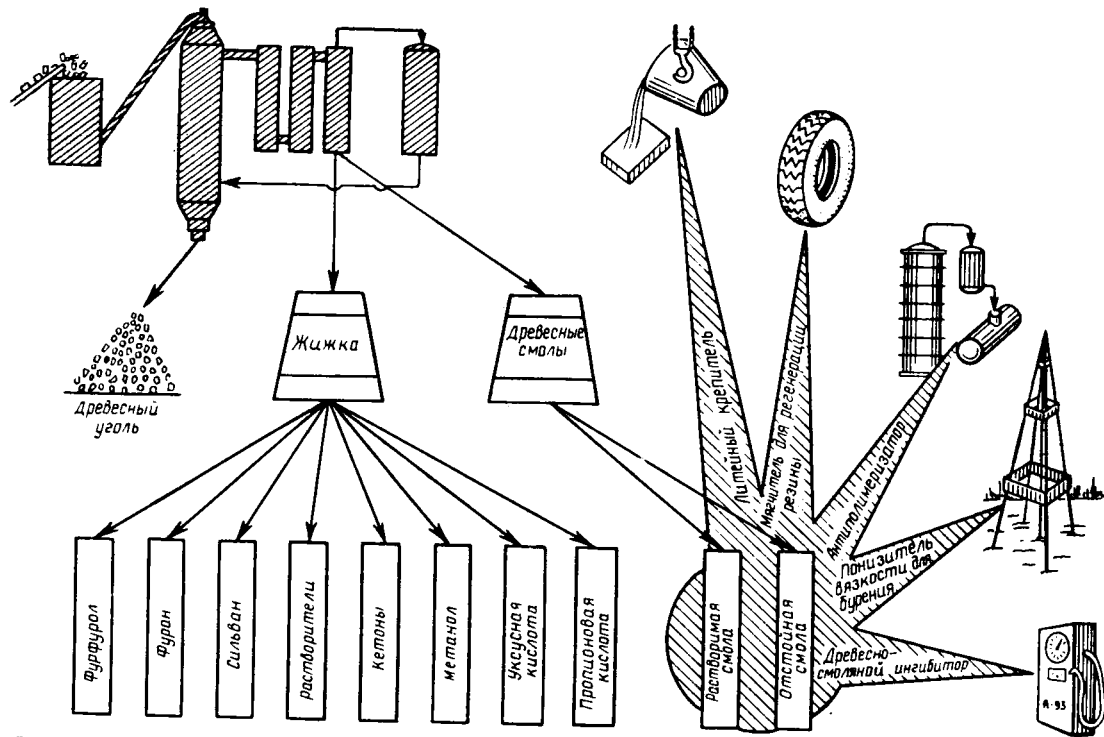


Рис. 3. Схема производства основных лесохимических продуктов при пиролизе древесины и основные области применения древесных смол

фракция креозотовых масел. Она используется для обработки юфтевых кож на кожевенных заводах взамен токсичного оксидифенила.

Нелетучий остаток, получающийся при разгонке древесных смол, — древесный пек. Он идет на изготовление древеснопекового крепителя, используемого в качестве связующего при изготовлении стержней для чугунного и стального литья и как противопригарное средство для литейных форм. Пек применяется также для получения смолы, используемой для изготовления активных углей и пластификатора. Пек в смеси с тяжелыми смоляными маслами пригоден для использования в качестве простилочного вара в обувном производстве.

Из растворимых древесных смол получают полифенольный лесохимический понизитель вязкости (ПФЛХ), используемый при бурении нефтяных и газовых скважин. Он способствует повышению скорости бурения и снижению стоимости буровых работ. ПФЛХ применяется также в литейном производстве в качестве добавки в глинисто-угольную суспензию, что улучшает свойства формовочных смесей.

Лесохимическая добавка (ЛХД) — упаренная растворимая смола, нейтрализованная последовательно гидратом окиси натрия и гидратом окиси кальция до pH 12,5 при температуре 80—90°C. Она применяется для бетонных, цементных и гипсовых смесей, улучшая их морозостойкость, водонепроницаемость, прочность.

Отстойная древесная смола является мягчителем в процессе регенерации резины, который как антиокислитель предохраняет регенерат от старения, улучшает его физико-механические свойства.

Обезвоженная древесная смола, так называемая кондиционная, используется в качестве связующего при получении активированных углей, древесноугольных брикетов; применение древесной смолы холодного отверждения в литейном производстве позволяет снизить трудоемкость на операциях изготовления стержней, обрубки и очистки литья, повысить размерную точность отливок, экономить синтетические смолы.

При омылении щелочью частично конденсированной (термообработанной) древесной смолы получают продукт, используемый в качестве воздухововлекающей

и пластифицирующей добавки в бетон (0,1—0,3 % от массы цемента). При этом снижается объемная масса бетона, уменьшается расход пористых песков, улучшаются деформационные и теплофизические свойства бетона, повышается его морозостойкость, улучшается удобоукладываемость бетонной смеси.

В последние годы на основе дистиллята древесной смолы (продукт разгонки смолы с пределами кипения 200—300°C, содержащий одно-, двух-, трехатомные фенолы и их гомологи) разработана технология получения фосфита ДС — высокоэффективного стабилизатора полимерных материалов и легкоокисляющихся растворителей, ингибитора полимеризации и смолообразования при различных органических синтезах.

До сих пор не потеряла своего значения и продукция старейших русских промыслов, в частности получение берестового дегтя — продукта пиролиза бересты. Применяется он в кожевенной промышленности для выделки (жировки) мягких сортов кож и, глазное, для консервации их при длительном хранении, а также в фармацевтической и косметической промышленности и в ряде других отраслей.

На одном из заводов упаривают кислую воду, образующуюся при пиролизе обессмоленной щепы в топках-генераторах, совместно с водой от промывки отстойной смолы, используемой в качестве мягчителя при регенерации резины. Из дистиллята получают коптильный препарат "Вахтоль" для копчения рыбы и колбас, а из упаренного остатка — литейный крепитель, коптильный препарат "Минх" или же ингибитор кислотной коррозии.

Крепитель применяется в литейном производстве в качестве связующего при изготовлении форм и стержней для чугунного и стального литья, а также в составе противопопригарных красок.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ

Как мы уже отмечали, в состав древесины входят экстрактивные вещества, разнообразные по своему составу.

Лиственная древесина содержит в основном липи-

ды — эфиры глицерина и жирных кислот, жирные кислоты, жирные спирты, стерины, терпеновые спирты, углеводороды и другие соединения.

Экстрактивные вещества хвойной древесины представлены терпенами, смоляными кислотами, терпеновыми, спиртовыми, альдегидо- и кетосоединениями.

В состав экстрактивных веществ входят также фенольные соединения, низкомолекулярные углеводы, глюкозиды, низкомолекулярные карбоновые кислоты, минеральные вещества.

Пусть простит нас читатель за большое число химических терминов, встречающихся на страницах книги, но и знакомить его с химией "зеленого золота" без названия ряда химических соединений невозможно. Нам приходится сделать такое отступление, поскольку предстоит перечислить еще часть многих химических веществ, чтобы дать представление о сложности состава экстрактивных веществ древесины, о многообразии направлений их использования и о синтезе на их основе новых соединений, новых продуктов. Предстоит также ознакомить хотя бы кратко с составом древесной зелени — листьев, хвои — этой сложной природной фабрики, где осуществляется таинство создания в хлорофилловых зернах глюкозы, крахмала из углекислоты воздуха и питательных веществ из почвы под воздействием солнечного света. Это действительно фабрика питательных веществ, поступающих из древесной зелени ко всем живым клеткам древесины. И здесь также без перечисления минимального количества химических соединений трудно судить о разнообразном составе этой огромной кладовой химических веществ.

О сложности состава экстрактивных веществ древесины можно судить, например, по составу терпенов и дитерпенов смолы еловой древесины. В нее входят: монотерпены, в том числе углеводороды α -пинен, β -пинен, камфен, лимонен, p -цимен, β -фелландрен, терпинолен, мирцен и др. и спирты α -терпениол, борнеол и др.; сесквитерпены, в том числе углеводороды α -лонгипинен, копаен, γ -муролен, α - и β -кардинен, лонгифолен, лонгициклен и др. и спирты α -кадинол, юниперол, неролидол и др.; дитерпены, среди которых углеводороды пимародиен, тунберген, изопимародиен

и др., оксиды манойлоксид, 1,3-эпиманойлоксид; спирты абиенол, гераниллиналол, тунбергол, пимаринол, изопимаринол, дигидроабиеинол, абиеинол и др.; смоляные кислоты изопимаровая, левопимаровая, палюстровая, пимаровая, сандаракимаровая, дегидроабиеиновая, абиеиновая, неоабиеиновая и др.; метиловые эфиры смоляных кислот, фенольные соединения и ряд других веществ. Среди жирных кислот в составе смолы еловой древесины содержатся: насыщенные жирные кислоты — лауриновая $C_{11}H_{23}COOH$; миристиновая $C_{13}H_{27}COOH$; пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$; стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$; арахидовая $C_{19}H_{39}COOH$; бегеновая $C_{21}H_{43}COOH$; лигноцериновая $C_{23}H_{47}COOH$; ненасыщенные — пальмитолеиновая $C_{15}H_{29}COOH$; олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$; линолевая $C_{17}H_{31}COOH$; линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ и др.

С древнейших времен известны приемы получения различных растительных экстрактивных веществ: медикаментов (например, хинина, камфары), дубителей, красок, каучука, смол, живицы. Мы рассмотрим несколько подробнее выделение и получение смолистых веществ из хвойных деревьев — сырья для производства канифоли и скипидара.

В нашей стране смолистые вещества из древесины получают в основном тремя способами, на которых и основаны три канифольно-скипидарных производства лесохимической промышленности: канифольно-терпентинное — переработка живицы, канифольно-экстракционное — экстракция смолистых из соснового осмола бензином и переработка побочных продуктов сульфатцеллюлозного производства — сбор и переработка сульфатного мыла и скипидара, ректификация таллового масла (см. раздел "Целлюлозно-бумажное производство").

В настоящее время на долю канифоли приходится 65 %, экстракционной 17 %, талловой 18 % при общем объеме выработки канифоли около 165 тыс. т.

В будущем все в большей степени будет возрастать производство талловой канифоли — наименее трудоемкой и капиталоемкой и наиболее дешевой из всех видов канифоли.

Канифоль — это один из немногих видов природных

смола, число потребителей которой непрерывно растет; объемы же потребления ее различными отраслями промышленности не остаются постоянными, возрастая в одних и сокращаясь в других отраслях производства.

Так, например, в США при сохранении почти на одном уровне общего объема производства канифоли, на 24 млн. т бумаги и картона к 1950 г. было израсходовано 130 тыс. т канифоли, а в 1982 г. на 60 млн. т бумаги и картона — 70 тыс. т. Сокращение расхода канифоли обусловлено применением клеев на основе углеводов нефти, в частности, клеев на основе димеров алкилкетенов.

В настоящее время мировое производство канифоли оценивается в 1 млн. т, в том числе живичной около 600 тыс. т.

Канифольно-терпентинное производство. Пораненный ствол ели или сосны источает светлую смолу, точнее смолистый бальзам, который, закрывая ткани древесины от проникновения микроорганизмов и насекомых, заживляет рану. Отсюда и происходит техническое название бальзама — живица. Добывают живицу путем подсочки — нанесения на стволе дерева специальных регулярных ранений — подновок. При нанесении подновок смоляные ходы заболони древесины перерезаются и находящаяся в них живица вытекает на поверхность ствола, а поскольку все смоляные ходы образуют единую систему, живица при подсочке вытекает через вскрытые ходы и из соседних смоляных ходов, расположенных в неповрежденных слоях заболони.

Подсочка осуществляется только в вегетационный период. С одного дерева за сезон собирают от 0,9—1 кг на севере до 2—2,5 кг живицы на юге. Существуют различные способы подсочки, регламентируемые специальными правилами, которые устанавливают не только зоны подсочки, ее длительность, условия применения различных способов, но и лимитируют шаг и глубину подновок, минимальную длительность паузы подновки и др. Поскольку выделение живицы прекращается через 1—2 суток после нанесения подновки из-за закупорки смоляных ходов, т.е. заживления раны разбухшими выделительными клетками, для увеличения длительности смолывыделения, а также

и для интенсификации процесса смолообразования применяются различные химические стимуляторы — серная кислота, некоторые гербициды, водная вытяжка из белковых кормовых дрожжей и многие другие. Они позволяют в 4—5 раз увеличить выход живицы с одной подновки и в 2—3 раза увеличить производительность труда.

Подсочкой в СССР охвачена значительная часть сосновых насаждений, что дает ежегодно 140—170 тыс. т живицы. Живица хвойных деревьев является сложной смесью монотерпеновых углеводов, дитерпеновых (смоляных) кислот, дитерпеноидов нейтрального характера, сесквитерпенов. Сосновая, кедровая, лиственничная, еловая живица различается по массовой доле смоляных кислот и веществ нейтрального характера. В основном добывается сосновая живица, а кедровая, пихтовая, лиственничная — лишь в небольших объемах.

Чтобы получить канифоль и скипидар, живицу освобождают в плавильниках и отстойниках от мусора и влаги, фильтруя и отстаивая ее в разогретом состоянии, а затем в колонном аппарате отгоняют при 160—170°C скипидар; освобожденную от летучих веществ смесь смоляных кислот выводят из колонны, которая при охлаждении застывает в виде канифоли. Из 1 т сосновой живицы получают в среднем 730 кг канифоли и 175 кг скипидара.

Еловую живицу в промышленных масштабах не получают, так как заподсоченные еловые насаждения легко поражаются грибами, при этом ухудшается качество древесины, а собирают еловую серку — затвердевшую на стволе вытекшую живицу при случайных ранениях еловых деревьев. Из еловой серки получают абиетиновую смолу и воздухововлекающие добавки к бетонам, которые, позволяя экономить цемент, способствуют повышению водоупорности и морозостойкости бетонов.

Пихтовую живицу извлекают из желваков — "карманов", прокалывая их заостренной металлической трубкой, соединенной со сборником. Дело в том, что в древесине пихты нет смоляных ходов, они находятся только в коре, где и образуются смоляные вместилища — желваки, наполненные живицей. С дерева

за сезон собирают 100—200 г живицы. Нелетучая часть очищенной живицы — пихтовый бальзам применяется в оптической промышленности для склеивания стекол, в микроскопической технике, для приготовления некоторых медицинских препаратов.

Кедровая живица используется для получения канифоли под названием бальзам кедровый сибирский в микроскопической технике для изготовления петрографических шлифов, частично применяется в смеси с сосновой для получения обычной канифоли. Вместе с тем нейтральная часть живицы кедра (11—13 % от ее массы) богата цембрановыми макроциклическими дитерпеноидами (20—25 % от нейтральных веществ живицы).

Разработана технология получения из живицы кедра изоцеμβрола, являющегося эффективным ингибитором роста злаковых растений, а также цеμβрена, при окислении которого может быть получен ювенильный гормон, стимулирующий деятельность тутового шелкопряда в прибавке массы коконов. Один килограмм препарата дает прибавку массы коконов на сумму более 100 тыс. р.

При переработке лиственничной живицы встречаются затруднения, а получаемая канифоль хуже сосновой. Поэтому такую живицу перерабатывают в виде небольшой, 5—10 %-ной, добавки к сосновой.

В нейтральной части живицы лиственницы основным компонентом являются бициклические лабданные дитерпеноиды — эпиманоол, лариксол, ларикс-ацетат и др., при окислении основной массы которых можно получить душистый продукт с запахом амбры ларикс-арома. В настоящее время разработана и освоена технология переработки лиственничной живицы, позволяющая разделять ее на три группы и получать клей-пасту из смоляных кислот для производства бумаги и картона, смолу нейтральную лиственничную из нейтральных дитерпеноидов для парфюмерно-косметической промышленности (изделия декоративной косметики и душистые вещества с запахом амбры), а также монотерпеновый углеводород — скипидар и выделять из них β -пинен. Лиственничный скипидар содержит до 40 % β -пинена, весьма ценного сырья для

синтеза разнообразных веществ, в том числе для парфюмерно-косметической промышленности.

Канифольно-экстракционное производство. В пне срубленного соснового дерева протекают биохимические процессы, приводящие к накоплению смолистых веществ в его ядровой части. Осмол — естественно просмолившаяся ядровая часть пней, включая крупные корни, считается спелым через 7—12 лет после рубки с массовой долей смолистых в нем 15—20 %. Щепа, полученная из измельченного пневого соснового осмола или просмоленной стволовой древесины, подвергается экстракции горячим бензином; экстракт разделяется на несколько фракций: бензин-растворитель возвращают в производство, скипидар и канифоль выпускают как товарную продукцию. При разгонке скипидара-сырца получают еще и флотационное масло.

Одной из важнейших проблем, определяющих перспективы развития канифольно-экстракционного производства, является смолистость пневой или стволовой древесины сосны, поступающей в переработку. Чем выше смолистость сырья, тем выгоднее экстракционное производство. При смолистости пневой древесины ниже 8—10 % ее переработка методом экстракции экономически нецелесообразна. Поэтому в ряде стран все шире проводятся работы по искусственному просмолению древесины препаратами типа паракват, дикват и др., способствующими быстрому возрастанию доли смолистых веществ в ней. За два-три года смолистость возрастает до 18—20 %.

Подсчитано, что если только 5 % балансовой древесины, идущей на переработку на целлюлозные заводы, обработать паракватом, то из нее можно получить столько канифоли и скипидара, сколько даст вся лесохимия США (около 400 тыс. т).

При современных методах переработки из одной тонны соснового пневого осмола, содержащего 15 % смолистых, можно получить 120—125 кг неосветленной канифоли, 25—30 кг скипидара, 5—6 кг флото-масла. Темная экстракционная канифоль находит ограниченное применение, поэтому в настоящее время используется метод ее химического осветления с помощью серосодержащих соединений, относящимся к производным полисульфидов и тиофенолов.

Отход производства экстракционной канифоли — обессмоленную щепу — можно использовать на различные цели: в качестве добавки к сырью в гидролизном производстве, в производстве ДВП и ДСП, как топливо в энергетических котлах или в энергохимических установках, как сырье для получения активных углей. При использовании обессмоленной щепы в энергохимических установках она сначала подвергается пиролизу в так называемых швельшахтах с выделением и улавливанием химических продуктов, а затем в виде угля или обугленной древесины дожигается в топке парового котла.

Организуется также на одном из канифольно-экстракционных заводов полный пиролиз обессмоленной щепы с последующей активацией получаемого древесного угля; выход продуктов при этом составит, %: угля 23, отстойной и растворимой смол 24 и летучих кислот около 3,5. Жидкие продукты в зависимости от спроса на них могут быть переработаны в целевые фракции или будут сжигаться.

Способ использования отработанной щепы экстракционного производства определяется местом расположения каждого экстракционного предприятия и предприятия-потребителя щепы, решающим фактором в данном случае являются транспортные расходы.

Все виды канифоли и канифольные продукты широко применяются в промышленности и быту.

Основными потребителями канифоли являются целлюлозно-бумажная промышленность, где она используется в качестве проклеивающего материала. Без создания на поверхности бумаги гидрофобной пленки, препятствующей растеканию краски, нельзя получать писчую бумагу и бумагу для книгопечатания; вообще почти все виды бумаги и картона требуют проклейки, вопрос лишь в степени проклейки в зависимости от того, для какой цели предназначены бумага или картон. В качестве эмульгатора канифоль применяется в производстве синтетического каучука, шинных и резинотехнических изделий; в химической промышленности для производства различных лакокрасочных материалов, смол; в электротехнической промышленности для использования в кабельных массах и компаундах; в местной промышленности

для производства различных лакокрасочных материалов, сургучной смолки и др.

Канифоль применяют также для получения мыла, поверхностно-активных веществ различного назначения, укупорочной смолки для бутылочных пробок, канифольного флюса для пайки, для натирки смычковых инструментов, для синтеза ряда биологически активных веществ.

Смоляным кислотам канифоли свойственна высокая химическая активность, они легко вступают в реакции окисления, присоединения, декарбоксилирования, омыления, этерификации, полимеризации и др. Эти особенности канифоли в обычном ее применении зачастую являются отрицательными: канифольная проклейка бумаги способствует ее пожелтению и старению; пленка лака становится недостаточно влагостойкой, легко окисляется, если в составе лака присутствует натуральная канифоль, и т.п.

С другой стороны, высокая реакционная способность канифоли позволяет создавать на ее основе новые вторичные продукты путем модификации, полимеризации, гидрирования и другими приемами и тем самым еще более расширять сферы использования канифоли, поскольку эти способы позволяют придавать канифоли новые и улучшенные физико-химические свойства, а в итоге экономить канифоль либо заменять дефицитные продукты, либо придавать новые улучшенные свойства продуктам с применением разных видов канифолей.

Среди различных методов химического воздействия на улучшение свойств канифоли наиболее широко используется модификация. Экстракционную канифоль обрабатывают малеиновым ангидридом и формальдегидом; получаемый продукт обладает повышенными кислотным числом и температурой размягчения, а также отсутствием склонности к кристаллизации. Она используется взамен живичной канифоли в различных отраслях промышленности, в основном в производстве шин и резинотехнических изделий. При взаимодействии канифоли с фумаровой кислотой или малеиновым ингидридом и алкилсульфидным соединением получается осветленная модифицированная экстракционная канифоль, применяемая для проклейки высокосорт-

ных видом бумаги взамен живичной канифоли, в рецептурах некоторых красок. Осветленная экстракционная канифоль ЭО, получаемая при взаимодействии ее с алкилсульфидным соединением, предназначена для производства мыла, заменяя часть растительных и животных жиров. Возможно ее использование и в других отраслях, в частности в целлюлозно-бумажной, шинной, резинотехнической и др.

Модификации подвергается также часть талловой, живичной канифоли.

В производстве каучука используется в основном диспропорционированная канифоль в виде калиевых или натриевых солей. При диспропорционировании протекает процесс перераспределения водорода в молекулах смоляных кислот, в результате которого ненасыщенные кислоты абиетинового типа превращаются в смесь дегидроабиетиновой и гидрированных смоляных кислот, улучшаются свойства канифоли в нужном при ее использовании направлении.

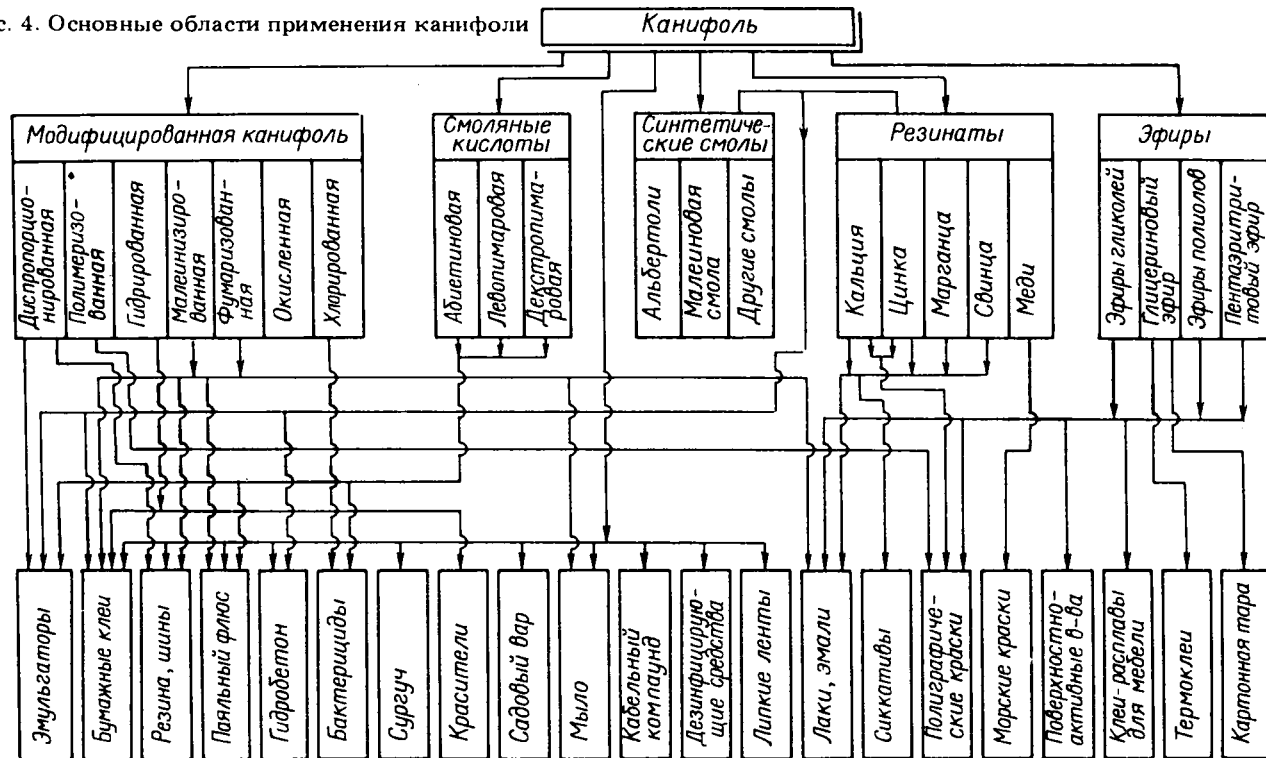
Основные области использования канифоли приведены на рис. 4.

Все более широкое применение находят эфиры канифоли: так, сложный эфир глицерина и полимеризованной живичной канифоли входит в состав клеев-расплавов, применяемых для склеивания кромок щитовых деталей слоистым пластиком и другими облицовочными материалами, а глицериновый эфир модифицированный фумаровой кислотой талловой канифоли, является адгезионной добавкой при изготовлении клеев-расплавов, применяемых во влагонепроницаемом гофрированном картоне по методу термосклеивания. Такой картон необходим при производстве тары взамен деревянной для упаковки и хранения пищевых продуктов.

Основным потребителем глицеринового эфира канифоли является лакокрасочная промышленность (для масляных лаков).

Глицериновый эфир малеинизированной живичной канифоли используют для получения масляных и нитроцеллюлозных лаков и эмалей. При изготовлении офсетных красок полиграфическая промышленность применяет пентаэритритовые эфиры малеинизированной живичной канифоли, а продукт частичной этери-

Рис. 4. Основные области применения канифоли



фикации живичной канифоли глицерином обладает высокими электроизоляционными свойствами и расходуется на изоляционные пропиточные составы в производстве силовых высоковольтных кабелей. Глицериновый эфир экстракционной канифоли, модифицированной формальдегидом, используется в термопластичных клеях, в частности как компонент мебельных термопластичных клеев. Выпускаются и другие виды эфиров канифоли, используемые для получения самоблестящих составов, термоклеев для бесшвейного скрепления книг и журналов.

В СССР вырабатываются также резинаты — соли тяжелых металлов канифоли для изготовления лаков и красок. Так, резинат кальция, приготовленный на основе полимеризованной канифоли, входя в состав печатных красок, обеспечивает их высокие печатно-технические свойства, не изменяющиеся в процессе длительного хранения и красок и печатных изделий.

Скипидар и продукты из него. Выше упоминалось, что вторым важнейшим продуктом переработки экстрактивных веществ хвойных пород при переработке живицы, в канифольно-экстракционном производстве, при переработке побочных продуктов сульфатцеллюлозного производства является скипидар.

В СССР производится около 35 тыс. т скипидара, в том числе около 50 % живичного, экстракционный, сульфатный.

До недавнего времени скипидар использовали в основном как растворитель при производстве лаков, масляных красок и т.п. Однако скипидар и его компоненты являются прекрасным сырьем для синтеза гаммы разнообразнейших уникальных веществ.

При ректификации скипидара выделяют индивидуальные терпены: α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен, дипентен и др.

Все индивидуальные терпены являются сырьем для синтеза разнообразных продуктов. Так, α -пинен — для синтеза камфена, камфары, аллооцимена, терпенофенольных смол, инсектицидов, синтетического соснового масла, которое находит очень широкое применение в качестве очищающего средства в текстильной промышленности, в качестве дезинфектанта и дезодоранта во многих композициях, при флотации руд цветных металлов и др.

В Норвегии на основе α -пинена осуществлен в промышленном объеме синтез феромона короеда (феромоны — химические вещества, выделяемые некоторыми организмами в окружающую среду, где они играют роль знаков для других особей этого же вида).

β -пинен и Δ^3 -карен используются в основном для получения душистых веществ; для этих же целей, а также для синтеза твердых политерпеновых смол применяется дипентен.

Среди душистых веществ из α -пинена получают вербенол, верникол, эленол; из β -пинена — линалоол; гераниол; на основе камфена — кедрол, мустерон, санталидол; из Δ^3 -карена и дипентена — бергамилат, вальтерилацетат, вальтерол, нопилат, нопинол и др.

На рис. 5 показаны основные направления использования скипидара.

Из скипидара и побочных продуктов его переработки получают различные смолы: окситерпеновую (для выработки нитроцеллюлозных лаков и эмалей, некоторых эпоксидных клеев), политерпеновые (для производства различных адгезивов), терпенофенольные.

При алкилировании фенолформальдегидной смолы терпенами производят пленкообразующие олифы, позволяющие при их использовании заменить 15—25 % подсолнечного и других растительных масел в рецептурах олиф.

Высокомолекулярный продукт алкилирования фенола терпенами — терпенофенольная смола является компонентом клеев-расплавов и клеев для липких лент различного назначения. Она заменяет эфиры канифоли в этих клеях.

Освоено производство на основе камфена изоборнилфенилового эфира, используемого в композиции эпоксидного клея вместо дибутилфталата.

При очистке экстракционного скипидара методом ректификации в качестве кубового продукта остаются так называемые полимеры, представляющие собой концентрат терпеновых спиртов, сесквидитерпеноидов. Кубовой продукт при дистилляции разделяют на две фракции: концентрат терпеновых спиртов и концентрат сесквидитерпеноидов. Обе фракции обладают дезодо-

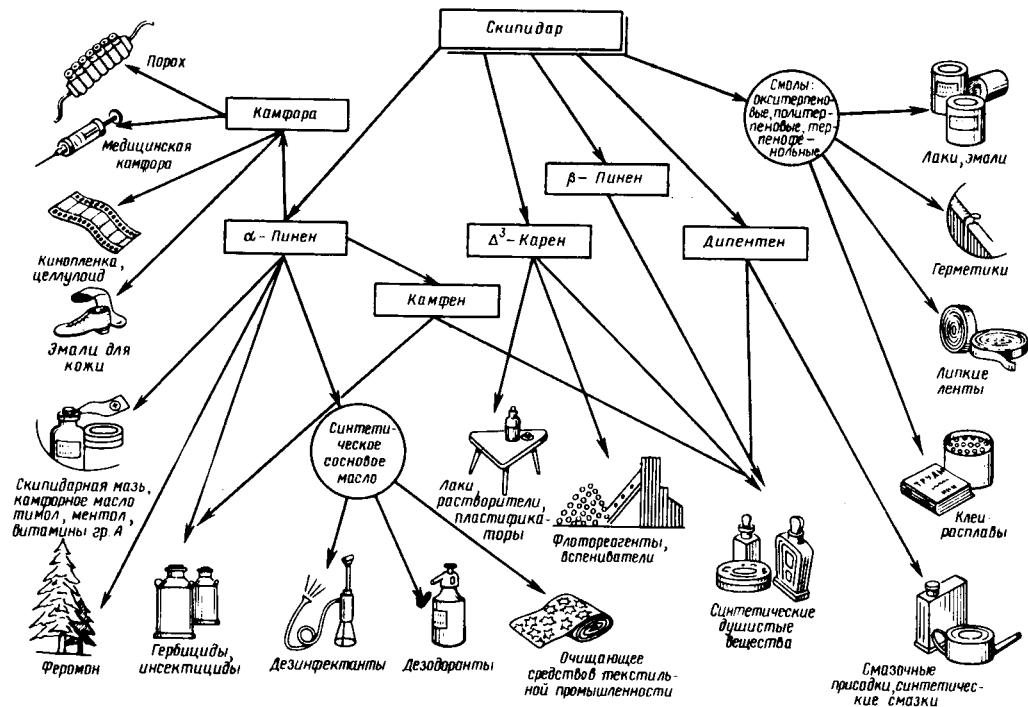


Рис. 5. Основные направления использования скипидара

рирующим и дезинфицирующим действием; их применение уменьшает падеж птицы на 2—5 % и увеличивает ее привес на 5—8 %. Обработка зерна овса препаратом терпеновых спиртов повышает урожай его на 11 %, а обработка растений хмеля препаратом сесквидитерпеноидов дает прибавку урожая на 20 % и улучшает качество хмеля.

Несомненно одно, что с развитием химии терпенов будет появляться все большее число новых продуктов.

ДРЕВЕСНЫЕ ОТХОДЫ — ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ КОРМОВАЯ БАЗА

Лесосечные отходы и отходы деревообработки — огромный источник дополнительного корма для животных. При больших возможностях в стране существует значительный дефицит в легкоперевариваемых углеводах, а также витаминах, минеральных веществах, клетчатке, жирах для животных. И здесь роль ресурсов леса велика, поскольку общее количество неиспользуемых древесных отходов в СССР, занимающего первое место в мире по рубке леса, огромно. Не затрагивая древесной зелени общие ресурсы отходов в виде мелких и средних ветвей и вершин составляют почти $1/3$ всех лесосечных отходов.

Разумеется, невозможно использовать всю эту массу, так как неизбежны потери, особенно древесной зелени, при лесозаготовках, транспортировке, однако если утилизировать только $1/3$ часть их, то и это составит добавку в корм более 15—20 млн. м³.

Во многих странах мира в больших объемах ведутся исследования по разработке различных технологий вовлечения древесных отходов в кормовой баланс крупного рогатого скота. Из опыта ряда стран известно, что обработанные кислотами, щелочами древесные отходы могут заменить в рационах жвачных животных до $1/3$ зерна.

Используются разнообразные приемы получения кормов из древесного сырья (о коре и древесной зелени будет сказано ниже).

Широко используемые методы подготовки древесных отходов как кормового продукта заключаются

в обработке измельченного сырья раствором гидроксида натрия, аммиаком или гидроксидом аммония, а также путем кислотного или ферментативного гидролиза. Пропитка соломы или других грубых кормов растворами гидроксида натрия в течение нескольких часов при низких температурах приводит к повышению перевариваемости полисахаридов, что позволяет использовать их в качестве корма. При таких методах обработки основные изменения претерпевают гемицеллюлозы.

Создана технология получения кормовой осажаренной древесноволокнистой массы с использованием установки горячего размола древесного сырья. Для усиления гидролитической деструкции древесины она предварительно обрабатывается 0,8—1 %-ным раствором серной кислоты, в пропарочной камере обрабатывается острым водяным насыщенным паром при избыточном давлении 1—1,2 МПа и температуре 180—190°C и затем подвергается размолу. Полученная масса нейтрализуется водно-аммиачным паром или газообразным аммиаком. В результате такой совмещенной гидролитической и механической обработки сырья, при которой происходит частичная деструкция и разрыв лигноуглеводных связей, полисахариды гемицеллюлоз превращаются в простые сахара, а целлюлоза становится легкоусвояемой. Получается хороший корм для крупного рогатого скота.

По наиболее распространенному способу древесина лиственных пород обрабатывается насыщенным паром при температуре выше 180°C в течение 10—20 мин, и без какой-либо дополнительной обработки такое осажаренное сырье может использоваться в качестве корма для жвачных животных. Если обработанную паром в этих условиях древесину проэкстрагировать водой, то образующийся раствор гемицеллюлоз можно подвергнуть гидролизу и последующей ферментативной обработке с получением кормовых дрожжей, промытые волокна использовать как фураж.

По другому методу древесина любых пород обрабатывается смесью органических растворителей и воды при повышенной температуре. Лигнин и гемицеллюлозы переходят при этом в раствор и разделяются методами осаждения и выпаривания. Гемицеллюлозы

Характеристика перевариваемости и кормовой ценности различных видов древесных отходов

Вид отходов	Средняя перевариваемость сухого вещества, %	Содержание кормовых единиц в 1 кг абс. сухой массы*
Листья, хвоя	50—70	0,6—0,7
Мелкие ветви диаметром, см:		
до 1,5	35—50	0,35—0,45
до 3	25—40	0,25—0,35
Кора без развитого пробкового слоя	30—50	0,25—0,40
Осиновая древесина	25—30	0,2—0,35
Средние ветви диаметром до 3—5 см	20—30	0,15—0,25
Средние ветви осины	30—40	0,25—0,35
Кора с развитым пробковым слоем	10—25	0,05—0,2
Древесина лиственных пород (кроме осины)	18—20	0,05—0,15

* В СССР за кормовую единицу принята питательность 1 кг овса.

используются так же, как и в предыдущем способе, а лигнин, получаемый в виде порошка, почти не содержит углеводов и является хорошим сырьем для синтеза на его основе ценных химикатов. Твердый остаток представляет собой целлюлозу и используется в качестве фуража или для получения глюкозы кислотным или ферментным гидролизом.

Известен так называемый лесной комбикорм — смесь из 50 % хорошо измельченных растительных отходов с зелеными элементами и кормового сахара, зерновых отходов или концентратов.

Кормовая мука готовится из ветвей, осиновой древесины, опавших листьев, коры и др. Кормовое волокно из различного древесного сырья, в основном из осиновой древесины, получают на дефибраторных установках с кислотным катализатором.

Смесь веток кустарника, опавших листьев различных древесных пород и свежей древесной зелени — лесной силос.

Хорошим кормом скоту является гемицеллюлозы

из сточных вод предприятий по производству древесноволокнистых плит мокрым способом; в них содержится до 55 % усвояемых углеводов. Сульфитные щелоки, гидролизный лигнин при использовании в качестве консервирующей добавки при силосовании зеленых кормов сокращают их потери.

Все эти приемы получения кормов позволяют повысить питательную ценность сырья: метод неполной деструкции клетчатки в 1,5—2 раза, метод неполной деструкции клетчатки с микробиологической обработкой в 2,5—4 раза, метод полной деструкции (гидролиз) в 5—10 раз.

В таблице приведена характеристика кормовой ценности и перевариваемости питательных веществ различного древесного сырья.

КОРА — ЦЕННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

Ежегодно на предприятиях деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности накапливается около 15—18 млн. м³ коры, а используется всего 4—5 млн. м³. В местах переработки древесины ее скопилось к настоящему времени более 100 млн. м³.

Кора как отход производства при хранении оказывает вредное воздействие на окружающую среду, поскольку в процессе ее разложения выделяются вредные для животных и растений вещества фенольного ряда. Между тем кора является ценным химическим сырьем.

Кора содержит до 30—40 % экстрактивных веществ: алифатические углеводороды, спирты, жирные кислоты, терпены, смоляные кислоты, стеролы, фенолы, комплекс оксикислот (в бересте березы до 20—30 % суберина), 2—5 % минеральных веществ, в основном кальций и калий, также магний, натрий, железо, бор, медь, марганец, фосфаты и др., целлюлозу, лигнин и другие незэкстрагируемые полисахариды. Кора лиственных и хвойных пород содержит также 1,5—3,5 % протеина, 1—3 % сахара, а кора осины — еще до 10 % жира, в лубе коры березы высокое содержание биологически активных веществ.

Основными направлениями использования коры являются энергетическое — на топливо, механическое —

в качестве наполнителя в производстве плитных материалов, удобрения в сельском хозяйстве, сырья для химической промышленности. Весьма интересным направлением является использование коры в качестве сорбента — для сбора разливов нефти с поверхности водоемов.

Одной из важнейших проблем, определяющих перспективу использования коры в различных направлениях, является превращение ее в удобный для транспортирования и применения вид — получение брикетов.

До настоящего времени кора используется недостаточно, в основном ее применяют пока в качестве топлива. На предприятиях Швеции, Канады, Финляндии при переработке древесины сжигается 60—80 % коры, 1 т коры влажностью 60 % эквивалентна при сжигании в топках котлов 0,17 т условного топлива. Однако сжигание коры малоперспективно из-за низкой теплотворной способности, необходимости больших затрат на ее сушку и может иметь значение лишь для некоторых энергетически необеспеченных районов страны.

Кора может быть использована для производства плитных материалов, а также масс древесных прессовочных с применением фенолоформальдегидного связующего. Однако едва ли кора будет иметь перспективу широкого использования в этом направлении, и ограничится это использование, по-видимому, только производством теплоизоляционных плит.

Получение дегтя из бересты и из березовой коры — ее заменителя; производство дубильных экстрактов и различных химических веществ; пирогенетическая переработка коры с получением активных осветляющих углей, древесных смол; компост для закрытых грунтов; сочетание гидролитической обработки с ферментацией с получением кормовой массы и спирта; источник производства грубых кормов — далеко не полный перечень областей применения коры.

Наибольшее значение как химическое сырье кора имеет в качестве источника гаммы таких ценных веществ, как таннины — прекрасные дубители кожи. В коре ивы, лиственницы, дуба, ели и других пород дерева до 10—20 % танина.

На экстракции дубильных веществ растительного происхождения из коры и древесины ряда пород

дерева основано дубильно-экстрактовое производство. Дубильные экстракты представляют собой водные вытяжки из коры и древесины, упаренные до определенной концентрации или высушенные до твердого состояния. Из коры некоторых пород извлекают стрихнин, хинин — физиологически активные вещества.

При экстракции коры дугласовой пихты на одном из химических заводов в США получают тонкогранулированную пробку, порошкообразные наполнители для связующих, высококачественный растительный воск, пригодный для использования в производстве копировальной бумаги, смесей для полировки, косметических средств. Бетулин и суберин — воскообразные вещества, содержащиеся в бересте березы, могут служить сырьем для получения поверхностно-активных веществ.

При обработке коры осины водой и этиловым спиртом извлекается до 25—28 % экстрагируемых веществ от массы абс. сухой коры. Спиртовые экстракты состоят на 38 % из кислот. Они используются в качестве добавки к корму животных, 45 % нейтральных веществ и 17 % фенольных соединений. Водные экстракты состоят из таннидов.

При комплексной переработке пихтовой коры можно получить хвойный воск, хвойный экстракт, хлорофиллсодержащую пасту и кормовую муку, а масло из пихтовой коры может быть использовано в парфюмерной промышленности и для производства препаратов бытовой химии.

Кора вместе с другими древесными отходами — крупнейший потенциальный источник протеина для кормления скота. В этом качестве обычно используется кора осины, так как перевариваемость сухого вещества коры осины равна 45 % перевариваемости березы, но для повышения перевариваемости верхний слой отделяют при измельчении сухой коры в молотковых дробилках, хвойных пород. Повышение качества корма достигается при его запаривании в кормозапарниках в течение 2—3 ч в горячей воде, а также путем добавки комбикормов, мочевины и т.п. В коре осины около 33 % полисахаридов, из которых 20—23 % трудногидролизуемые, а остальные легкогидроли-

зуемые, что и определяет ее более широкое использование в качестве корма для животных.

Хорошо скармливается перемешанная с другими кормами запаренная или высушенная измельченная кора осины и березы.

Весьма перспективно применение коры с добавками азота и фосфора в сельском хозяйстве в качестве удобрения для почв особенно для тепличных грунтов. Ценность коры, как компонента удобрения — хорошая гигроскопичность, адсорбционная способность; кора, точнее корокомпост, оказывает благотворное влияние на структуру глинистых, суглинистых и песчаных почв. Кора способна удерживать воду даже в период засухи, из коры медленно выделяются питательные вещества, необходимые для роста растений; к тому же она улучшает воздухообмен в почве и условия жизнедеятельности растений. Принципиальным условием получения удобрений является измельчение коры, тщательное перемешивание с минеральными азотсодержащими добавками и компостирование. Перспективны корокомпосты с добавкой последрождевой барды или лигносульфонатов и особенно с высушенным свиным навозом.

ДРЕВЕСНАЯ ЗЕЛЕНЬ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Масса только одной древесной зелени при рубке около 400 млн. м³ леса в СССР может быть оценена цифрой 30 млн. т, из которых в настоящее время используется только 10—15 % для получения витаминной муки, веточного корма и химической переработки. В этой массе зелени содержится до 1 млн. т протеина. В древесной зелени вырубленного с 1 га леса протеина больше, чем можно получить с 1 га посева зерновых культур.

При этом древесная зелень при небольшой обработке может быть непосредственно скормлена животным. Древесная зелень — богатейший сырьевой источник биологически активных веществ, который можно применять с большой пользой. Особый интерес представляет древесная зелень хвойных пород, запасы которой практически неограниченны; на лесосеках ежегодно остается до 20 млн. т.

Под древесной зеленью, как уже отмечалось, понимают листья, хвою и неодревесневшие побеги с ограниченной примесью коры и древесины. На 1 пл. м³ ствольной древесины в среднем приходится у осины 36 кг, у березы 32; у ели 74, у сосны 60 кг древесной зелени в свежезаготовленном виде. На каждый гектар насаждений в рубках главного пользования можно заготавливать от 9 до 24 т.

Химические вещества, входящие в состав древесной зелени, могут быть разделены на девять классов. Трудно перечислить все вещества, входящие в состав этих классов, приведем лишь некоторые из них.

Белки и нуклеиновые кислоты составляют 5—16 % от сухой массы хвои, листьев березы. Среди белковых веществ протеины или простые белки, полипептиды, протеиды или сложные белки, свободные аминокислоты, ферменты. Водно-, спирто- и щелочерастворимые группы простых белков древесной зелени обладают высокой биологической активностью, так как сумма незаменимых аминокислот в них составляет 30—45 % от суммы всех аминокислот. Содержится в них также 4—7 % лизина, 7—12 % лейцина.

Углеводы — моносахариды, олигосахариды и полисахариды составляют 70—80 % от абс. сух. массы древесной зелени. В хвое сосны и ели около 35 % полисахаридов, в основном целлюлоза и крахмал; из моносахаридов в хвое сосны содержатся глюкоза и фруктоза, а в листьях березы — глюкоза и манноза.

Липидов в хвое сосны, ели 7—12 %, в листьях березы 5—11 % от абс. сух. массы. Это самый обширный класс, включающий глицерины, воски, стерины, фосфолипиды, эфирные масла, спирты, альдегиды, кетоны, жирные кислоты, хиноны и др. Хвоя пихты содержит 5 % эфирного масла, а сосны 0,3—0,6 %. Наиболее изучены из этого класса хлорофилл и каротин. Содержание каротина колеблется в широких пределах, в том числе резко меняется по временам года. Среднегодовая масса каротина в хвое ели 70—90, в хвое сосны 100—150, а в листьях березы — 187 мг/кг абс. сух. вещества. До 1/3 массы древесной зелени составляют фенольные соединения, в том числе мономерные — оксибензойные, оксикоричные и другие полимерные соединения — лигнин, дубильные вещества.

Среди жиро- и водорастворимых витаминов — витамины группы С, Е, К и В. В состав древесной зелени входят также алкалоиды, гликозиды, органические кислоты и минеральные вещества. Органические кислоты представлены яблочной, лимонной, уксусной, гликолевой, пировиноградной и многими другими, а в состав минеральных веществ входят микро- и макроэлементы. Растениям для роста необходимо 16 элементов: углерод С, водород Н₂, кислород О₂, азот N₂ — из воздуха, а остальные из почвы, в том числе макроэлементы калий К, кальций Са, магний Mg, фосфор Р и сера S и микроэлементы железо Fe, медь Cu, цинк Zn, марганец Mn, молибден Mo, хлор Cl.

Основными направлениями использования древесной зелени являются кормовые добавки, получение эфирных масел, витаминной муки, выделение экстрактивных веществ различного назначения — хлорофиллокаротиновой пасты, хлорофиллина натрия и др.

Разработаны различные технологические схемы химико-механических способов переработки древесной зелени, различающиеся используемыми растворителями (бензином, водой, этиловым спиртом, изопропиловым спиртом и др.). При комплексной переработке проэкстрагированная древесная зелень используется в качестве компоста или для скармливания скоту. Вообще же хвойную витаминную муку получают путем скоростной сушки и измельчения хвои с регламентированной примесью коры, древесины, почек и т.п. Ее используют в качестве витаминной добавки к комбикормам или для непосредственного скармливания животным и птицам как биологически активную добавку при суточной дозе 5—7 % для животных и 3 % для птиц. В хвойной муке содержатся легко усвояемые организмом животных и птиц белки, каротин, фолиевая и другие кислоты, витамины В₁, В₂, С, Е, РР, К и др., марганец, медь и другие элементы. Кормовая ценность древесной зелени 0,6—0,7 кормовой единицы. Добавка в корм животных и птиц 1 г муки на килограмм их живого веса способствует быстрому прибавлению в весе, улучшает их общее состояние и повышает вкусовые качества молока и мяса.

Весьма ценным является биоактивный продукт хвойный клеточный сок, технология получения и

проверка действия которого выполнены совсем недавно. Этот сок получают в количестве 100—200 л из 1 т еловой древесной зелени. Использование его в виде кормовой добавки в рацион скота позволяет увеличить привес, удои и положительно влияет на потомство.

В нашей промышленности в настоящее время в основном применяется технология получения бензинового и водного экстрактов с переработкой отработанной хвои в кормовую муку. При водной экстракции древесной зелени используют около 10 % исходного сырья, при бензиновой — 5 %, а при последовательной экстракции водой и органическим растворителем почти 20 % древесной зелени. Остаток используется в качестве кормовой муки. При экстракции хвойной древесной зелени горячей водой получают экстракт хвойный натуральный, используемый для приготовления лечебно-профилактических и тонизирующих ванн при заболевании нервной системы, сердечно-сосудистой системы и при ревматических болях и способствующий улучшению общего состояния организма. При обработке древесной зелени сосны бензином (трихлорэтиленом) из экстракта получают хлорофиллокаротиновую пасту (суммарные экстрактивные вещества без восков и эфирных масел), а из экстракта древесной зелени ели — хлорофиллсодержащий продукт — хлорофиллин натрия. На 1 т экстракта 50 %-ной влажности расходуется 5,8 т древесной зелени.

В качестве побочных продуктов при этом вырабатываются хвойный воск, эфирные масла, провитаминный концентрат, бальзамическая паста. Все они в основном используются в изделиях парфюмерно-косметической промышленности в качестве биологически активных добавок, и только тяжелое эфирное масло используется в медицине для производства препарата "Пинабин" для лечения почечных заболеваний. На базе экстрактов из древесной зелени в парфюмерно-косметической промышленности выпускается свыше десяти продуктов — зубные пасты, мыло, шампуни, тонизирующие средства для ванн и др.

При экстракции древесной зелени изопропиловым спиртом из 1 т абс. сухого сырья можно получить 10—11 кг феофитина, 60 кг ПВК (пигментно-витаминно-

го концентрата), 150 кг БВК (белково-витаминного концентрата).

С лечебной целью используют нераскрытые весенние почки сосны. Полученные из почек сосны препараты действуют мочегонно, желчегонно, болеуспокаивающе, противовоспалительно. Отвар, настойку сосновых почек принимают внутрь при бронхите, пневмонии, язвенной и почечно-желчнокаменной болезнях. Отвар сосновых почек применяются при хронических бронхитах, застарелых сыпях, ревматизме.

В целом следует отметить, что продукты химической переработки древесной зелени обладают антимикробными свойствами, увеличивают привесы животных и птицы, лечат раны, ожоги, язвы, повышают защитные свойства организма.

Как следует из описанного выше, древесная зелень является истинно "кладовой" биологически активных веществ, которая еще полностью не раскрыта и запасы которой используются в чрезвычайно малых объемах. Самыми распространенными на Земле и можно сказать реликтовыми являются хвойные породы дерева — сосна и ель. Не поэтому ли из-за своей древности хвойные деревья (точнее многие экстрактивные вещества, содержащиеся в разных частях дерева, которые миллионы лет создавала природа) обладают более сильной биологической активностью, более ценными лекарственными свойствами чем вещества древесной зелени и других частей дерева лиственных пород, которые появились на Земле много позже хвойных.

К месту будет напомнить о пихтовом эфирном масле — продукте, получаемом из древесной зелени пихты (пихтовой лапки) путем его отгонки с помощью водяного пара. Это масло содержит до 40 % борнеола и борнилацетата, 20 % камфена и 10 % α -пинена. Из него получают оптически деятельную медицинскую камфару (средство, усиливающее сердечную деятельность, возбуждающее центральную нервную систему, особенно дыхательный и сосудодвигательные центры). Следует заметить, что камфара в значительной массе содержится в масле, получаемом из древесины, листьев и корней камфарного лавра, произрастающего в Японии и Вьетнаме. Из него получают натуральную камфару.

Пихтовое масло — уникальный продукт природы: препараты из него оказывают благотворное влияние при лечении обширных ожогов и сильных обморожений, при лечении рахита, радикулита и в стоматологической практике. Пихтовое масло, как и древесная зелень многих пород дерева, содержит фитонциды, обладающие сильными бактерицидными, дезинфицирующими свойствами.

Вообще же промышленное значение имеет около 200 видов растений, содержащих эфирное масло. Из эфирных масел различных растений выделено свыше 1000 индивидуальных органических соединений. Эфирные масла используют главным образом в производстве парфюмерных и косметических продуктов, некоторые — в медицине (анисовое, мятное) и в пищевой и консервной промышленности (имбирное, тминное, укропное и др.).

Прогнозы по лесохимии, по крайней мере на ближайшую перспективу, не всегда сбываются. Однако необходимо отметить, что биомассу следует рассматривать не как источник конкурентоспособных основных химикатов, получаемых из угля и нефти, которые мы добываем из недр земли и, к месту отметить, являющиеся не чем иным, как остатком растений и животных, населявших землю миллионы лет назад, а как источник получения специальных химикатов, преимущество которых состоит в том, что они (полученные из биомассы) обладают уникальной молекулярной структурой.

Спрос на них по мере успехов химии, развития новых химических методов производства будет возрастать. Так произошло с жирными кислотами таллового масла, талловой канифолью, некоторыми репеллентами, ростовыми веществами, различными биологически активными соединениями, извлекаемыми из нейтральных веществ, сескви- и дитерпенов живицы различных пород дерева. Так, несомненно, будет и с другими лесохимическими продуктами.

В ближайшие 15—20 лет возникнут на базе древесного сырья новые производства, новые отрасли и подотрасли промышленности, названия которых не будем сегодня предсказывать.

Безбрежен "зеленый океан" Земли, но нужна

постоянная забота о нем: не только постоянное восстановление и расширение лесных площадей и полное использование заготавливаемого растительного сырья. Необходимо беречь лесное богатство, разумно расходовать, полностью использовать все отходы переработки древесного сырья. Нужно сохранять лес не только как источник "химии зеленого золота", т.е. сырья для промышленности, но и как красоту природы, как морально-нравственную категорию, без которой не может быть человека коммунистического общества с высокими нравственными качествами.

На протяжении всей истории человечества лес был нужен человеку: топливо — для защиты от холода и для приготовления пищи, строительный материал — для жилья. Лес давал людям различные предметы домашнего обихода, затем орудия производства, машины, корабли, а сегодня — огромную массу предметов, различных продуктов, химических веществ, кратко упомянутых в этой книге.

Лес — неисчерпаемый клад сырья для органического синтеза. Источники пополнения этого клада — солнце, воздух и вода — практически вечны.