

П. Г. УГРЮМОВ

**ХИМИЧЕСКАЯ
ПЕРЕРАБОТКА
УГЛЕВОДОВ
ЖИРОВ
И БЕЛКОВ**

УЧПЕДГИЗ · 1958

П. Г. УГРЮМОВ

ХИМИЧЕСКАЯ
ПЕРЕРАБОТКА
УГЛЕВОДОВ, ЖИРОВ
И БЕЛКОВ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ПОСОБИЕ ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
Москва 1958

СОДЕРЖАНИЕ

Глава I. Термическая переработка древесины	7
Древесина как химическое сырье	—
Термическая переработка древесины	13
Введение. Исторический очерк	—
Химические процессы термического разложения древесины	19
Сухая перегонка древесины	21
Продукты сухой перегонки	28
Газификация древесины	32
Получение смолы, скипидара и канифоли	36
Смоло-скипидарное (смолокурениое) производство	37
Канифольноэкстракционное производство	38
Канифольно-терпентинное производство	40
Литература	41
Глава II. Производство и химическая переработка целлюлозы	43
Сульфитный способ получения целлюлозы	—
Использование побочных продуктов и отходов	52
Сульфатная целлюлоза	—
Производство и использование древесной массы	55
Производство бумаги	57
Искусственное волокно	66
Получение вискозного волокна	68
Штапельное волокно	77
Производство и применение целлофана	78
Производство искусственного волокна по медиоаммиачному способу	79
Ацетатный шелк	83
Эфиры целлюлозы	88
Азотнокислые эфиры целлюлозы	89
Бездымный порошок	93
Целлулоид	94
Нитролаки и нитрозмали	95
Литература	96
Глава III. Гидролиз полисахаридов древесины	97
Общие сведения	—
Получение этилового спирта	102
Побочные продукты гидролизного производства	105
Гидролиз концентрированными кислотами	108
Литература	111
Глава IV. Производство сахаристых веществ	112
Крахмало-патоchnое производство	—
Получение крахмала из картофеля	113
Получение крахмала из кукурузы	115
Производство патоки	116

Производство декстринов	119
Производство глюкозы	120
Свеклосахарное производство	—
Исторические сведения	122
Химический состав свеклы	123
Выделение сахара из свеклы	140
Использование отходов	141
Литература	141
Глава V. Производства, основанные на ферментативных процессах	142
Брожения и их роль в промышленности	—
Производство спирта	146
Исторические сведения	—
Получение спирта из картофеля	148
Приготовление солода	—
Осахаривание крахмала	150
Спиртовое брожение	154
Выделение и очистка спирта	160
Побочные продукты и отходы	162
Пивоварение	164
Приготовление солода	165
Затираание	166
Варка сусла	167
Использование побочных продуктов	173
Получение уксусной кислоты	—
Получение масляной кислоты	177
Получение молочной кислоты	179
Получение лимонной кислоты	182
Ацетоно-бутиловое брожение	187
Литература	189
Глава VI. Химическая переработка жиров	190
Общая характеристика жиров	—
Производство олиф, лаков, линолеума	194
Гидрогенизация жиров	197
Производство маргарина	204
Производство жирных кислот и глицерина	206
Методы расщепления жиров	—
Выделение и очистка глицерина	210
Выделение жирных кислот и их использование	211
Производство мыла	212
Исторические сведения	—
Физико-химические свойства мыла	213
Варка мыла	214
Моющее действие мыла	219
Синтетические моющие средства	220
Литература	222
Глава VII. Переработка белковых веществ в промышленности	223
Общие сведения о белках	223
Получение казеина и его применение	230
Пластмассы на основе белков	232
Белковые клеи	235
Производство желатина	237
Кожевенное производство	238
Литература	253

ОТ АВТОРА

Промышленный органический синтез (получение топлива, растворителей, высокополимеров и т. д.) основывается на минеральном углеродистом сырье: нефти, каменном угле и природных газах. Кроме того, многие органические вещества могут быть получены из природного сырья, т. е. из органических соединений, синтезируемых растениями и животными. Такие соединения являются представителями трех основных групп природных веществ: углеводов, жиров и белков. Одни из них, а именно углеводы, весьма широко используются в химической и пищевой промышленности (переработка древесины различными способами, добыча и переработка крахмалистых и сахаристых продуктов), другие — жиры — занимают несравненно меньшее, но все же значительное место в промышленности (главным образом пищевой и мыловаренной), третьи — белки — широко используются в пищевой промышленности и в незначительной степени в других производствах (некоторые виды пластмасс, кожевенное производство).

Настоящее пособие имеет целью показать значение углеводов, жиров и белков в промышленности, дать краткое описание современных производств, перерабатывающих указанные группы веществ, а также свойств и путей использования в народном хозяйстве продуктов этих производств: целлюлозы, крахмала, сахаров, спирта, органических кислот, смол, скипидара, жиров, мыл, белковых пластмасс и др. Это описание дано без излишних технологических подробностей с упором на выяснение сущности химических превращений, которые имеют место при переработке веществ в промышленности.

Материал расположен по степени значимости природных веществ в народном хозяйстве: сначала рассматриваются углеводы, затем жиры и, наконец, белковые вещества.

Настоящая работа является по идее продолжением нашей книги «Органический синтез в промышленности» (Учпедгиз, 1955) и преследует ту же основную цель — дать преподавателям химии и учащимся техникумов и нехимических вузов иллюстративный материал к курсу органической химии. Однако здесь рассматриваются не процессы синтеза органических веществ, а химические превращения, имеющие место при переработке готовых природных веществ.

Имея в виду дальнейшее развитие в нашей стране производств, основанных на химической переработке продуктов и отходов

сельского и лесного хозяйства, можно надеяться, что популярное описание химизма и аппаратного оформления важнейших из этих производств заинтересует и более широкий круг читателей.

Обработка для печати столь разнообразного материала потребовала помощи со стороны специалистов, работающих в соответствующих отраслях промышленности. Просмотр отдельных глав любезно взяли на себя следующие ученые и инженеры: лауреат Сталинской премии доцент А. А. Ливеровский (гл. I); кандидат технических наук, доцент В. А. Грабовский (целлюлоза); инженер Н. А. Розенбергер (бумага); инженер Н. К. Шенков (искусственное волокно); инженер В. Давыдов (медноаммиачный шелк); кандидат технических наук А. Я. Авербух (эферы целлюлозы); инженер М. М. Сапиро (гл. III); кандидат технических наук Л. М. Агеев (гл. IV); кандидат технических наук А. Ф. Федоров (спирты); Б. И. Горб (пивоварение); кандидат технических наук П. Д. Купчинский (гл. VI).

Названным товарищам выражаю глубокую благодарность за их ценные указания.

Автор

ГЛАВА I

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

Древесина как химическое сырье

Растительный мир является наиболее распространенным источником органических веществ. По данным А. А. Ничипоровича (3) наземные растения земного шара связывают ежегодно путем фотосинтеза около 20 млрд. т углерода и водные растения около 155 млрд. т, т. е. всего 175 млрд. т углерода (а возможно, в 2—3 раза больше), в то время как ежегодное мировое потребление угля и нефти составляет около 2,4 млрд. т¹.

К числу важнейших богатств растительного мира относятся леса — эти грандиозные естественные «предприятия», деятельность которых заключается в синтезе и накоплении органических веществ, используемых человеком в различных направлениях. Естественный растительный материал — древесина — находит главное применение в строительстве и в качестве топлива, но все большие и большие количества ее идут на химическую переработку. Таким образом, леса являются источником сырья для химической переработки, на основе которого развиваются специальные отрасли промышленности.

По лесным богатствам Советский Союз стоит на первом месте в мире: почти одна треть всех лесов земного шара находится на территории нашей страны (занимая площадь свыше 600 млн. га).

Растительное сырье используется в настоящее время в огромных количествах. Ежегодно мировое потребление одной только древесины составляет не менее миллиарда тонн.

Учеными проделана большая работа по изучению химического состава и свойств древесины и других растительных материалов. Эти работы являются научной основой для разработки рациональных методов использования растительного сырья (главным образом древесины) для получения целлюлозы, искусственного

¹ По статистическим данным, опубликованным в *Monthly Bulletin of statistics*, 1956, № 2 (statistical Office of the united Nations), мировая добыча угля (без СССР) в 1954 году составила 1288 млн. т и нефти 630 млн. т. В СССР в 1954 году было добыто угля 347 млн. т и нефти 59,3 млн. т (статистический сборник «Народное хозяйство СССР», Гос. статистич. издательство, 1956).

волокон, порохов, киноплёнки, лаков, этилового спирта, ароматических соединений и некоторых полупродуктов для органического синтеза.

Древесина, т. е. стенки мертвых растительных клеток, состоит из трех групп веществ: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. К этим веществам в небольших количествах примешиваются растворимые в воде сахара, пектиновые вещества, дубильные вещества, смолы, жиры и азотистые органические соединения. Таким образом, химический состав древесины очень сложен и неодинаков у разных пород деревьев, хотя элементарный состав древесины разных пород почти одинаков. Абсолютно сухая древесина¹ содержит около 50% углерода, 6% водорода, 43% кислорода и 0,1% азота. Из этих элементов образуются различные вещества, входящие в состав органической части древесины. Кроме того, в состав древесины входит от 0,3 до 1% минеральных веществ (зола). Главнейшие вещества золы — углекислые соли кальция, калия и натрия. Кроме того, в ней содержатся углекислые, кремнекислые и фосфорнокислые соли магния и железа.

Количественное содержание отдельных составных частей древесины находится в зависимости от породы дерева, части ствола, условий произрастания и т. д.

В таблице 1 приведены данные о составе древесины наиболее важных пород деревьев.

Таблица 1

Состав древесины различных пород деревьев
(в % к весу абсолютно сухой древесины) (1)

Порода	Вещества, растворимые в горячей воде	Целлюлоза ²	Лигнин	Пентозаны	Смолы и жиры
Сосна	4,8	51,6	25,1	9,7	6,4
Ель	3,2	55,2	27,0	11,2	1,9
Лиственница	14,8	51,6	24,3	10,3	2,4
Береза	2,2	50,3	19,5	26,4	1,2
Осина	3,0	49,2	22,6	22,7	1,5
Бук	1,4	49,6	21,8	25,6	0,9

Остановимся кратко на описании состава, физических и химических свойств отдельных веществ, входящих в состав древесины.

¹ Абсолютно сухой называется древесина, высушенная при 105° до постоянного веса. Древесина, содержащая 15—20% воды к весу абсолютно сухой древесины, называется воздушно-сухой. Свежесрубленная древесина содержит воды до 60 и более процентов к весу абсолютно сухой древесины.

² Содержание гемицеллюлоз как веществ, близких по составу к целлюлозе и трудно от нее отделяемых, дано вместе с целлюлозой.

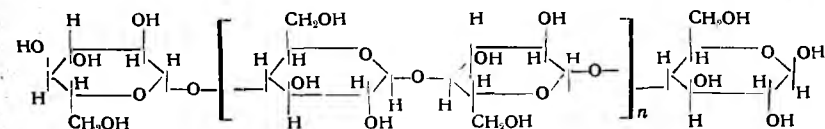
Целлюлоза. Целлюлоза, или клетчатка, относится, как известно, к группе высших полисахаридов состава $(C_6H_{10}O_5)_n$ — гексозанов.

В природных продуктах целлюлоза находится в тесном соприкосновении с другими веществами — гемицеллюлозами, лигнином и другими (пористая ткань целлюлозы как бы пропитана этими веществами). Наиболее чистую целлюлозу мы встречаем в виде хлопка, который даже в неочищенном виде содержит 92—95% целлюлозы. Очисткой хлопка путем экстрагирования из него жировых и воскообразных веществ горячим спиртом и эфиром и путем обработки его кипящим однопроцентным раствором едкого натра в отсутствие кислорода воздуха для удаления пектиновых веществ можно получить продукт, содержащий 99,85% целлюлозы.

В чистом виде целлюлоза представляет собой твердое белое вещество без вкуса и запаха, волокнистого строения, с удельным весом 1,51—1,52. Она нерастворима в органических растворителях; растворяется в концентрированных кислотах, образуя при этом эфиры и гидролизуюсь. Растворяется также с образованием комплексных соединений в концентрированных растворах хлоридов цинка, олова и других тяжелых металлов. Особенно хорошо целлюлоза растворяется в медноаммиачных растворах, давая непрочные комплексы, из которых выделяется почти в неизменном виде. Целлюлоза не плавится, а при нагревании выше 200° разлагается.

Вопрос о химическом строении целлюлозы служил предметом исследований большого количества ученых в течение десятков лет. В нашей стране работы большого числа групп химиков и физиков возглавлялись такими учеными, как П. П. Шорыгин, Н. И. Никитин, В. А. Каргин, З. А. Роговин, В. И. Иванов и др.

В настоящее время химическое строение целлюлозы представляется в следующем виде. Молекулы ее состоят из остатков β -D-глюкозы, соединенных глюкозидными связями между первым и четвертым углеродными атомами в остатках глюкозы:



Эти нитевидные макромолекулы целлюлозы связываются между собой в пучки — волоконца, причем нити молекул местами идут параллельно, правильно ориентируясь относительно друг друга и образуя таким образом кристаллические участки, а местами переплетаются между собой, образуя аморфные участки (рис. 1).

Кристаллические участки обуславливают прочность волоконца целлюлозы; аморфные же участки легче подвергаются химическим

воздействиям, т. е. являются химически более реакционно-способными, так как вследствие меньшей упорядоченности обладают большим запасом свободной энергии.

Между отдельными волоконцами целлюлозы имеются пространства, заполненные воздухом (рис. 2).

Отдельные макромолекулы целлюлозы соединяются между собой при помощи водородных связей между атомами водорода гидроксильных одной молекулы и кислородными атомами гидроксильных другой молекулы¹.

Количество остатков частиц глюкозы в макромолекулах целлюлозы различно, т. е. целлюлоза, как и другие полисахариды, является смесью многих членов полимергомологического ряда с различными молекулярными весами. Поэтому определяемые на опыте молекулярные веса целлюлозы выражают лишь средние значения для данного препарата.

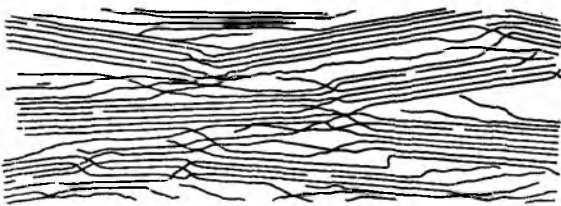


Рис. 1. Частичная упорядоченность макромолекулярных цепей целлюлозы.

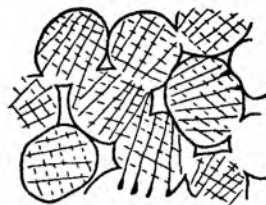
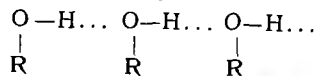


Рис. 2. Поперечное сечение, показывающее пучки целых молекул и пространства.

Определение молекулярного веса целлюлозы связано с большими трудностями, так как макромолекулы ее изменяют свой ко-

¹ Водородная связь — особый вид связи между молекулами или между определенными группами внутри одной молекулы. Она осуществляется при помощи атомов водорода, связывающих два электроотрицательных атома, например, два атома кислорода, кислорода и азота, кислорода и фтора и др. Чаще всего она осуществляется между двумя гидроксильными группами. Водородная связь имеет широкое распространение, обуславливая, например, ассоциацию молекул воды, спиртов, карбоновых кислот и других соединений:



(Водородные связи обозначаются обычно пунктиром.) Физическая природа водородной связи недостаточно выяснена. Она образуется, по-видимому, вследствие притяжения между протонами (водорода) и свободными электронами атома другой молекулы.

Энергия водородной связи очень мала (5—10 ккал/мол вместо 109 ккал/мол для обычной связи O—H), и поэтому водородная связь не прочна и разрывается при повышении температуры. Но все же водородные связи играют существенную роль в очень многих соединениях, оказывая влияние на их физические и химические свойства.

личественный состав даже при весьма осторожной обработке. Для наиболее высокомолекулярной природной целлюлозы, содержащейся в волокнах хлопка, молекулярные веса, определенные по вязкости медноаммиачных растворов, выражаются числами около 2,5 млн., и степень полимеризации¹ свыше 15 тыс. Для льняного волокна найдены числа в 5900 тыс. (степень полимеризации 36 тыс.). Технические образцы целлюлозы имеют молекулярные веса от 50 тыс. до 500 тыс. [$n=300-3100$] (сульфитная целлюлоза 500 тыс., вязкое волокно из сосновой сульфатной целлюлозы 230 тыс., а из еловой сульфитной целлюлозы 75 тыс.) (5).

Являясь высокомолекулярным веществом, целлюлоза способна проявлять коллоидные свойства, например набухать при поглощении воды. Растворы целлюлозы, даже сильно разбавленные, обладают высокой вязкостью.

Важнейшие химические свойства целлюлозы, используемые на практике, — это ее способность подвергаться гидролизу под действием кислот или ферментов и способность реагировать в качестве многоатомного спирта, т. е. давать сложные эфиры с кислотами и простые эфиры со спиртами за счёт гидроксильных групп в соответствии с формулой $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$. О растворимости целлюлозы и образовании комплексных соединений говорилось ранее (стр. 9).

Практическое значение имеет также способность целлюлозы окисляться при действии озона, перекиси водорода, хлорноватистой кислоты и ее солей и других окислителей. При этом образуются различные вещества, содержащие карбоксильные и карбонильные группы, происходит разрыв полимерных цепей. Прочность целлюлозы при этом понижается, что необходимо учитывать на практике (например, при белинии тканей).

Гемичеселлюлозы. Гемичеселлюлозами называются полисахариды, построенные, в отличие от целлюлозы, из остатков различных моносахаридов как гексоз (галактоза, манноза, фруктоза и глюкоза), так и пентоз (ксилоза, арабиноза), а также остатков уроновых кислот².

В гемичеселлюлозах древесины лиственных пород преобладают пентозаны³ $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$, а в древесине хвойных деревьев гексозаны

¹ Коэффициент или степень полимеризации n в формуле $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ выражает количество остатков молекул глюкозы, входящих в состав макромолекулы целлюлозы.

² Уроновыми кислотами называются продукты окисления моносахаридов состава $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$. Stereoisomeric acids, происходящие от различных моноз, называются соответственно: глюкуроновая, галактуроновая, маннуроновая и т. д.

³ Пентозаны, т. е. полисахариды, молекулы которых построены из остатков пентоз — арабинозы, ксилозы, рибозы и др., — по своим физическим и химическим свойствам сходны с гексозанами (целлюлоза, крахмал).

Пентозаны широко встречаются в растениях, обычно вместе с целлюлозой и пектиновыми веществами. Они содержатся в различных отходах сельского хозяйства и лесозаготовок: древесине деревьев лиственных пород (в древесине хвойных деревьев их значительно меньше), кукурузной кочерыжке,

(C₆H₁₀O₅)_n. Гемиллюлозы всегда сопутствуют целлюлозе и лигнину, но они менее устойчивы, чем целлюлоза и значительно легче гидролизуются. Гемиллюлозы растворяются в разбавленных щелочах, чем и пользуются для их извлечения из растительных тканей. Они занимают в жизни растения промежуточное положение между целлюлозой и крахмалом, играя роль как строительного, так и запасного питательного материала.

Лигнин. Лигнин — вещество не вполне установленного строения. Считают, что он является соединением ароматического характера, в котором основными звеньями являются пирокатехиновые и пирогаллоловые ядра с боковыми цепями, в которых имеются метоксильные группы — ОСН₃.

Смолистые вещества древесины состоят в основном из смоляных кислот¹ и терпеновых углеводов.

Пектиновые вещества — продукты поликонденсации галактуроновой кислоты (табл. 2), в значительной степени этерифицированные и частично нейтрализованные. В природе встречаются всегда в смеси с другими соединениями: углеводами, кислотами, белковыми веществами.

Пектиновые вещества широко встречаются в растительном мире и служат для связывания между собой растительных клеток. Особенно много пектиновых веществ встречается в соках плодов, ягод и корнеплодов. Это большей частью аморфные вещества, дающие клеевидные или студнеобразные коллоидные растворы, которые используют в пищевой промышленности для приготовления желе, мармеладов и т. п.

Наличие в природной древесине разнообразных веществ дает возможность использовать ее путем химической переработки для получения многих ценных в народном хозяйстве продуктов.

В таблице 2 приведен список веществ, образующихся из древесины при различных способах ее химической переработки. Многие из этих веществ выделяются из продуктов переработки древесины в виде товарных продуктов. Но кроме индивидуальных химических соединений, в народном хозяйстве широко используются смеси веществ: различного вида смолы, скипидар, канифоль, горючие газы и др.

хлопковой шелухе, лузге подсолнечника и зерновых семян, соломе, камыше, льняной костре и т. п. Там, где имеются большие количества этих отходов, могут быть налажены рентабельные производства по переработке пентозанов для получения фурфурола, белковых дрожжей, ксилитов, оксикислот и др. В нашей стране может быть использовано для промышленной переработки до 20 млн. т пентозансодержащего сырья ежегодно. В настоящее время пентозаны частично используются на гидролизных производствах.

¹ Смоляные кислоты — вещества кислого характера, в чистом виде кристаллические, легко окисляющиеся кислородом воздуха и превращающиеся при этом в аморфные продукты. В основе строения их молекул лежит фенантроновое ядро. Примером смоляных кислот может служить абиетиновая кислота (табл. 2).

Важнейшими направлениями в химическом использовании древесины являются: 1) различные виды термической переработки, 2) выделение целлюлозы и 3) гидролиз содержащихся в древесине полисахаридов и сбраживание полученных при этом сахаров в спирт.

В таком порядке мы и рассмотрим соответствующие производства.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

Введение. Исторический очерк

Процессы термического разложения различных древесных материалов без доступа воздуха являлись предметом русских промыслов с давних времен. Считают, что выжигание угля и смолокурение возникли в России еще в XII веке. Уже в XVI веке через Архангельск вывозилось за границу (главным образом в Англию и Голландию) значительное количество смолы. Высокие качества русской смолы ценились западноевропейскими промышленниками, и вывоз ее систематически возрастал. Перед первой мировой войной (1914—1918) через Архангельск ежегодно вывозилось около миллиона пудов смолы и пека, добываемых в северном смолокурном районе (главным образом нынешние Вельский, Шенкурский и Сольвычегодский районы Архангельской области). Восточные, центральные и западные районы страны по экспорту смолы имели гораздо меньшее значение.

Термическая обработка древесины производилась вначале с целью получения древесного угля. Старый кучный способ получения угля заключался в том, что сложенная в кучу сухая древесина (дрова) обкладывалась дерном. Древесина снизу поджигалась, дымовые газы обогревали вышележащие слои древесины, обугливая ее, а затем выходили из отверстия вверху кучи. Приток воздуха и циркуляция горячих газов регулировались таким образом, чтобы дровяная масса обогревалась по возможности равномерно.

Естественно, что такой способ приводил к потере всех летучих продуктов и значительной части угля за счет сгорания части древесины и самого угля.

Такой способ переработки древесины с целью получения только древесного угля без улавливания летучих продуктов носит название углежжения. Этот способ до самого последнего времени применялся у нас на Урале с целью получения угля доменного производства. Углежжение не в кучах, а в печах имеет место и в настоящее время, а в Швеции и ныне около 80% древесного угля для выплавки высших сортов железа и стали выжигается в кучах.

В дальнейшем кучный способ стал заменяться печными способами, вначале очень примитивными, а затем более усовершенствованными — с улавливанием летучих продуктов. Переработка органического сырья путем нагревания его без доступа воздуха

Главнейшие вещества, встречающиеся в продуктах химической переработки древесины

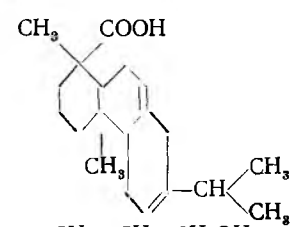
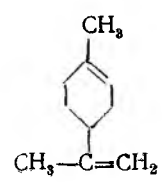
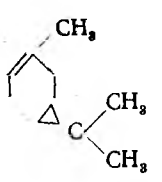
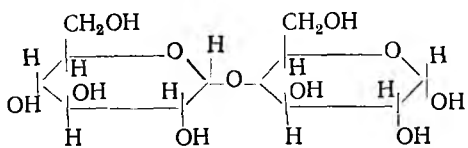
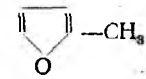
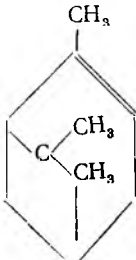

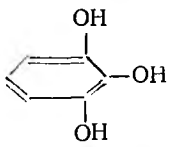
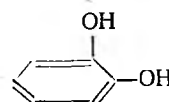
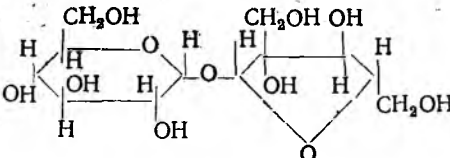
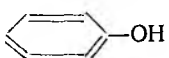
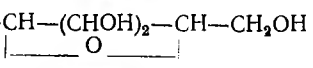

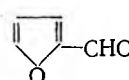
№	Название	Эмпирическая формула	Структурная формула	Температура кипения °С	Температура плавления °С	Удельный вес	Растворимость в воде
1	Абиетиновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$		—	182	—	Не растворяется
2	Аллиловый спирт . . .	C_3H_6O	$CH_2=CH-CH_2OH$	96,6	-129	0,854 ^а	∞
3	Арабиноза	$C_5H_{10}O_5$	$CH_2-(CHOH)_3-CHO$	—	159	1,585 ^а	46 ^г
4	Ацетон	C_3H_6O	$CH_3-CO-CH_3$	56,5	-94	0,792 ^а	∞
5	Галактоза	$C_6H_{12}O_6$	$CH_2OH-CH-(CHOH)_4-CHOH$	—	165	—	Легко растворяется в горячей воде
6	Гваякол(о-метоксифенол)	$C_7H_8O_2$	$CH_3O-C_6H_4-OH$	205	28	1,140 ^в	1,7 ^в
7	Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	$CH_2OH-CH-(CHOH)_4-CHOH$	—	146	1,544 ^б	82 ^д
8	Дипентен (dl-лимонен)	$C_{10}H_{16}$		178	—	0,844 ^а	Не растворяется
9	Карен	$C_{10}H_{16}$		167 707 мм	—	0,855 ^е	
10	Крезол (пара)	C_7H_8O	$CH_3-C_6H_4-OH$	202	35	1,035 ^а	1,8
11	Ксилоза	$C_5H_{10}O_5$	$CH_2OH-(CHOH)_3-CHO$	—	153	1,535 ^г	117 ^а
12	Ксилол (пара)	C_8H_{10}	$CH_3-C_6H_4-CH_3$	138	13	—	Не растворяется
13	Мальтоза	$C_{12}H_{22}O_{11}$		—	160	1,540 ^д	Легко растворяется
14	Манноза	$C_6H_{12}O_6$	$CH_2OH-CH-(CHOH)_4-CHOH$	—	132	1,539 ^а	248 ^д
15	Метилпропилкетон	$C_6H_{10}O$	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	102	-78	0,812 ^в	Плохо растворяется
16	Метилфуран [сильваи]	C_5H_6O		65	—	0,916	
17	Метилэтилкетон	C_4H_8O	$CH_3-CO-CH_2-CH_3$	79,6	-86	0,805 ^а	37
18	Муравьиная кислота	CH_2O_2	$HCOOH$	100,8	8,6	1,220 ^а	∞

Таблица 2 (продолжение)

№	Название	Эмпирическая формула	Структурная формула	Температура кипения °С	Температура плавления °С	Удельный вес	Растворимость в воде
19	Пинен (dl)	$C_{10}H_{16}$		155	-55	0,878 ^a	Очень трудно
20	Пиридин	C_5H_5N		115	-42	0,982 ^a	Растворяется
21	Пирогаллол	$C_6H_2O_3$		309	133	1,453 ^ж	40 ^в
22	Пирокатехин	$C_6H_6O_2$		240	104	1,344	Легко растворяется
23	Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	CH_3-CH_2-COOH	141	-22	0,992 ^a	Легко растворяется
24	Сахароза	$C_{12}H_{22}O_{11}$		—	170—186	1,588 ^в	179
25	Триоксиглутаровая кислота	$C_5H_8O_7$	$HOOC-(CH(OH))_3-COOH$		128		Легко растворяется
26	Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	CH_3-COOH	118	16,7	1,049 ^д	∞
27	Уксусный альдегид	C_2H_4O	CH_3-CHO	20,2	-123	0,783 ^д	∞
28	Фенол	C_6H_6O		181	42	1,071 ^б	8,2 ^в
29	Фруктоза	$C_6H_{12}O_6$	$CH_2OH-CH-(CH(OH))_2-CH-CH_2OH$ 		95—105	1,669 ^д	Легко растворяется
30	Фуран	C_4H_4O		32	—	0,937 ^а	Не растворяется
31	Фурфурол	$C_5H_4O_2$		162	-38	1,159 ^а	9,1 (13°)
32	Этиловый спирт	C_2H_6O	CH_3-CH_2OH	78,4	-112	0,789	∞
33	d-галактуроновая кислота	$C_6H_{10}O_7$	$HOOC(CH(OH))_4-C(=O)H$				

Примечание. Температуры, при которых измерен удельный вес: а — при 20°; б — при 25°; в — при 15°; г — при 0°; д — при 17°; е — при 30°; ж — при 4°.

с улавливанием и использованием летучих продуктов называется сухой перегонкой¹.

Промышленность сухой перегонки дерева с улавливанием жидких и газообразных продуктов зародилась у нас в России в середине прошлого столетия. Первая промышленная установка по сухой перегонке древесины с полным улавливанием всех продуктов была построена в 1824 году в Петербурге изобретателем-самоучкой И. И. Овцыным. В 1900—1905 годах существовало более 100 мелких предприятий. Но затем этот промысел начал замирать, и к началу первой мировой войны существовало лишь небольшое количество (около 200) мелких кустарных установок (главным образом в Нижегородской губернии). Большая часть этих установок давала только черный уксусный порошок и древесный спирт-сырец. Чистой уксусной кислоты и ацетона не производилось. В качестве сырья применялась главным образом береза, реже осина и ольха.

Основной причиной возникновения заводов по сухой перегонке дерева явилась потребность в уксусной кислоте для текстильной промышленности. Поэтому использовалась только уксусная кислота, другие же продукты — метиловый спирт и ацетон сначала совсем не использовались. Затем эти продукты начали собирать и использовать в качестве горючего для домашнего употребления, и только постепенно они становятся продуктами, экономически равноценными уксусной кислоте. Потребление метилового спирта красочной промышленностью и потребность в формалине подняли еще выше значение этих веществ.

Сухая перегонка древесины в течение долгого времени была главным способом получения таких ценных продуктов, как уксусная кислота, метиловый спирт и ацетон. Однако серьезные недостатки этого способа — дороговизна заготовки и перевозки древесины, большие затраты энергии на процесс разложения и на разделение продуктов, небольшие выходы целевых продуктов, а главное, развитие синтетических способов получения указанных веществ — привели к тому, что начиная с 20-х годов текущего столетия промышленность сухой перегонки древесины постепенно теряет свое значение. В мировом производстве уксусной кислоты количество ее, полученное путем сухой перегонки древесины, составляло в 1939 году не более 9%.

Современные методы пирогенетического разложения древесины существенно отличаются от простой сухой перегонки. Внесенные усовершенствования увеличивают их рентабельность, и в странах, богатых лесом, термическая переработка древесины может иметь значение как источник получения древесного угля и древесной смолы. Усовершенствование методов выделения продук-

¹ В химическом смысле это целый ряд разнообразнейших реакций разложения одних веществ и образования новых веществ. Химические превращения, происходящие под влиянием высокой температуры, называются пирогенетическими процессами.

тов разложения древесины делает на ближайшие годы рентабельным также выделение уксусной кислоты и других индивидуальных продуктов.

Процессы термической переработки древесины применяются в нескольких самостоятельных производствах: 1) углежжение, 2) сухая перегонка (производство уксусной кислоты и метилового спирта), 3) переработка древесины в энергохимических установках, т. е. газификация ее в газогенераторах и топках-генераторах¹.

Эти производства сходны по тем химическим процессам, какие в них происходят; в каждом из них получают одни и те же основные продукты, но они отличаются тем, что целевые продукты у них разные, поэтому несколько различны режимы работы и аппаратное оформление.

Из названия производства видно, какой продукт является в нем основным (остальные также используются, но являются побочными).

На роль в народном хозяйстве химической переработки древесины указывал в свое время великий русский ученый Д. И. Менделеев. Этими вопросами занимались такие выдающиеся русские химики, как академик В. Е. Тищенко, академик Е. И. Орлов, а в более позднее время академик А. Е. Арбузов, члены-корреспонденты Академии наук СССР профессор Н. И. Никитин и профессор Л. А. Иванов, профессор Л. П. Жеребов (заслуженный деятель науки), Д. В. Тищенко, В. Н. Козлов, А. А. Деревягин и др.

Необходимо однако отметить, что лесохимическая промышленность в нашей стране получила достаточно развитие только после Октябрьской революции. В 1937 году были построены крупные лесохимические предприятия; только два из них — Ашинский лесохимический комбинат в Челябинской области и Сявский комбинат в Горьковской области — перерабатывают почти столько же древесины, сколько перерабатывалось во всей России в дореволюционное время.

Химические процессы термического разложения древесины

При нагревании древесины без доступа воздуха происходят разнообразные процессы. Ввиду участия в этих процессах большого числа химических соединений и протекания одновременно целого ряда последовательных и параллельно идущих реакций полностью выяснить химизм этих процессов к настоящему времени еще не удалось. Однако проведенные многочисленные исследования привели к выяснению многих интересных в теоретическом и практическом отношении вопросов.

¹ Такие методы переработки каких-либо материалов, когда получение химических продуктов комбинируется с другими отраслями промышленности, называются комплексными методами. Так, например, в энергохимических установках получение тепловой энергии комбинируется с получением химических продуктов.

Заметное разложение древесины начинается уже при температуре около 150° . Ниже этой температуры наблюдается главным образом выделение воды, химический же состав древесины почти не изменяется.

В интервале температур $150-275^{\circ}$ происходят эндотермические реакции разложения наименее стойких веществ — гемицеллюлоз и целлюлозы с образованием двуокиси углерода, окиси углерода и уксусной кислоты.

При температуре $270-280^{\circ}$ начинаются главные реакции распада, идущие с выделением тепла. Температура повышается до 380° , обильно выделяются такие продукты, как вода, уксусная кислота и ее гомологи, метиловый спирт и смолистые вещества. В большом количестве образуются газы, главным образом окислы углерода. Выделяемого в этой фазе тепла достаточно для доведения до конца процесса разложения без внешнего подогревания.

В дальнейшем, при температурах выше 380° , образуется некоторое количество тяжелых смол, в газе появляются углеводороды.

Для более полного освобождения угля от летучих веществ его нагревают до $400-500^{\circ}$. На этой стадии процесс разложения древесины без доступа воздуха заканчивают.

При температурах выше 500° в газе резко увеличивается содержание водорода.

При сухой перегонке любой из составных частей древесины получают: уголь, водный раствор различных веществ, смола и газы. Однако различные вещества, входящие в состав древесины, в различной степени участвуют в образовании важнейших продуктов ее термического распада. Уголь получается из лигнина и целлюлозы, смолы — главным образом из лигнина и в меньших количествах из целлюлозы. Ароматические соединения образуются главным образом за счет лигнина. Метоксильные группы (OCH_3) последнего при отщеплении дают метиловый спирт. Однако лигнин не является единственным источником метанола. С другой стороны, около 40% метоксильных групп расходуется на образование метана. Уксусная кислота получается при разложении всех компонентов древесины, но в большей части за счет отщепления ацетильных групп ($\text{CO}-\text{CH}_3$) от гемицеллюлоз. Ацетон и его гомологи образуются за счет разложения кислот.

По отношению к весу древесины получается 32—38% угля, 45—50% жидкого дистиллята (водный слой и смола) и 16,5—18% газов. Лиственные породы деревьев (береза, бук) дают 5—7% уксусной кислоты (к весу воздушно-сухой древесины) и 1,5—2% метанола, а хвойные — 2,5—3,5% кислоты, 0,7—0,9% метанола и больше количества смолы и угля.

Практически из 1 м^3 дров получается 130—140 кг угля, 200—250 кг жижки (с содержанием в ней 7—12% кислот, 3—5% спиртов, кетонов и эфиров и 12—15% смол) и около 60 м^3 неконденсирующихся газов.

Сухая перегонка древесины

(Получение угля, уксусной кислоты и метилового спирта)

Процесс разложения древесины с целью получения угля, смолы, уксусной кислоты и метилового спирта производится в углевыжигательных печах различных систем. Печи делятся на периодически действующие, непрерывно действующие и полунепрерывного действия. По способу обогрева бывают печи с наружным обогревом и внутренним обогревом. Принцип действия последних заключается в том, что тепло передается древесине не через стенку, а вводимыми внутрь аппарата

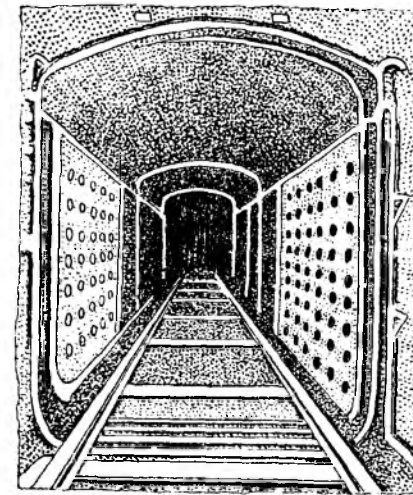


Рис. 3. Вагонная реторта.

нагретыми газами (не содержащими кислорода), непосредственно соприкасающимися с древесиной. В качестве таких газов обычно используют неконденсируемые газы, получаемые в самом производстве.

Наиболее старыми типами печей являются камерные печи, т. е. прямоугольные камеры с кирпичными стенками. Камерные периодически действующие печи и сейчас еще широко применяются на Урале с целью получения угля для металлургии.

Крупные сухоперегонные заводы (например, Ашинский) оборудованы вагонными ретортами¹ (рис. 3), которые представляют собой железные емкости с массивными чугунными дверями с

¹ В технике ретортами называются сосуды различной формы, в которых производится нагревание материала. Реторты помещают в печи (ретортные печи), и обогрев производится пламенем или горячими газами, которые соприкасаются снаружи со стенками реторты.

обеих узких сторон. В реторту закатываются из сушилки вагонетки (рис. 4) с дровами (4 вагонетки). После этого реторты герметически закрываются и начинается их обогрев снаружи дымовыми газами из топок. По окончании нагревания вагонетки с углем выкатывают в сушильные камеры (схема передвижения вагонеток представлена на рисунке 5). Летучие продукты разложения древесины отводятся из печи через соответствующие патрубки. Недостатками вагонных реторт являются слишком большие емкости аппаратов и недостаточно производительное их использование, значительные затраты металла и тяжелые условия работы при перегрузке реторт.

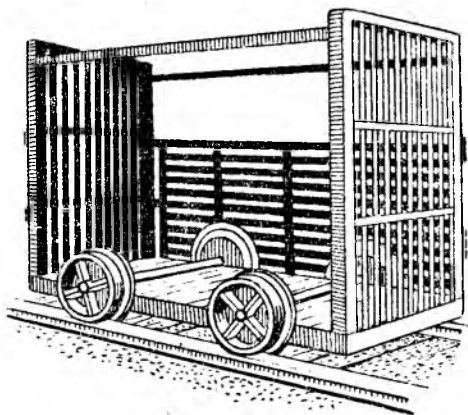


Рис. 4. Вагонетка.

Большая производительность и лучшие выходы продуктов достигаются в аппаратах непрерывного действия с внутренним обогревом.

На рисунке 6 представлена схема производства с применением вертикальной циркуляционной реторты непрерывного действия типа шахтной печи (1).

Реторта представляет собой железный цилиндр высотой 20—25 м и диаметром 3 м. Сверху в загрузочное отверстие (3) периодически загружается древесина в виде специально наколотых чурок длиной около 25 см или отходы лесоматериалов (щепы, обрезки и т. п.), предварительно высушенные в сушилках. Древесина опускается по шахте сверху вниз, постепенно прогреваясь и обугливаясь. В верхней части (а) шахты происходит окончательная просушка древесины, в средней части (б) — экзотермические реакции превращений веществ древесины, в нижней части (в) (куда подается охлажденный газ) уголь охлаждается. Достаточно остывший уголь периодически выгружается из нижнего отверстия шахты в вагонетки (2). Обогрев производится отходящими

несконденсированными газами самого производства, подаваемыми в среднюю часть реторты (шахты). Газы предварительно подогреваются в калориферах (11) до 450—550°, хотя можно обойтись и без них, если есть возможность получить из других источников горячие, лишенные кислорода, газы (например, дымовые).

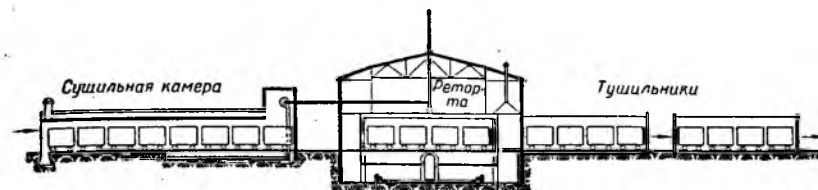


Рис. 5. Схема передвижения вагонеток.

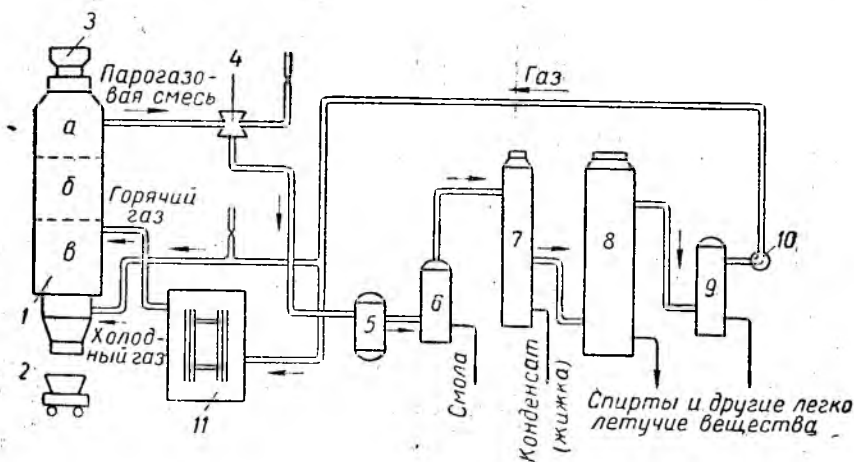


Рис. 6. Вертикальная циркуляционная реторта.

1 — реторта; 2 — вагонетка для угля; 3 — загрузочное отверстие; 4 — затвор; 5 — пылеуловитель; 6 — смолоотделитель; 7 — холодильник-конденсатор; 8 и 9 — скрубберы для поглощения из газа летучих веществ (спиртов, эфиров и др.); 10 — вентилятор; 11 — калорифер.
а — зона подсушки, б — зона экзотермических реакций, в — зона охлаждения угля.

Парогазовая смесь выходит через патрубки в верхней части реторты и проходит смолоотделитель (6), потом холодильник-конденсатор (7), где отделяется жижка.

В жижке задерживаются уксусная и другие кислоты, но более летучие продукты (спирты, эфиры, альдегиды и др.), вследствие сильного разбавления газовой смеси теплоносителем, задерживаются в жижке только наполовину, и для их извлечения применяются более мощные скрубберы (8 и 9) с мокрыми и сухими плотителями.

Освобожденный от паров летучих веществ, охлажденный неконденсирующийся газ направляется для подогревания в калориферы и затем в реторту для разогревания древесины.

Часть холодного газа направляется в нижний отдел реторты для охлаждения угля и часть в топку калорифера.

Средняя продолжительность процесса переугливания 12 часов.

Работа на подобного рода печах имеет ряд преимуществ по сравнению с работой на других печах: процесс является непрерывным (вернее, полунепрерывным, если загрузка и разгрузка реторты производится периодически); его можно механизировать и автоматизировать, что позволяет точнее выдерживать температурный режим в различных частях реторты и в других аппаратах. Все это приводит к значительному увеличению выходов продуктов перегонки и к улучшению их качества.

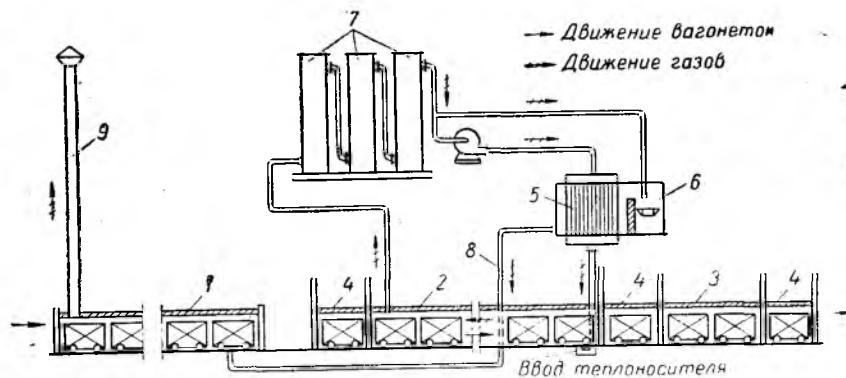


Рис. 7. Печь для сухой перегонки дерева.

1 — камера сушки; 2 — камера переугливания; 3 — камера охлаждения; 4 — тамбуры; 5 — подогреватель теплоносителя (рекуператор); 6 — топка рекуператора; 7 — установка улавливания; 8 — газоход в камеру сушки; 9 — дымовая труба.

Лучшей из современных углевых печей является непрерывно действующая печь системы В. Н. Козлова (рис. 7). Эта печь представляет собой длинный кирпичный канал (туннель), разделенный на три камеры: камера сушки (1), камера переугливания (2) и камера охлаждения (3). Последняя камера на две трети выполнена из листовой стали. Древесина (дрова) передвигается по рельсам в вагонетках, проходя последовательно из одной камеры в другую. Одновременно в каждой камере находится по нескольку вагонеток. Примерно через каждые два-три часа из камеры охлаждения выводят вагонетку; весь ряд вагонеток сдвигается на одну вагонетку, а на освободившееся место вводят новую вагонетку в камеру сушки. Нагревание древесины производится неконденсируемыми газами, образующимися в процессе переугливания древесины. В начале камеры переугливания температура около 200°, в конце до 380°.

Образующаяся при сухой перегонке парогазовая смесь выводится из камеры переугливания. Путем охлаждения и промывания в башнях (7) из этой смеси отделяются смолы, уксусная кислота и другие вещества. Часть неконденсируемых газов направляется в подогреватель (5), где нагревается примерно до 400°. Эти горячие газы направляются в камеру переугливания (2), где соприкасаются с древесиной и нагревают ее. Вместе с летучими продуктами перегонки они снова проходят поглотительные аппараты (для улавливания смолы и кислот), подогреватель и т. д. Таким образом часть горячих газов циркулирует по системе. Другая часть неконденсируемых газов сжигается в топке подогревателя (6). Дымовые газы из подогревателя направляются в камеру сушки (1), и их теплота используется для высушивания древесины.

Такого типа печи отличаются высокой производительностью: за сутки в них переугливается до 100 м³ дров. Выход и качество угля и химических продуктов сравнительно высокие.

Цех, в котором производится переугливание древесины, называют печным, или ретортным, цехом. Этот цех выдает древесный уголь в качестве товарного продукта. Все же остальные вещества, получившиеся при разложении древесины, выходят из печи в виде так называемой парогазовой смеси, которая

направляется в химический цех для выделения из нее уксусной кислоты, метилового спирта и смол. Парогазовая смесь охлаждается до температуры, при которой еще не конденсируется водная фракция, а только образуется туман из капелек смолы. Такая взвесь направляется на выделение смолы.

Выделение смолы производится в особых аппаратах — смолоотделителях, которые могут быть устроены по-разному. Наилучшими аппаратами для выделения мельчайших капелек смолы, взвешенных в охлажденной парогазовой смеси, являются электрофильтры. Последние работают по принципу осаждения частиц смолы на внутренней стенке деревянной или металлической трубы (или между пластинами), снабженной подвешенной внутри трубы (или между пластинами) проволокой, соединенной с источником тока высокого напряжения (десятки тысяч вольт).

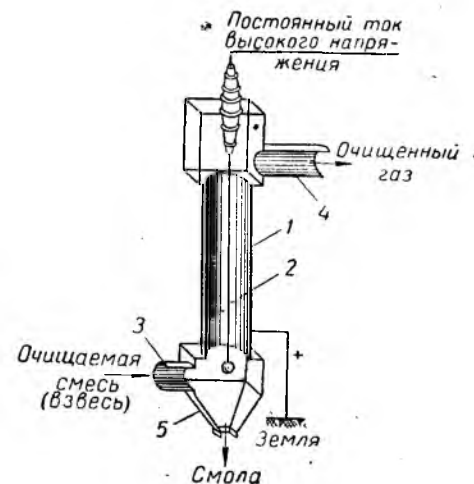


Рис. 8. Схема трубчатого электрофильтра.

1 — стенки трубы; 2 — проволока, несущая заряд; 3 — труба для ввода очищаемой смеси; 4 — труба для вывода очищенного газа; 5 — бункер для сбора смолы (или пыли).

На рисунке 8 представлена схема устройства трубчатого электрофильтра, применяемого для очистки газов от пыли или от взвешенных жидких частиц. Попадая в сильное электрическое поле между проволокой и стенкой трубы, частички смолы приобретают заряд, одноименный с зарядом проволоки (отрицательный), и отбрасываются к стенке трубы, которая заземлена и является полюсом противоположного знака (положительным). Приставшие к стенке частицы разряжаются и, сливаясь друг с другом, образуют жидкую смолу, которая стекает через отверстие внизу.

На небольших заводах применяют тарельчатые смолоотделители, в которых парогазовая смесь проходит через слой жидкой смолы, являющейся поглотителем и находящейся на тарелках внутри металлической колонны. (Иногда смолу отделяют позже из конденсата — жижи¹ — путем длительного его отстаивания.)

Прошедшая смолоотделители парогазовая смесь охлаждается. При этом конденсируется вода с растворимыми в ней веществами. Неконденсирующиеся вещества отходят в виде газовой смеси. Если до этого не была отделена смола, то она при стоянии жижи переходит в нижний слой. Водный раствор веществ и смола поступают на дальнейшую переработку.

Сырая жижка представляет собой мутноватую бурюю жидкость (эмульсию), содержащую самые разнообразные органические соединения. Концентрация растворенных веществ в жижке зависит от содержания влаги в исходной древесине. Так, при влажности в 15—20% (сухие дрова) в жижке содержится 75—70% воды, 8—7% летучих кислот (в основном уксусной), 2—1% нелетучих кислот, около 5% метилового спирта, кетонов, альдегидов и эфиров, 7—5% растворимой смолы и 9—8% отстойной смолы (т. е. такой, которая состоит из нерастворимых в воде веществ и отделяется при отстаивании жижи).

Задачей обработки водного слоя является выделение из него уксусной кислоты и метилового спирта.

Для выделения уксусной кислоты на мелких заводах и уральских углевыжигательных установках до сих пор применяется порошок метод, заключающийся в том, что парогазовую смесь пропускают через известковое молоко или прибавляют известковое молоко в жижку. Затем осадок отфильтровывают, а раствор образовавшейся уксуснокальциевой соли выпаривают и получают так называемый древесноуксусный порошок, т. е. загрязненный примесями уксуснокислый кальций. Разложением последнего серной кислотой получают уксусную кислоту, которую отгоняют.

Метиловый спирт улавливают при охлаждении паров, проходящих через известковое молоко или отгоняющихся от раствора уксуснокислого кальция.

¹ Жижкой называют смесь жидких продуктов, получающуюся при охлаждении парогазовых продуктов пирогенетического разложения древесины.

Этот метод выделения уксусной кислоты является громоздким и дорогостоящим: на упаривание водных растворов требуется большое количество тепла, для разложения уксуснокальциевой соли расходуется серная кислота, превращаясь в малоценный продукт — гипс.

На крупных предприятиях для извлечения уксусной кислоты применяются более совершенные методы: 1) экстрагирование органическими растворителями, 2) отгонка в виде азеотропной смеси и 3) абсорбция смоляными маслами.

В случае применения первых двух методов сначала из жижи отстаиванием удаляется смола и отгоняется метиловый спирт, затем жижка направляется в аппараты для извлечения уксусной кислоты. Абсорбция смоляными маслами производится из паров жижи.

Метод экстрагирования заключается в том, что водные растворы уксусной кислоты промываются не смешивающимся с водой растворителем, в котором кислота хорошо растворяется. Растворитель обогащается кислотой и затем отделяется от нее отгонкой. В качестве растворителя чаще всего применяется этилацетат. Иногда применяют этиловый эфир и дихлорэтан. В отдельных случаях используют смеси этих и других веществ.

С помощью этилацетата удается извлечь до 97% кислот.

Азеотропный метод основан на способности некоторых веществ давать с водой нераздельно кипящие смеси (азеотропы). При перегонке жижи в присутствии такого вещества последнее увлекает с собой определенное количество воды.

Азеотропная смесь должна кипеть при температуре, отличной от температуры кипения уксусной кислоты. Если азеотропная смесь кипит при более низкой температуре (как это чаще всего бывает), то уксусная кислота остается в водном растворе и концентрация ее при отгонке азеотропа все более повышается.

В качестве веществ, образующих азеотропные смеси с водой, наиболее пригодными оказались древесноспиртовые масла (см. стр. 30) и бутилацетат. (Температура кипения бутилацетата 124,8°; азеотропная смесь его с водой, содержащая 73,3% бутилацетата и 26,7% воды, кипит при 90,2°.)

Азеотропным методом с применением масел можно из достаточно концентрированной жижи (содержащей до 12% кислоты) выделить 70—72% всей кислоты в виде водных растворов с концентрацией кислоты 60—70% CH_3COOH в сырой кислоте.

Дальнейшее концентрирование и очистка кислоты производится при помощи перегонки и действия окислителей (перманганат калия, хромпик).

При абсорбционном способе уксусная кислота извлекается из паров жижи с помощью поглотителя. В качестве поглотителя (абсорбента) используют высококипящие фракции смоляных масел.

Количества получаемых при сухой перегонке древесины различных продуктов приведены в таблице 3 (1).

Таблица 3

Выход продуктов сухой перегонки древесины¹
(в % к весу абсолютно сухой древесины)

Продукты сухой перегонки	Порода дерева		
	Береза	Сосна	Ель
Уголь	31,8	37,8	37,8
Вода	27,8	22,3	25,2
Уксусная кислота	7,1	3,5	3,7
Метиловый спирт	1,6	0,9	1,0
Ацетон	0,9	0,2	0,2
Смола, растворимая в водном отгоне	8,1	8,0	7,9
Смола отстойная	7,9	11,8	8,0
Газы: CO ₂	10,0	10,1	10,3
CO	3,3	3,7	3,7
CH ₄	0,5	0,6	0,2
Непредельные углеводороды	0,2	0,2	0,6
Потери (по разности)	0,8	0,9	1,4
	100,0	100,0	100,0

Продукты сухой перегонки

Древесный уголь обладает рядом ценных свойств и находит главное применение в доменном производстве в качестве восстановителя железа из руд², в производстве активного угля для адсорбции и в химической промышленности для производства сероуглерода, черного пороха и в качестве катализатора. Древесный уголь отличается от кокса меньшим содержанием золы, серы и фосфора, и поэтому при употреблении его в доменных печах получается чугун высокого качества. Кроме того, уголь применяется в кузнечном деле, в качестве топлива в газогенераторах и для изготовления брикетов³, в медицине, фармации, для изготовления карбюризатора⁴.

Свойство древесного угля поглощать различные вещества было впервые обнаружено русским академиком Т. Е. Ловицем в 1785 году.

¹ На практике цифры могут получаться несколько иные, так как они зависят от условий выделения веществ в товарном виде.

² Следует отметить, что по сравнению с коксом древесный уголь применяется в очень малых количествах и только для выплавки высококачественного чугуна.

³ Брикетирование, т. е. приготовление из рыхлого малоценного угля и угольной пыли плотных кусков определенной формы, заключается в том, что размельченный уголь пропитывается какими-нибудь связующими веществами (декстрин, сульфитно-спиртовая барда, древесные смолы и др.), прессуется, высушивается и прокаливается.

⁴ Карбюризатор — углеродистый материал, применяемый для цементации стали. Приготавливается путем покрытия кусочков угля пленкой углекислого бария.

Активированный уголь нашел широкое применение как поглотитель различных веществ (адсорбент) и как катализатор. Оба эти его свойства зависят от величины и состояния поверхности частиц угля.

Процесс активирования заключается в очистке угля и увеличении поверхности его частиц. Это достигается путем обработки угля водяным паром, углекислым газом или воздухом при высоких температурах в специальных печах. Кислород, содержащийся в этих реагентах в свободном или связанном состоянии, окисляет смолистые вещества, остающиеся в порах угля и сорбированные на его поверхности, и таким образом делает эти поры и капилляры доступными для проникновения в них других веществ.

Наиболее простым способом является активация воздухом. Древесный уголь укладывается слоем в 30—40 мм на чугунную плиту, обогреваемую снизу топкой, сделанной из кирпича. Над плитой устраивается железный кожух с загрузочным и разгрузочным отверстиями, вытяжной трубой и приспособлениями для регулирования поступления воздуха. Уголь на плите тлеет при свободном доступе воздуха и температуре 400—450° при непрерывном перемешивании. Через 30—40 минут процесс активации заканчивается.

Для активации угля перегретым водяным паром или углекислым газом применяют камерные или ретортные печи, причем при работе с водяным паром требуются температуры 750—950°, а при работе с углекислым газом 1000—1100°.

Активированный уголь выпускается в виде мелких кусков (гранулированный) и в виде порошка. Гранулированный уголь получают путем смешивания угольного порошка со смолой, формирования в гранулы и термической обработки во вращающихся печах.

Благодаря наличию большого количества пор, каналов и трещин общая поверхность одного кубического сантиметра активированного угля исчисляется сотнями квадратных метров.

Активированный уголь содержит около 95% углерода. Его можно приготовить как из древесного, так и из каменного угля и торфяного кокса.

Активированный уголь в гранулированном виде или в виде порошка применяется для поглощения из воздуха паров растворителей (например, для улавливания бензина из нефтяных газов, бензола из коксового газа), для поглощения вредных газов из воздуха (например, в противогазах), для удаления примесей из жидкостей (например, при очистке воды, обесцвечивании сиропов на сахарных заводах, очистке спирта от сивушных масел).

Уголь, предназначенный для очистки пищевых продуктов и фармацевтических препаратов, обрабатывается дополнительно раствором минеральной кислоты для уменьшения зольности и затем щелочью (для нейтрализации кислоты).

Древесная смола представляет собой смесь большого числа разнообразных органических соединений. Главными составными частями ее являются фенолы (например, пирокатехин, пирогаллол, собственно фенол, *о*-, *т*- и *р*-ксилолы) и их метиловые эфиры (табл. 2).

В натуральном виде, т. е. без предварительной обработки, древесные смолы находят ограниченное применение. Переработка их заключается в перегонке или в обработке химическими реагентами. При перегонке выделяют фракции с температурой кипения от 100 до 300° и выше (смоляные масла), которые используются в качестве антиокислителей (например, для крекинг-бензинов) и флотационных масел. Путем обработки химикалиями из древесных смол получают креолин, фенолы и медицинский креозот¹.

После отгонки из древесной смолы смоляных масел остается твердый остаток — **пек**, который используется как крепитель в литейном деле и для производства строительного пластификатора, добавляемого к известково-песчаным смесям и к низкосортным бетонам для улучшения их качества. Пек применяется также в качестве связующего материала при выработке древесноугольных брикетов. Растворы пека в низкипящих растворителях (например, в ацетоне) могут применяться в качестве лака для металлических покрытий, а смеси пека с тяжелыми смоляными маслами используются в качестве протирочного вара в производстве обуви.

Сырая уксусная кислота, в зависимости от способа выделения ее из жижки, может быть различного качества, т. е. в ней в различных количествах могут содержаться те или иные примеси. Она содержит от 60 до 90% кислот. Главными примесями являются вода, гомологи уксусной кислоты (от 7 до 12%) и смолы, содержание которых достигает при экстрагировании этилацетатом 34%. При экстрагировании эфиром или при выделении азеотропным методом смолистых веществ бывает 14—15%.

При абсорбционном способе выделения уксусной кислоты смолистые вещества в ней отсутствуют.

Для получения товарного продукта сырую уксусную кислоту надо освободить от примесей. Для этого ее подвергают дробной перегонке. Средняя фракция представляет техническую уксусную кислоту, еще содержащую некоторые примеси муравьиной, пропионовой и других кислот, следы альдегидов и кетонов. Техническая кислота идет на получение эфиров (этилового, бутилового), являющихся хорошими растворителями, на получение солей уксусной кислоты, уксусного ангидрида, ацетилцеллюлозы и др.

¹ Креолин — смесь смоляных масел с канифольным мылом. Применяется в ветеринарии для дезинфекционных целей и для лечения животных (например, от чесотки).

Креозот — смесь многоатомных фенолов, содержащая 50—60% гваякола и крезола, но не содержащая простого фенола.

Путем ректификации с добавлением в перегонный куб окислителей (KMnO_4) для разрушения вредных веществ получают чистую ледяную уксусную кислоту. При получении пищевой уксусной кислоты перегонка производится с применением серебряных холодильников (чтобы освободиться от меди).

Метиловый спирт-сырец, выделенный из жижки путем отгонки, содержит большое количество примесей: аллиловый спирт, ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, уксусный альдегид, простейшие кислоты и их эфиры, фурфурол, фуран, метилфуран (сильван), пиридин и другие основания, фенолы и другие вещества. Для освобождения от этих примесей спирт-сырец очищают. Вначале в него прибавляют воды для выделения маслянистых веществ, затем подвергают перегонке. Отделяющиеся в начале перегонки легкие спиртовые масла используются как растворители. Из средних фракций повторными перегонками выделяется чистый метиловый спирт. Главная масса метилового спирта идет на получение формальдегида. Некоторые количества его используются для получения растворителей (метилацетата), а также в синтезе красителей и фармацевтических препаратов.

В последнее время предложены новые методы сухой перегонки древесины, например нагревание ее в две стадии: сначала в жидкой среде — в керосине, дизельном топливе, древесных маслах — до температуры 275—300°, а затем пиролиз остатка древесины (80% от веса исходной абсолютно сухой древесины) при температуре около 800° путем обычного нагревания в газовой среде. При нагревании в жидкой среде получают более высокие выходы кислот в виде водных растворов, содержащих до 30% кислот, а при пиролизе предварительно прогретой бурой древесины получается более высококалорийный газ, чем при перегонке сырой древесины, а также другие лесохимикаты и смола (работы проф. А. К. Славянского).

Необходимо отметить, что в связи с развитием синтетических методов получения уксусной кислоты, метилового спирта и ацетона сухая перегонка дерева как способ производства этих веществ все больше теряет значение. Однако в странах, богатых лесом, как, например, в нашей стране, термическая переработка древесины с использованием комплексных методов еще долгое время может быть достаточно рентабельной, особенно в направлении использования отходов лесной промышленности. Дальнейшее развитие лесохимической промышленности нецелесообразно и даже вряд ли возможно в направлении использования только стволов деревьев, специально заготавливаемых для лесохимических заводов, потому что это привело бы к быстрому истреблению лесов. Необходимо обратить главное внимание на использование отходов лесозаготовок и лесобрабатывающих заводов и фабрик.

До настоящего времени бесполезно сжигается на лесосеках огромное количество сучьев и веток. Достаточно сказать, что при современных методах лесозаготовок в верхушки, сучья с хвоей и

лиственной и в пни отходит до 40% веса дерева и только 60% приходится на заготавливаемую деловую древесину. При современных масштабах лесозаготовок количество этого (пока неиспользуемого) растительного материала во много раз превышает количество древесного сырья, потребляемого в настоящее время всей лесохимической и целлюлозно-бумажной промышленностью страны (8).

Кроме древесины, не используемой при лесозаготовках, ежегодно получают десятки миллионов тонн отходов лесопильных и деревообрабатывающих предприятий. В обычных изделиях деревообрабатывающей промышленности (строительные детали, мебель и др.) используется в виде изделий от 20 до 40% кубатуры бревен, поступивших в распиловку, и, значит, в среднем от 60 до 80% древесины идет в отходы: опилки, горбыли, обрезки. В катушечном производстве используется не более 5%, а в производстве музыкальных инструментов около 2% объема бревен. Рациональное использование этих отходов дало бы стране огромные экономические выгоды.

Наиболее целесообразными путями утилизации древесных отходов является их газификация и использование на энергохимических установках.

Газификация древесины

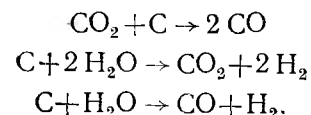
Газификацией, как известно, называют процесс превращения твердого топлива в смесь газов, которая используется в качестве дешевого горючего, удобного для транспортировки и использования, а иногда и для химической переработки.

Процесс газификации выгодно отличается от сухой перегонки древесины тем, что путем газификации можно перерабатывать любые виды древесных материалов, в том числе отходы лесозаготовок, лесопильных заводов и других лесопромышленных производств. В настоящее время из общего количества газифицируемого на стационарных установках твердого топлива на долю древесины приходится около 15% (остальное — кокс, каменный уголь и торф).

Аппараты, в которых производится газификация, называются газогенераторами. Они чаще всего представляют собой вертикальные емкости (шахты), выполненные из керамики и одетые в металлический кожух. Шахта имеет загрузочное и разгрузочное отверстия и колосниковую решетку, которая вращается и тем самым способствует перемешиванию опускающегося на нее слоя газифицируемого материала.

На рисунке 9 изображена схема устройства такого газогенератора. Топливо (древесная щепа или другой материал) подается в шахту сверху и, спускаясь вниз навстречу нагретым газам, постепенно превращается в парогазовые продукты, причем в различных участках (зонах) столба топлива происходят различные химические реакции.

В низ шахты газогенератора под колосниковую решетку подается дутье, т. е. воздух или смесь воздуха с водяным паром, которые, проходя слой раскаленного шлака (зона V), прогреваются и затем, соприкасаясь с обуглившимся раскаленным топливом, участвуют в процессе сгорания этого топлива (IV зона). Здесь происходят реакции соединения углерода с кислородом с образованием CO_2 и CO . Эти окислительные реакции вызывают в зоне горения высокую температуру (1100—1300°). Горячие газы и неразложившиеся пары воды поднимаются выше и прогревают вышележащий слой топлива (зона III). За счет этого тепла здесь происходят эндотермические реакции:



Таким образом, эти реакции ведут к образованию высококалорийных горючих веществ — окиси углерода и водорода.

В следующей вышележащей зоне (зона II) кислород уже отсутствует, и здесь происходят процессы сухой перегонки топлива с образованием метана и других органических соединений. В самой верхней (I) зоне происходит высушивание топлива, отходящие газы значительно охлаждаются и покидают шахту с температурой около 200°.

Сырой газ, выходящий из генератора, содержит следующие количества конденсируемых веществ в 1 м³ газа: воды 450—580 г, смолы 45—130 г, кислот 5—25 г и спиртов 3—8 г. Выходы полезных продуктов больше из размельченной древесины (из щепы), чем из крупных дров (в последнем случае получается больше углекислого газа и азота).

Процесс выделения лесохимических продуктов является в то же время и процессом очистки газа, подаваемого затем на сжига-

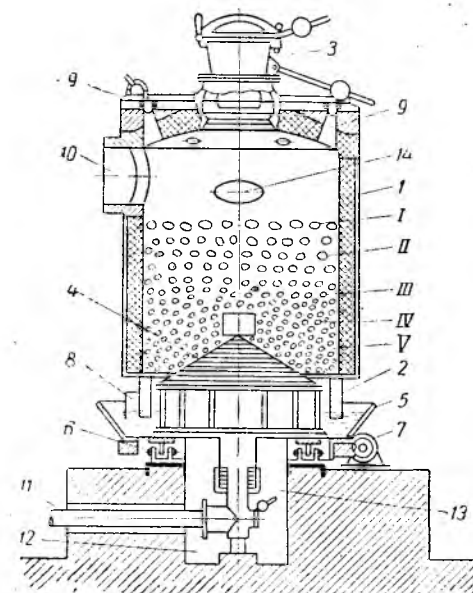


Рис. 9. Полумеханизированный газогенератор и схема его работы.

1 — зона сушки; 11 — зона сухой перегонки; 111 — зона восстановления; IV — зона горения (кислородная); V — зона шлака.
1 — шахта газогенератора; 2 — фартук шахты; 3 — загрузочное устройство; 4 — колосниковая решетка; 5 — вращающаяся чаша; 6 — подвижные опоры чаши; 7 — привод чаши; 8 — шлаковый нож; 9 — шуровочное отверстие; 10 — выводной патрубок; 11 — воздухопровод; 12 — дутьевая камера; 13 — нижний гидравлический затвор; 14 — люк для разжига.

ние. Очистка газа и улавливание полезных продуктов производится обычными методами.

Сначала газ освобождается от пыли осаждением грубых механических примесей в пыльниках. Для очистки от смолы газ пропускают через механические фильтры или электрофильтры. Уксусная кислота улавливается различными способами. Чаще всего ее поглощают растворами уксуснокислого кальция. (Уксусная кислота хорошо растворяется в концентрированных растворах уксуснокислого кальция.)

Вследствие большого объема получающегося газа (в 10 раз больше, чем при сухой перегонке) прямые методы улавливания уксусной кислоты (т. е. непосредственно из парогазовой смеси) здесь затруднительны. По этой же причине метиловый спирт и сопутствующие ему легкие вещества пока вовсе не улавливаются.

Выход газа в пересчете на сухой газ при нормальных условиях (0° , 760 мм) колеблется от 1,6 до 1,9 м³ на 1 кг абсолютно сухой древесины.

Генераторный древесный газ представляет сложную смесь различных веществ, относительные количества которых зависят от породы дерева, влажности, степени измельчения древесины и способа газификации.

В таблице 4 приведены данные о составе различных по исходному сырью газов (1).

Таблица 4

Примерный состав сухого древесного генераторного газа (в объемных %) (1)

Топливо	CO	CO ₂	CH ₄	C _n H _m	H ₂	O ₂	N ₂	Теплотворная способность в кал/м ³
Еловые дрова длиной 1 м, влажность 47%	21,3	10,9	1,5	0,1	11,8	0,4	54,0	около 1300
Березовая щепа с влажностью 45%	32,6	5,4	2,9	0,8	12,0	0,2	46,1	около 1650

Значительное распространение газогенераторные установки получили на транспорте для обслуживания автомашин. Здесь применяются газогенераторы с обращенным процессом газификации (рис. 10), при котором движение газов идет сверху вниз и продукты газификации выходят из нижней части генератора, ниже колосниковой решетки. Воздух подается немного ниже середины генератора, где и происходит горение. Таким образом, по сравнению с прямым процессом здесь зона горения и зона восстановления меняются местами. Продукты сухой перегонки здесь проходят зону горения и в большей части сгорают. Остающаяся часть взаимодействует в зоне восстановления с раскаленным углем, образуя горючие газы: окись углерода, водород и углеводороды. Поэтому генераторный газ из установок с обращенным процессом более богат этими ценными веществами, содержит меньше тяжелых продуктов термического разложения древесины и не требует сложной очистки. Жидкие продукты на транспортных установках не улавливаются.

Энергохимическое использование древесины

Одним из экономически выгодных способов термической переработки древесины является ее комплексное использование с целью получения на одной установке химических продуктов и газа, а также тепловой энергии путем сжигания коксового остатка. Этот способ, так же как и газификация, дает возможность использовать различные отходы лесоматериалов.

Научными работниками — В. В. Померанцевым, А. А. Ливеровским, В. А. Лямыным и другими (Ленинград) — за последние годы проделана плодотворная работа по изучению энергохимического использования древесных отходов. В. В. Померанцевым сконструирована специальная топка-генератор, которая уже находит промышленное применение (с 1954 года). Схема устройства и сущность работы такой топки-генератора (рис. 11) сводится к следующему.

Щепа из бункера (1) автоматически и непрерывно опускается в сушилку (2), обогреваемую дымовыми газами, отходящими от котла. Подсушенная щепа поступает в зону термического разложения (3), превращается здесь в кокс, который опускается в зону активного горения (4) и здесь сгорает. Основная масса газов из этой зоны направляется под котел для выработки пара; другая (относительно небольшая) часть этих газов поднимается по шахте и обогревает древесину, вызывая процессы термического разложения. Продукты термического разложения вместе с греющим газом направляются в газоочистительную систему. Здесь они проходят через смолоотделители (5, 6), затем скруббер, орошаемый раствором уксуснокислого кальция, для поглощения уксусной кислоты. Очищенный от смол и уксусной кислоты газ поступает в топку для сжигания.

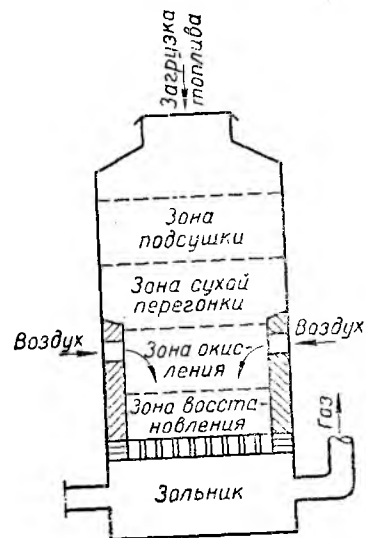


Рис. 10. Схема работы газогенератора с обращенным процессом газификации.

Таким образом, из древесных отходов получают горючий газ, растворимую и осадочную смолу и уксуснокальциевую соль, а теплота процесса горения топлива используется для получения в котлах водяного пара, который расходуется на нужды производства. Выходы кислоты на абсолютно сухую древесину составляют в среднем около 1,5%, выход смол — около 10%.

Химические продукты, получаемые на таких установках, несколько отличаются по качеству от продуктов, вырабатываемых другими лесохимическими предприятиями.

Осадочная смола из топки, полученная из обычной древесины любой породы, может явиться ценным сырьем для получения ряда продуктов, имеющих большое народнохозяйственное значение. Путем ее переработки можно получить вещества, которые трудно синтезировать методами органической химии, например, многоатомные фенолы, гваяколы, метил-, этил- и пропилгваяколы и др. Смолы можно использовать также для получения искусственных дубителей (синтаны), литейных крепителей, гербицидов, консервантов древесины (т. е. веществ, предохраняющих от плесени и вредителей), новых моющих средств, пластмасс и других.

Смола, полученная из отходов канифольноэкстракционного производства (см. стр. 38) применяется как мягчитель при регенерации резины и для пропитки волокнистых материалов (канат, пакля и т. п.).

Горючий газ используется для целей отопления, в двигателях внутреннего сгорания или в газовых турбинах (для выработки электроэнергии).

ПОЛУЧЕНИЕ СМОЛЫ, СКИПИДАРА И КАНИФОЛИ

В достаточно крупных пнях хвойных деревьев при нахождении их в земле в течение 8—15 лет происходит отгнивание малосмолистой заболони и обогащение остающейся ядровой части пня смолистыми веществами¹.

Эта смолистая масса пня, так называемый пневый осмол, содержит от 13 до 20% (и более) канифоли и от 3 до 5% летучих веществ (скипидара), считая на осмол с влажностью в 10%. Она используется для получения скипидара, смолы и канифоли.

¹ Под смолистыми веществами понимают вещества, извлекаемые органическими растворителями.



Рис. 11. Схема энергохимической установки.

1 — бункер; 2 — сушилка; 3 — зона термического разложения; 4 — зона активного горения; 5 — пыльник; 6 — смолотделитель; 7 — сборник смолы; 8 — солевой скруббер.

С этой целью применяются два принципиально различных приема: 1) термическое разложение смолистой древесины без доступа воздуха (сухая перегонка), осуществляемое в смолоткипидарных, или смолотурбинных, производствах, и 2) извлечение смолистых веществ с помощью органических растворителей (канифольноэкстракционное производство).

Опишем кратко сущность этих производств.

Смоло-скипидарное (смолотурбинное) производство

Сухая перегонка смолистой древесины производится до сих пор консервативными методами — в аппаратах с внешним обогревом.

Осмол загружается в кирпичную печь или в металлические камеры (реторты, казаны, котлы). Загруженную и соответствующим образом герметизированную печь начинают осторожно обогревать снаружи топочными газами. При температуре от 98 до 150° происходит просушка древесины и отгонка скипидара вместе с водяными парами. После этого нагрев усиливают и начиная примерно с 200° происходит выделение смолы. Затем наступает экзотермическая стадия обугливания древесины. Температура повышается до 380°.

Пары воды и скипидара отводятся в конденсатор и далее в разделительные сосуды. Основная масса смолы вытекает через смоляной канал, устраиваемый в днище перегонной камеры.

В пересчет на абсолютно сухой осмол получают около 6% скипидара, 1,5% смолы, 30% угля и 35% подскипидарных и подсмольных вод (в весовых %). Из 1 скл. м³ осмола¹ получают около 16 кг скипидара и около 40 кг смолы.

Получаемый на смолотурбинных установках скипидар-сырец загрязнен различными примесями и имеет обычно красновато-бурый цвет. Его очищают обработкой щелочами и серной кислотой и затем перегонкой.

Хорошо очищенный сухоперегонный скипидар применяется там же, где и живичный (стр. 41), хотя он по качеству значительно ниже живичного. Более тяжелые остатки, образующиеся при перегонке сухоперегонного скипидара, используются при изготовлении флотационных масел.

Смола, полученная из соснового осмола, содержит около 20—36% смоляных кислот, 8—12% фенолов, 1,5—2,5% летучих жирных кислот и от 32 до 52% веществ нейтрального характера. После отгонки кислой воды и скипидара она идет на приготовление

¹ При обозначении объемов древесины выражением «скл. м³» обозначают измеряемый практически объем дров (бревен) вместе с воздушными промежутками, а выражением «пл. м³» обозначают в кубических метрах объем плотной древесной массы, т. е. чистой древесины, без учета промежутков между поеньями или бревнами.

колесной мази и в качестве мягчителя резины. Фракционированной перегонкой смолы получают смоляные масла, вар (мягкий пек) и пек.

Мягкий вар применяется в текстильной промышленности, а твердый вар в сапожном и шорных производствах.

Пек используется для выработки кровельных и других лаков.

Подсмольные и подскипидарные воды содержат жирные кислоты, метиловый спирт и другие продукты термического разложения древесины, которые могут быть выделены в виде технических продуктов.

Канифольноэкстракционное производство

Целью канифольноэкстракционного производства является извлечение канифоли, скипидара и флотационных масел из осмола при помощи растворителей. В этом случае температура обрабатываемого осмола, который все время находится в массе растворителя, не поднимается выше температуры кипения растворителя (для бензина 120°), так что термических процессов распада древесины не происходит. Этим данный способ и отличается от методов термической переработки древесины.

Экстракция канифоли из осмола органическими растворителями была предложена в свое время Д. И. Менделеевым. В 1909 году проф. Н. И. Курсановым был впервые разработан промышленный метод обработки пневого осмола бензином. Этот метод, получивший в настоящее время большое распространение во всех странах, был впервые осуществлен в 1913 году на заводе, построенном во Владимирской губернии.

Сущность процесса извлечения смолистых веществ из осмола сводится к их диффузии из древесины в массу растворителя. Согласно законам диффузии, извлечение будет более продуктивным: 1) при увеличении поверхности соприкосновения древесины с растворителем, т. е. при достаточном ее измельчении, 2) при повышении температуры, так как при этом уменьшается вязкость среды и ускоряется диффузия, и 3) при возрастании разницы в концентрации экстрагируемого вещества в обрабатываемом материале и в растворителе, чему способствует частая смена растворителя. Эти факты и должны учитываться при осуществлении процесса в производстве.

Лучшим методом экстрагирования является так называемый батарейный метод противоточной экстракции. Он заключается в том, что растворитель непрерывно проходит (циркулирует) через батарею сосудов-экстракторов в количестве 8—16 аппаратов, наполненных измельченным осмолем (щепа размером 5—25 мм по длине волокна и 1,5—3 мм по толщине). Принцип противотока заключается в том, что свежий растворитель (чаще всего бензин) наливается в экстрактор с осмолем, через который уже проходил растворитель, а свежая щепа начинает обрабатываться раствори-

телем, уже прошедшим через все экстракторы. В одном (хвостовом) конце батареи периодически отключается экстрактор (или два) для выгрузки обработанной щепы, а в другом (головном) конце периодически из крайнего экстрактора сливается насыщенный экстрагируемыми веществами растворитель.

Растворитель (бензин) поступает в экстрактор предварительно подогретым в особом аппарате — подогревателе.

Экстрактор (рис. 12) представляет собой вертикально установленный металлический цилиндр с загрузочным отверстием вверху и с отнимающимся дном для удобства выгрузки щепы. Бензин прокачивается с помощью насосов. Если время обработки осмола в каждом экстракторе равно одному часу, то при батарее в 10 экстракторов собственно экстракция продолжается 7 часов, а 3 часа затрачивается на обработку отработанной щепы горячим паром для удаления остатков бензина (2 экстрактора в хвостовом конце) и на сливание экстракта (экстрактор в головном конце).

При описанном способе экстрагирования удается извлечь до 90% смолистых веществ, содержащихся в осмоле.

Полученный раствор смолистых веществ в бензине — экстракт — перерабатывается для выделения из него канифоли и скипидара-сырца и регенерации при этом растворителя для возвращения его снова в производство. Разделение этих веществ достигается путем перегонок на непрерывно действующих перегонных аппаратах — колоннах.

Экстракционный скипидар-сырец имеет более сложный состав, чем живичный (стр. 41), и для получения хорошего товарного скипидара сырец необходимо тщательно очищать перегонкой под вакуумом.

Экстракционная канифоль также содержит больше посторонних примесей и имеет более темную окраску, чем живичная (стр. 41), и нуждается в дополнительной очистке (облагораживании). Хорошим методом очистки и осветления канифоли

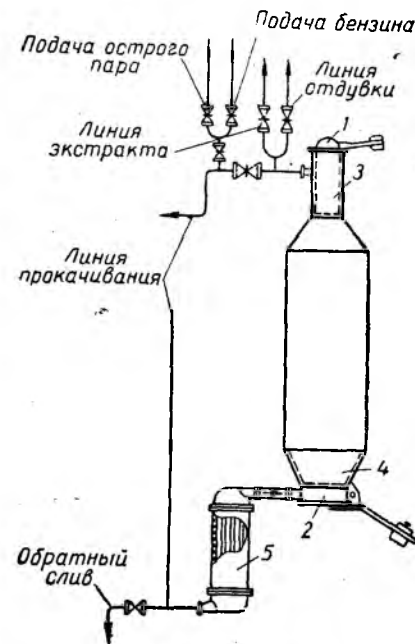


Рис. 12. Экстрактор.

является фильтрование ее раствора в бензине через слой особого сорта глины (отбеливающие земли), являющейся адсорбентом.

Из 1 скл. м³ осмола среднего качества получают методом экстракции до 40 кг канифоли, 10 кг скипидара и 2 кг флотационных масел.

Экстрагирование осмола производят также в аппаратах периодического действия путем пятикратного настаивания осмола с растворителем или путем обмывания щепы флегмой из паров бензина, подогреваемого в самом же экстракторе. Этот метод является менее совершенным, чем непрерывный.

Канифольно-терпентинное производство

Канифольно-терпентинное производство заключается в переработке смолы хвойных деревьев, так называемой живицы, выделяющейся из живого дерева при его ранении.

Целью производства является разделение живицы на жидкую летучую часть — скипидар и затвердевающий остаток — канифоль¹.

Для получения живицы используется главным образом сосна. Свежая сосновая живица представляет собой прозрачную смолистую жидкость с приятным запахом. При хранении она загустевает и мутнеет и на перегонку поступает в виде желтоватой вязкой массы или даже сухих хрупких кусков, содержащих около 0,5% различных древесных остатков (сора) и около 5% воды.

Прежде чем перегонять, живицу необходимо очистить от примесей. Для этого ее расплавляют и фильтруют сначала через медную сетку, а затем через полотно в фильтрпрессах.

Вода отделяется при отстаивании. Так как плотность жидкой (т. е. нагретой) живицы близка к плотности воды, то для увеличения разности в плотностях и, следовательно, лучшего отстаивания к живице добавляют скипидар, чтобы понизить удельный вес самой смолы, и поваренную соль, чтобы последняя, растворившись в воде, повысила удельный вес водного слоя.

Обычная сосновая живица содержит около 18% скипидара и около 75% канифоли.

Выкипание скипидара при атмосферном давлении начинается около 155° в парах. Во избежание процессов разложения органических веществ — составных частей живицы — отгонку скипидара производят с водяным паром².

В настоящее время перегонка живицы производится большей частью на непрерывно действующих аппаратах. Эти аппараты представляют собой медные колонны с колпачковыми тарелками.

¹ Живичный скипидар называют терпентинным маслом, а самое производство канифольно-терпентинным.

² Хорошие продукты — канифоль и скипидар — получают при перегонке живицы под вакуумом. Однако этот процесс является более сложным по аппаратурному оформлению и редко применяется на практике.

Расплавленная живица движется по тарелкам сверху вниз, а на встречу ей проходит водяной пар, вместе с которым испаряется скипидар. Смесь паров воды и скипидара отходит из верхней части колонны и поступает в холодильники, а затем в сосуды для разделения слоев скипидара и воды.

Из нижней части колонны непрерывно вытекает нелетучий с паром остаток — канифоль, которая разливается в тару.

Канифоль представляет собой смесь смоляных кислот (стр. 12) с примесью небольших количеств продуктов окисления и термического распада этих кислот.

Главное применение она находит в мыловарении, для приготовления клея, для проклейки бумаги, при изготовлении лаков, красок и олиф. Она применяется также в кожевенной, нефтяной и резиновой промышленности.

Скипидар представляет собой смесь из моноциклических и бициклических терпеновых углеводородов состава C₁₀H₁₆: α- и β-пинена, карена, дипентена и лимонена с примесью небольших количеств терпеновых спиртов (C₁₀H₁₆O) и сесквитерпенов (C₁₅H₂₄). Главную массу русского скипидара (60—70% по весу) составляет α-пинен — маслянистая жидкость, кипящая при 155—156° (см. табл. 2).

Живичный скипидар применяется в качестве исходного продукта при синтезе камфоры, терпингидрата, терпинеола и других препаратов. Кроме того, он применяется как растворитель в производстве лаков, красок, различных паст и мастик. Поглощая кислород из воздуха, скипидар загустевает, что способствует высыханию лаков и образованию прочных пленок. В скипидаре хорошо растворяются жиры, различные смолы и каучук.

Интересно отметить, что, несмотря на острую потребность в этих продуктах и обилие лесов, в дореволюционной России потребность в канифоли удовлетворялась почти исключительно за счет ввоза ее из-за границы. Указания Д. И. Менделеева и его ученика В. Е. Тищенко о возможности получения из русской сосны высококачественных сортов скипидаров и канифоли игнорировались из-за косности правящих кругов старой России. Только к 1931 году Советский Союз полностью освободился от импорта канифоли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гордон, В. В. Фефилов, С. О. Скворцов, Г. Д. Атаманчуков, Технология лесохимических производств, Гослесбумиздат, 1953.
2. В. И. Корякин, Термическая переработка древесины, Гослестехиздат, 1953.
3. А. А. Ничипорович, Свет и углеродное питание растений, изд. АН СССР, 1955.
4. М. П. Ревякин, Получение порошковой уксусной кислоты, Гослесбумиздат, 1950.
5. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1950.

6. С. И. Вольфович, А. П. Егоров и Д. А. Эпштейн, *Общая химическая технология*, т. I, Госхимиздат, 1952.
7. Н. И. Никитин, *Химия древесины*, изд. АН СССР, 1951.
8. «Проблемы использования отходов лесозаготовок». Труды Ленинградской лесотехнической академии имени С. М. Кирова, № 72, 1955.
9. З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгин, *Химия целлюлозы и ее спутников*, Госхимиздат, 1953.
10. Б. М. Богословский, П. Н. Змий, Д. Д. Зыков, И. Ш. Пик, А. А. Стрелихеев, И. И. Юкельсон, *Общая химическая технология органических веществ*, Госхимиздат, 1955.

ГЛАВА II

ПРОИЗВОДСТВО И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Задачей целлюлозного производства является выделение из древесины или из других волокнистых растительных материалов целлюлозы и ее очистка. Процесс выделения целлюлозы заключается в удалении в большей или меньшей степени из древесины других ее составных частей: лигнина, гемицеллюлоз, смолистых веществ и т. д.— путем обработки древесной щепы различными реагентами. Существуют различные методы выделения целлюлозы, отличающиеся друг от друга по применяемым реагентам и условиям обработки. Главнейшими из них, обычно применяемыми в промышленности, являются сульфитный и сульфатный. Известны также и другие методы: хлорнощелочной, моносульфитный, азотнокислотный, имеющие значительно меньшее распространение.

Действие реагентов заключается в том, что они переводят подлежащие удалению составные части древесины в раствор, почти не затрагивая в то же время целлюлозу. Таким образом, процесс отделения целлюлозы основывается на ее большей химической устойчивости к данным реагентам по сравнению с другими составными частями древесины.

СУЛЬФИТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сырьем для получения сульфитной целлюлозы является обычно древесина ели и пихты. В меньшей степени применяют древесину лиственных пород, например осину и тополь.

На рисунке 13 приведена последовательность операций при получении целлюлозы из древесины по сульфитному способу.

Древесина, предназначенная для производства целлюлозы, применяется в виде отрезков стволов и называется балансом. Подготовка древесины к варке (т. е. обработке реагентами) заключается в очистке балансов от коры, распиловке их на отрезки определенной длины и измельчении этих отрезков в щепу.

Баланс толщиной 8—25 см распиливается на отрезки длиной от 0,75 до 3,2 м. С них снимается кора, и получают круглые чистые поленья.

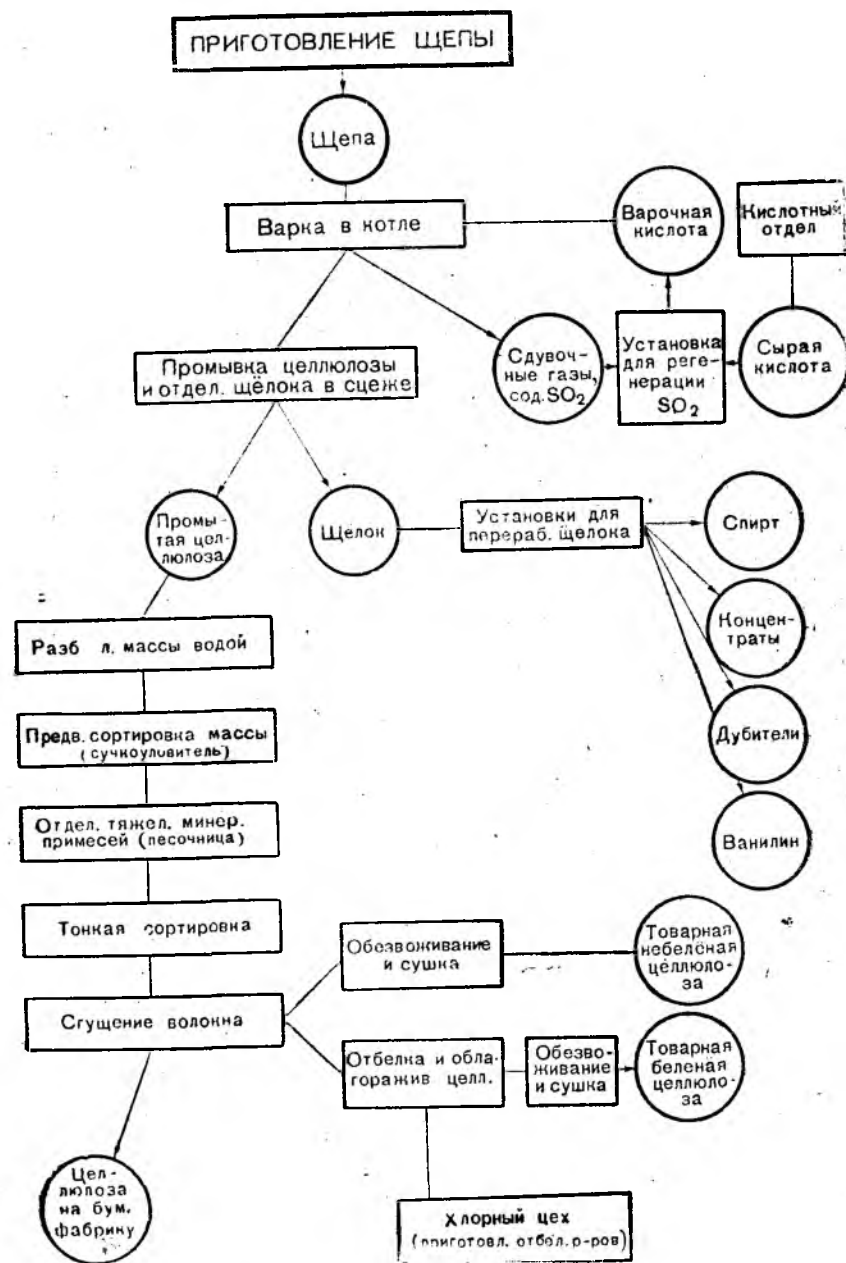


Рис. 13. Схема производства сульфитной целлюлозы.

В балансе, предназначенном для выработки высокосортной целлюлозы, должны отсутствовать гниль, наросты и уплотнения, искривления, значительная сучковатость и т. п. При выработке более низких сортов целлюлозы эти требования могут быть менее строгими.

Измельчение баланса в щепу производится на рубильных машинах, действие которых заключается в следующем.

Баланс подается по стальному патрону, направленному под углом к вращающемуся на горизонтальной оси стальному диску, на котором по радиусам укреплены стальные ножи (числом от 3 до 10). При соприкосновении с ними от баланса отрубаются круглые плиты древесины толщиной 12—14 мм. Эти плиты, проскальзывая через прорези в диске машины, попадают на другую его сторону. Там они подхватываются лопастями, имеющимися на обратной стороне диска. Удары этих лопастей измельчают древесные плиты в щепу и выбрасывают ее через трубопровод в циклон, где щепа оседает, а воздух и мелкая пыль уходят в атмосферу¹. Щепа попадает в нижнюю часть циклона, откуда направляется в сортировочные машины.

Задачей сортировки является отделение щепы нужных размеров от опилок и крупной щепы. Это необходимо для получения целлюлозы, однородной по степени провара.

Сортировка щепы производится путем пропускания ее через трясущиеся плоские сита или через конические или цилиндрические вращающиеся сита с отверстиями определенных размеров. В обоих случаях происходит просеивание щепы и разделение ее на отдельные фракции по размерам.

Щепа, предназначенная для варки, имеет длину 18—20 мм и ширину 30—50 мм при толщине 2—3 мм.

Более крупные куски поступают на дополнительное измельчение в так называемые дезинтеграторы и затем снова на сортировку.

Отсортированная щепа передается из сортировок в бункеры, расположенные либо по соседству с варочным цехом, либо непосредственно над котлами, в которых производится варка.

При сульфитном способе, впервые примененном в промышленности в 1874 году, древесная щепа варится в водном растворе кислого сернистокислого кальция — $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (бисульфит кальция), содержащем некоторое количество растворенного SO_2 . В сырой, или турмовой, кислоте содержится 2,7—3,5% сернистого ангидрида, причем 52—65% от общего количества находится в виде свободного SO_2 . Содержание CaO составляет 0,8—1,3%.

¹ Циклон — железный цилиндр с коническим дном, в который по касательной вводится в струе воздуха очищаемый материал. Благодаря резкому снижению скорости и трению о стенки прибора тяжелые частицы (щепы) оседают и удаляются через отверстие в днище, а мелкая пыль уходит с воздухом через трубу в верхней части цилиндра.

Сырую, или турмовую, кислоту укрепляют за счет SO_2 , выделяющегося из варочных котлов при сдвухах. Укрепленная таким образом кислота, содержащая 5—9% SO_2 , носит название варочной кислоты. Эта кислота и используется для варки.

Основной задачей варки является удаление из древесины лигнина. Во время нагревания с растворами описанного состава бисульфит реагирует с лигнином, образуя растворимую кальциевую соль лигносульфоново́й кислоты. Кроме того, благодаря гидролизу в раствор переходит значительная часть гемицеллюлоз и небольшое количество целлюлозы.

Варка щепы осуществляется в неподвижных вертикальных котлах емкостью от 130 до 340 м³ (рис. 14 и 15).

Стенки котла изготовляются из больших стальных листов и покрываются изнутри кислотоупорными керамиковыми плитками.

В котле имеются загрузочная и разгрузочная горловины и патрубки для ввода водяного пара, отвода газов и для взятия проб жидкости.

Щепа поступает в варочный котел из бункеров, нижние отверстия которых располагаются прямо

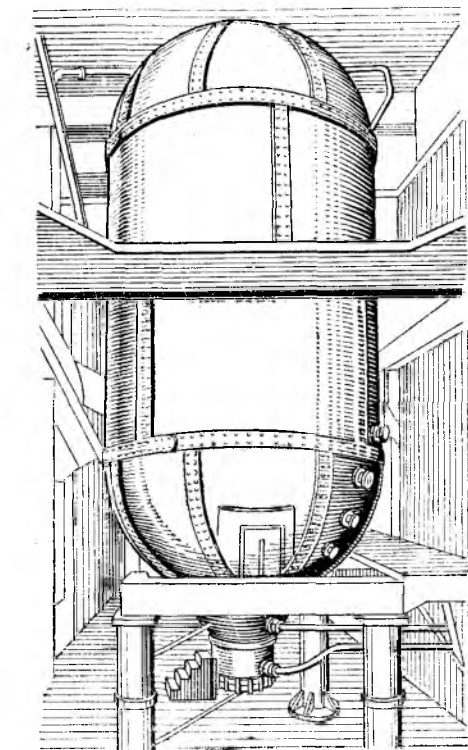


Рис. 14. Внешний вид варочного котла.

над загрузочными отверстиями котлов.

По окончании загрузки или еще до ее окончания в нижнюю часть котла из баков-хранилищ начинают накачивать по трубам варочную кислоту, которая постепенно заполняет пространство между щепой, пропитывая ее и вытесняя воздух. Подачу варочного раствора заканчивают, когда вся щепа покроется жидкостью.

После этого плотно закрывают верхнюю крышку котла и через штуцер в нижней части котла начинают подавать пар с температурой 160—180°. Когда содержимое котла нагреется до 65—75°, давление внутри его возрастает до предельно допустимого (5—6 ат благодаря выделению из раствора SO_2). Для того чтобы осуществить дальнейшее повышение температуры до 105—

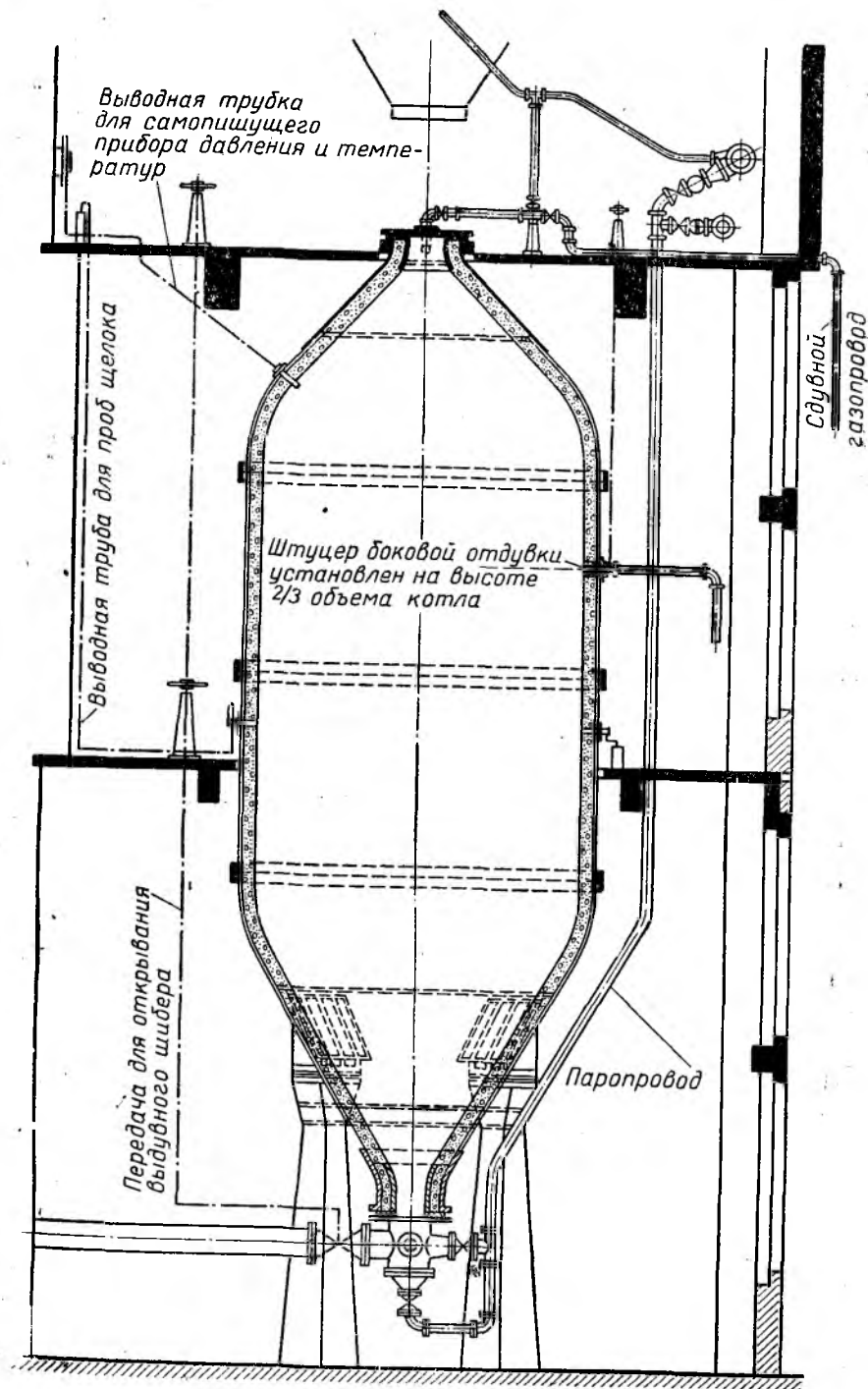


Рис. 15. Схема устройства варочного котла.

110° без увеличения давления, производят «сдвук» газов и паров из котла, выпуская их через вентиль, находящийся в верхней его части. Давление снижается, и это позволяет ввести новые порции пара и повысить температуру в котле до 105—110° и давление до 5—6 ат. Период поднятия температуры продолжается от 1,5 до 2,5 часов, после чего содержимое котла оставляется стоять при этих условиях в течение 1,5—3 часов.

Этот первый период обработки древесины носит название *заварки*.

Во время заварки происходит пропитывание щепы варочным раствором и присоединение сульфита к лигнину с образованием твердой нерастворимой лигносульфоновой кислоты.

Во втором периоде — собственно *варки* — происходит дальнейший процесс образования лигносульфоновой кислоты и ее растворение вследствие повышения температуры до 140—150° и образования растворимой кальциевой соли. Переходит в раствор также часть гемицеллюлоз. Собственно *варка* продолжается 5—8 часов. Затем производят опорожнение котла путем вымывания или выдувания.

Процесс варки контролируют, измеряя температуру и давление показывающими или самопишущими термометрами и манометрами и отбирая из котла пробы щелока, в котором титрованием определяют количество SO_2 , а также следят за окраской щелока.

Усовершенствованием способа варки, широко внедряемым в производство, является *варка с принудительной циркуляцией варочной кислоты*, причем она подогревается вне котла в специальных подогревателях или же обычным способом — путем ввода пара непосредственно в котел. Циркуляция кислоты в котле способствует более равномерному провару, что улучшает механические свойства целлюлозы и позволяет снизить расходы на дальнейшую обработку.

В результате варки получают волокнистую массу — целлюлозу и щелок, в котором содержатся в растворенном виде лигносульфоновая кислота, сахара и другие органические вещества, а также небольшие количества сернистой и серной кислот. Для получения 1 т целлюлозы расходуется 5,0 пл. м³ окоренного баланса и 7—9 м³ варочной кислоты, при этом получается 9—10 м³ щелока.

От целлюлозной массы простым стеканием отделяется лишь немногим более половины всего количества щелока. Остальное количество — впитавшийся в целлюлозу щелок — можно отделить только промыванием водой.

Выгрузка целлюлозы и щелока из котла, как было сказано, производится двумя способами: *выдуванием* и *вымыванием*.

По первому способу содержимое котла под влиянием остаточного давления в котле в 2—3 ат выбрасывается в большой бетон-

ный резервуар (сцеху), где щелок отделяется от целлюлозы фильтрованием через ложное решетчатое дно, после чего целлюлоза промывается водой.

При разгрузке котла путем вымывания сначала удаляется щелок, котел наполняется водой, а затем содержимое его спускается в сцеху. Этот способ дает более чистую целлюлозу, но требует больше времени, чем выгрузка путем выдувания.

Для промывания целлюлозы сначала используют разбавленный щелок от предыдущих промывок, который при промывке обогащается вымываемыми веществами и может быть использован, например, для получения спирта. Последние промывные воды спускаются в канализацию.

В щелок переходит около 1 т органических веществ на каждую тонну полученной целлюлозы.

Выходы технической целлюлозы составляют 46—52% от веса загруженной в котел щепы. В технической целлюлозе содержится от 1 до 5% лигнина и от 2 до 6% гемицеллюлоз.

Из варочного цеха целлюлоза поступает в *очистный цех*. Сначала ее освобождают от сучков и непроварившихся щепочек, затем от минеральных примесей и после этого целлюлоза сортируется, сгущается, иногда также отбеливается, после чего обезживается. Из сцех целлюлозная масса при помощи транспортеров или гидравлическим способом (т. е. струей воды) подается на *сучкоуловители*, представляющие собой вращающиеся цилиндрические барабаны со стенками из металлических прутьев. Целлюлозная масса, разбавленная водой до концентрации в 0,6—0,8%, направляется внутрь барабана. Волокна целлюлозы и главная масса воды проходят через щели в стенках барабана в ванну, в которой помещен барабан, а сучки и непроваренные щепочки двигаются к концу барабана и сбрасываются в желоб для отходов. Минеральные примеси отделяются в так называемых *песочницах* — длинных (25—30 м) лотках, по которым медленно течет слой целлюлозной массы толщиной 12—15 см, разбавленной до концентрации 0,3—0,4%. При этом минеральные примеси осаждаются на дно песочницы, а целлюлозная масса проходит не задерживаясь.

Следующая ступень очистки — *сортировка целлюлозы*, т. е. отделение от нее пучков волокон, костры и мелкого сора.

Различного типа сортировки — *центробежные*, *проточные* и *мембранные* — работают по принципу процеживания массы через круглые или щелевидные отверстия.

Из очистного цеха целлюлоза поступает на *отбелку в отбелочный цех*. Отбелку производят обычно в несколько стадий. Сначала в цилиндрических аппаратах (в башнях) целлюлоза обрабатывается хлором. При этом происходит хлорирование оставшегося в целлюлозе лигнина. Хлорированный лигнин затем вымывается путем обработки целлюлозы разбавленной щелочью в подобного же рода башнях. Далее целлюлоза обрабатывается

разбавленным раствором гипохлорита кальция или белильной известью в башнях или в отбелочных роллах. Белящий эффект гипохлорита достигается главным образом за счет окисления окрашенных примесей, содержащихся в целлюлозе, которые при этом обесцвечиваются.

Целлюлозу, применяемую для химической переработки, иногда во время отбелики подвергают еще облагораживанию, т. е. обработке раствором едкого натра при нагревании с целью удаления низкомолекулярных фракций целлюлозы и гемицеллюлоз. В результате облагораживания содержание гемицеллюлоз снижается до 1—3%, а вязкость растворов целлюлозы, получаемых при дальнейшей ее переработке, повышается вследствие удаления низкомолекулярных фракций. Избыток воды из облагороженной

целлюлозы удаляется с помощью сгустителей (рис. 16), которые работают следующим образом.

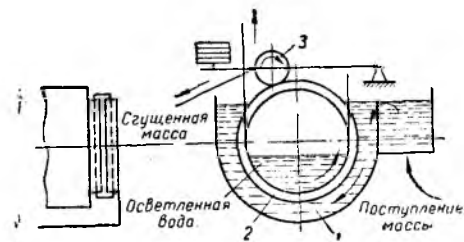


Рис. 16. Сгуститель.

1 — ванна; 2 — цилиндр; 3 — валик.

целлюлоза прилипает к поверхности сетки и затем снимается с нее при помощи валика (3), обтянутого сукном (гауч-валик). Сгущенная масса попадает в бассейн для сгущенного волокна, откуда перекачивается на обезвоживающую машину с сушилкой для получения товарной целлюлозы в виде листов¹.

Обезвоживающая машина сходна по конструкции с бумагоделательной, схема которой изображена на рисунке 17. Она состоит из трех частей: сеточной, прессовой и сушильной. Конечной целью ее работы является получение сухой целлюлозной папки.

Целлюлозная масса поступает в напускной ящик или желоб сеточной части, где разбавляется водой до концентрации в 1%, и отсюда по резиновому фартуку вытекает на бесконечную металлическую сетку, движущуюся со скоростью 20—40 м в минуту. При движении из слоя массы стекает сквозь сетку большая часть воды. Дальнейшее обезвоживание производится при прохождении ленты над сосунными ящиками, в которых создается разрежение.

¹ Если целлюлоза на этом же заводе перерабатывается на бумагу, то масса на барабане отжимается валиком, установленным вдоль барабана, до концентрации в 3—6%. Отжатая масса снимается с барабана деревянными скребками (шаберы) и направляется в отделение для выработки бумаги.

После сосунов целлюлозная масса подается в гауч-пресс, т. е. проходит между двумя соприкасающимися между собой валами, где из нее отжимается еще некоторая часть воды.

Из гауч-пресса масса в виде бесконечного широкого полотна подается в мокрый пресс, состоящий из двух валов, проходя между которыми целлюлоза теряет еще часть воды. Мокрых прессов обычно бывает три.

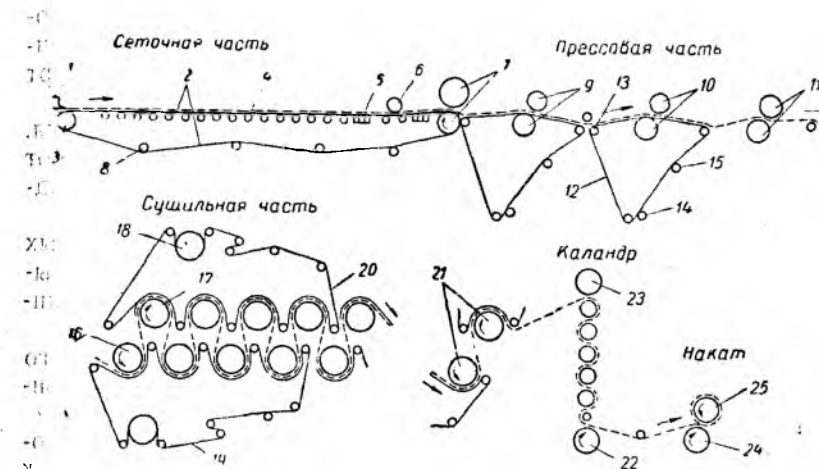


Рис. 17. Схема устройства столовой машины.

1 — напорный ящик; 2 — сетка; 3 — грудной вал; 4 — регистровые валики; 5 — отсасывающие ящики; 6 — выравнивающий валик; 7 — гауч-пресс; 8 — сетководущий валик; 9 — первый отсасывающий пресс; 10 — второй отсасывающий пресс; 11 — сглаживающий валик; 12 — сукно; 13 — сукноведущий валик; 14 — натяжной валик; 15 — выравнивающий валик; 16 — нижний сушильный цилиндр; 17 — верхний сушильный цилиндр; 18 — сукносушильный цилиндр; 19 — сукно нижнего яруса; 20 — сукно верхнего яруса; 21 — холодильные цилиндры; 22 — нижний вал каландра; 23 — верхний вал каландра; 24 — цилиндр наката; 25 — наматываемый рулон бумаги.

Выходящее из прессовой части целлюлозное полотно содержит около 65—55% воды. Дальнейшее обезвоживание производится в сушильной части машины.

Сушильная часть представляет собой два ряда пустотелых цилиндров, обогреваемых изнутри паром, которые последовательно огибает полотно целлюлозы. С последнего цилиндра сходит целлюлозное полотно с содержанием влаги около 12%.

Иногда сушка производится горячим воздухом, подаваемым в особые камеры, в которых передвигается целлюлозное полотно.

По выходе из сушильной части целлюлозное полотно разрезается на листы размером 80×100 см. Вес квадратного метра такого листа 500—700 г. Листы складываются в кипы, прессуются, перевязываются железной проволокой и отправляются на бумажные фабрики или для получения искусственного волокна.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ

Наиболее ценными побочными продуктами при производстве целлюлозы по сульфитному способу являются сульфитный щелок, т. е. жидкость, отделяющаяся от проваренной древесины, и сернистый газ, входящий в состав сдуваемых из котла газов во время варки.

Главные составные части щелока — кальциевые соли лигно-сульфоновых кислот, гексозы (глюкоза, манноза и галактоза), пентозы (ксилоза), уксусная и муравьиная кислоты, метиловый спирт и другие органические вещества, пока еще не исследованные.

Методов полного использования щелока еще не имеется. Обычно он отправляется на спиртовые заводы, где подвергают сбраживанию содержащиеся в нем сахара (см. главу о производстве спирта).

Сахара могут также использоваться для получения кормовых дрожжей. Щелок, остающийся после отгонки спирта, так называемая бярда, используется для получения дубителей или крепителей для литейных форм.

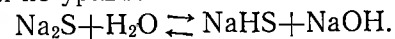
Из 1 т сульфитного щелока получается 5—7 л этилового спирта, 0,5 кг кормовых дрожжей и 100 кг 80-процентного концентрата, применяемого для крепления литейных форм.

Сернистый газ улавливается из сдуваемых газов путем поглощения сначала кислотой, идущей на варку, а затем водой в баках или колоннах с насадкой. Теплота сдуваемых газов используется для подогревания варочной кислоты.

Отходами при выработке целлюлозы являются сучки, недоварившиеся кусочки и грубые волокна, улавливаемые сучкоуловителями и сортировками, и волокно, улавливаемое из промывных вод. Эти отходы перерабатывают на оберточную бумагу или на картон.

СУЛЬФАТНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

По сульфатному способу, впервые осуществленному в 1884 году, щепка варится со щелочным раствором, в состав которого входят едкий натр и сернистый натрий. Последний в водных растворах гидролизует по уравнению:



Таким образом, активными химическими реагентами, действующими на лигнин и гемицеллюлозы, являются едкая щелочь и гидросульфид натрия. Последний образует с лигнином древесины продукты, легко растворимые в щелоках.

Эти реагенты подаются в виде водного раствора — «белого щелока», к которому обычно добавляется «черный», т. е. отработанный щелок.

Общее количество щелочи ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) в пересчете на Na_2O в белом щелоке составляет 20—25% к весу абсолютно сухой дре-

весины. Едкого натра содержится в щелоке в 3—4 раза больше, чем сульфида натрия.

Процесс варки продолжается от 2,5 до 5 часов. В течение 1—1,5 часа температура поднимается до 165—175° и поддерживается на этом уровне 1—2,5 часа. Давление 7,5—9 ат.

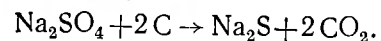
В качестве исходного сырья здесь наряду с еловой древесиной применяется и сосновая, смолистость которой не является здесь вредной, как при сульфитном способе, так как смолы растворяются в щелоках. С успехом используются также отходы лесопильных заводов — горбыль и рейка.

По аппаратурному оформлению процесс варки и очистки сульфатной целлюлозы сходен с процессами получения сульфитной целлюлозы. Существенные различия имеются в процессах регенерации и использования отработанного (черного) щелока и веществ, выделяющихся при сдвукке.

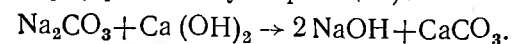
Черный щелок почти полностью регенерируется путем его упаривания и затем сжигания органических веществ и переработки минеральных веществ. Щелок должен возвращаться на производство в возможно более концентрированном виде. По этой причине обогрев производится не введением острого пара в варочный котел, а нагреванием щелока в подогревателе. Щелок непрерывно циркулирует через подогреватель и котел.

Чтобы не вводить много воды в щелок, промывка целлюлозы производится в особых аппаратах — д и ф ф у з о р а х или в а к у у м - ф и л ь т р а х.

Регенерация щелока производится следующим образом. Сначала его упаривают в выпарных аппаратах до содержания сухого остатка в 50%. Сгущенный таким образом щелок смешивают с сульфатом натрия (отсюда и возникло название способа) и направляют в печи, где органические вещества при пропускании воздуха сгорают, а минеральные вещества претерпевают иные химические превращения. Находящиеся в щелоках соединения натрия дают соду (Na_2CO_3), а сульфат натрия восстанавливается углеродом в сернистый натрий:



Сода и сернистый натрий плавятся при температуре печи 1100—1200°. Плав непрерывно спускается в сосуд с водой или слабым щелоком. В полученный раствор, так называемый зеленый щелок, добавляется известь, которая при нагревании переводит соду в едкий натр (процесс каустификации):



Углекислый кальций оседает на дно, а осветленный раствор представляет собой белый щелок, который снова пускается в производство.

Углекислый кальций обжигается, и полученная известь снова идет на каустификацию.

При сульфатном способе получают еще некоторые ценные побочные продукты. Так, из газов, сдуваемых из котла во время заварки, выделяют скипидар и метиловый спирт. При хранении сульфатного щелока отделяются (всплывают) омыленные смолы, из которых можно готовить мыло, канифоль и другие продукты.

Небеленая сульфитная целлюлоза имеет белый с желтоватым оттенком цвет, а сульфатная — коричневый.

Сульфатная целлюлоза по сравнению с сульфитной содержит меньше смол и больше гемицеллюлоз. В зависимости от исходного сырья и режима выработки она бывает различного качества — от мягкой до очень жесткой (слабо проваренной). Такая жесткая целлюлоза отличается большей механической прочностью и применяется для выработки специальных видов бумаги — кабельных, намоточных, пропиточных и других, а также для изготовления бумажных мешков — тары для сыпучих материалов (цемент, химикалии), для выработки картонной тары, искусственной кожи, изделий из бумажной пряжи и т. п. Беленая сульфатная целлюлоза весьма пригодна для выделки хороших печатных бумаг и прокатательных бумаг.

Производство сульфатной целлюлозы, которое раньше значительно отставало от производства сульфитной, сейчас быстро растет и по количеству выпускаемой продукции начинает догонять сульфитное производство.

Главные области применения древесной целлюлозы — это получение из нее бумаги, искусственного волокна и лаков, на описании производства которых мы остановимся далее.

Изложим кратко сущность других методов выделения целлюлозы. По натронному методу древесина варится под давлением с 6—8-процентным раствором едкого натра при 165—170° в течение 4—6 часов. Лигнин растворяется в щелочи, гемицеллюлозы также частично растворяются и гидролизуются, смолы превращаются в растворимые в воде натриевые соли смоляных кислот. Щелок после промывки целлюлозы сгущается выпариванием и сжигается. Все содержащиеся в щелочи органические вещества при этом сгорают, оставляя в остатке соду, из которой обработкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снова получают едкий натр. По натронному способу перерабатывают главным образом солому и листовую древесину.

По хлорно-щелочному методу выделение целлюлозы из древесины или из соломы производится в две стадии: сначала древесина обрабатывается хлором с целью получения хлорлигнина, а затем щелочью. Образовавшийся при действии хлора хлорлигнин легче растворяется в разбавленной щелочи (уже при 50—60°). Этот метод целесообразно применять при выделении целлюлозы из соломы и других сельскохозяйственных отходов.

Довольно часто, особенно для получения так называемых полуцеллюлоз, применяют нейтральный сульфитный способ, при кото-

ром в качестве реагента используется раствор Na_2SO_3 с добавкой NaHCO_3 или Na_2CO_3 .

Азотно-кислотный метод заключается в обработке древесины 7—10-процентным раствором азотной кислоты при повышенной температуре. При этом происходит окисление и частичное нитрование лигнина (образование нитросоединений за счет замещения нитрогруппами атомов водорода в бензольных кольцах молекулы лигнина). Такой нитрованный лигнин, как и хлорированный, легче растворяется в разбавленной щелочи.

Из этих методов большее значение имеют нейтрально-сульфитный и хлорно-щелочной.

ПРОИЗВОДСТВО И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ

Для многих изделий в качестве добавки к целлюлозе при изготовлении бумаги применяется древесная масса, т. е. измельченная древесина с добавкой воды и других материалов.

Процесс получения древесной массы имеет много общего с производством целлюлозы, но гораздо проще, поэтому мы лишь вкратце опишем главные стадии этого производства на примере получения белой древесной массы.

Древесина хвойных деревьев — ели и пихты, а иногда и лиственных пород — в виде балансов подается в цех дефибрирования. Так называется процесс истирания древесины путем прижимания баланса к вращающемуся камню. Машины, выполняющие эту работу, называются дефибрерами.

Из-под камня выходит истертая древесина, смешанная с водой (древесная масса) с содержанием от 20 до 40 г сухого волокна на литр. Эта масса очищается от грубых древесных частиц: щепок, пучков волокон и т. д. (грубая сортировка) и затем идет на аппараты для тонкой сортировки, которая заключается в отделении средних и мелких волокон от грубых.

Методы сортировки древесной массы сходны с описанными ранее (стр. 45) методами сортировки целлюлозной массы.

Отсортированная древесная масса, содержащая большое количество воды, методами, сходными с теми, какие применяются при обезвоживании целлюлозы, обезвоживается на сгустителях до концентрации 40—60 г/л.

Грубые пучки дополнительно размельчаются (в рафинерах) и снова поступают на сортировку.

Если древесная масса предназначена для перевозок на значительные расстояния или должна храниться длительное время, то ее подвергают дальнейшему обезвоживанию на папочных машинах.

Папочная машина устроена и работает следующим образом (рис. 18). В ванне (1) вращается сетчатый барабан (2) с приемным валиком (3), который охватывается бесконечной лентой из сукна (4). При вращении барабана и валика к сукну на

месте его прижимания к валу прилипает тонкий слой волокна, которое подается сукном в пресс, состоящий из двух валков (5), где оно отжимается до концентрации сухого вещества (25—30% влаги). Проходя через пресс, слой волокна прилипает к верхнему валу (форматный вал) и наматывается на него. Когда достигнута заданная толщина, образовавшаяся папка разрезается по длине вала, снимается с него и направляется на склад или на упаковку.

Сукно, освободившееся от волокна, снова возвращается к сетчатому барабану, предварительно пройдя сукномойку (6), где оно промывается и отпрессовывается. Таким образом получают листы толстой папки.

Готовая древесная масса имеет желтовато-серый цвет, и, прежде чем употреблять для выработки бумаги, ее иногда отбеливают с помощью растворов перекиси натрия в присутствии сернокислого магния и кремнекислого магния. Для отбелики применяют также бисульфит натрия и гидросульфит цинка (ZnS_2O_4).

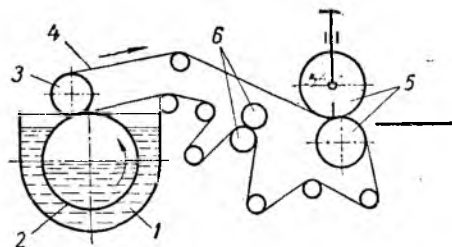


Рис. 18. Папочная машина.

1 — ванна; 2 — сетчатый барабан; 3 — приемный валок; 4 — лента из сукна; 5 — пресс; 6 — сукномойка.

Беленая древесная масса является ценной добавкой к целлюлозе при выработке хороших сортов печатной бумаги. Она уменьшает прозрачность целлюлозной бумаги, придает бумаге значительную пухлость, что обеспечивает равномерное впитывание типографской краски.

Белая древесная масса в чистом виде не может быть использована для получения бумаги, так как она содержит слишком короткие и жесткие волокна. Поиски способов получения бумаги из одной только древесной массы привели к открытию производства бурой древесной массы, пригодной для изготовления прочной оберточной бумаги и картона. В этом случае древесину перед дефибрированием пропаривают под давлением в 3—5 ат в герметически закрытом котле в течение 6—8 часов. Из такого пропаренного баланса получается древесная масса с более длинными волокнами, близкая по свойствам к целлюлозе. Однако эта древесная масса обладает коричневым цветом, что ограничивает область ее применения.

В последние годы быстро развивается производство так называемой «химической древесной» массы, изготавливаемой дефибрированием балансов (чаще из лиственной древесины) предварительно проваренных, например, в растворе, содержащем Na_2CO_3 и $NaHSO_3$. Такая масса сравнительно легко отбеливается и обладает достаточной прочностью.

ПРОИЗВОДСТВО ВУМАГИ

Бумага представляет собой тонкий слой волокнистого материала, состоящий из тесно переплетенных между собой и уплотненных при обработке растительных волокон (в основном целлюлозы) с добавленными к ним уплотняющими и проклеивающими веществами.

Без этого столь обычного для нас материала невозможно себе представить культурное существование человека. Газеты, книги, журналы, фотографии, плакаты, чертежи, тетради, обои, папиросы, салфетки, упаковочные коробки и обертки — все это сделано из бумаги.

Кроме того, бумага специальной выработки применяется: в электропромышленности при изготовлении конденсаторов, трансформаторов, кабелей и электродвигателей, где она играет прежде всего роль изоляционного материала; как прокладочный, теплоизоляционный и шумопоглощающий материал в авто- и судостроении; в строительной промышленности в качестве кровельного, декоративного, тепло- и звукоизоляционного материала; из бумаги изготовляют мешки для цемента, удобрений и различных химикатов.

Специальные виды бумаги нашли в последнее время применение в сельском хозяйстве для защиты от сорняков всходов овощей (битумированная всходозащитная бумага), что резко сказывается на повышении урожая и снижает до минимума затраты труда на прополку и уход за посевами.

Однако главнейшее применение бумага находит в печатном деле и для письма.

В истории человечества первым способом графического выражения мысли явилось высекание различных знаков на камнях пещер, на предметах домашнего обихода и других предметах. Позже стали писать на глиняных пластинках, покрытых воском, деревянных дощечках, на коже и клыках животных.

Пять тысяч лет тому назад писали на листьях пальм. В древнем Египте вошел в употребление папирус, который приготавлился из стеблей тростника путем его разрезания и разворачивания, а затем склеивания нескольких полученных таким образом пластинок в удобные для письма листы большего размера. Один из сохранившихся до нашего времени папирусов, изготовленный 3400 лет тому назад, имеет в длину 19 м и в ширину 26 см. Папирус имел широкое распространение. В VIII веке он начал вытесняться пергаментом, выделявшимся преимущественно из бараньих и козьих кож.

Изготовление бумаги началось около 2000 лет назад в Китае. Китайцы готовили бумагу из волокон бамбука и луба шелковицы; их искусство было перенято другими азиатскими народами. Основным сырьем стал служить хлопок. Из восточных стран искусство приготовления бумаги в начале XII века проникло в Европу.

В России бумага известна с очень давних пор, по-видимому, раньше, чем с XIV века. Есть основания считать, что бумажное производство возникло в XVI веке в царствование Ивана IV. Особенно усиленно оно развивалось при Петре I. Русские изобретатели с самого раннего периода вносили большой вклад в развитие бумажной промышленности: создавали новые машины, вводили новые виды сырья, создавали разнообразные сорта бумаги и картона. В 1714—1716 годах русские мастера на несколько десятков лет раньше, чем за рубежом, освоили такие виды сырья, как отходы канатного и парусного производства и солома.

Вплоть до середины XIX столетия в России и Западной Европе бумагу вырабатывали главным образом из тряпья.

Производство бумаги у нас до революции было отсталой отраслью народного хозяйства, несмотря на огромные сырьевые ресурсы. Развитие этого производства задерживалось из-за отсталости машиностроительной и химической промышленности. После Великой Октябрьской социалистической революции, вызвавшей к жизни многочисленные отрасли промышленности и обеспечившей небывалый культурный рост народов нашей страны, потребность в бумаге выросла до колоссальных размеров. Эта потребность начала постепенно удовлетворяться нашей растущей целлюлозно-бумажной промышленностью.

В короткие сроки были переоборудованы старые предприятия и построены новые мощные целлюлозно-бумажные комбинаты, оснащенные самой передовой в мире техникой.

Таким образом, наша страна обладает достаточной базой для дальнейшего развития науки и культуры. Выработка бумаги растет быстрыми темпами. Так, в 1955 году бумаги выработано в 2,5 раза больше, чем в 1940 году. По плану шестой пятилетки должно быть выработано в 1960 году 2722 тыс. т бумаги, что составит 146% к объему производства в 1955 году.

В разработку теории и практических вопросов технологии бумаги большой вклад внесли крупные русские ученые и инженеры. Из них в первую очередь нужно назвать профессоров: С. А. Фотиева, И. Н. Непейина, Л. П. Жеребова, О. К. Гиллера, Я. Г. Хинчина.

Для выработки бумаги применяются волокнистые материалы различного происхождения. Особо ценные сорта бумаги вырабатываются из тряпья, более дешевые — из целлюлозы с добавкой тряпья, а дешевые — из целлюлозы в смеси с древесной массой и из чистой древесной массы. Около 95% всей бумаги вырабатывается из целлюлозы (древесной и соломенной) и древесной массы. Лучшим материалом для выработки бумаги является древесина ели вследствие несколько большего содержания в ней целлюлозы и меньшего содержания смолистых веществ, чем в древесине других пород. Сосна идет главным образом для приготовления сульфатной целлюлозы и бурой древесной массы. Используются также пихта, лиственница, кедр и осина.

Химическая характеристика древесины и целлюлозы дана в предыдущих главах (стр. 9).

Производство бумаги включает три основные стадии: 1) приготовление бумажной массы, 2) превращение этой массы в бумагу и 3) отделку бумаги.

Каждая из этих стадий состоит в свою очередь из целого ряда последовательных операций, так что в целом производство бумаги очень сложно и требует применения большого количества машин, выполняющих разнообразные и подчас весьма тонкие операции. Главной целью этих операций является изменение физического или физико-химического состояния целлюлозы, чтобы обеспечить более прочную связь волокон целлюлозы между собой.

На рисунке 19 приведен порядок производственных операций, имеющих место при выработке бумаги из целлюлозы.

Целлюлоза привозится на бумажные фабрики в виде сушеной листовой целлюлозы или поступает непосредственно из соседнего цеха в виде целлюлозной массы с концентрацией 5—8%. В первом случае целлюлоза предварительно измельчается на специальных машинах — бегунах, разрывателях, гидроразбивателях и других — с целью получения равномерной суспензии. Во втором случае эта операция отпадает.

Суспензию целлюлозных волокон в воде направляют на тонкий размол с целью увеличения поверхности волокна и придания большей мягкости и эластичности. Основным аппаратом для размолки является массный роул (рис. 20 и 21).

Массный роул состоит из железобетонной ванны и укрепленного в ней размалывающего механизма, состоящего в свою очередь из размалывающего барабана и планки (рис. 22). Барабан помещается в одной половине ванны, отделенной от другой половины продольной перегородкой, не доходящей до стенок ванны. По наружной поверхности барабана вдоль его оси укреплены массивные выступы — ножи, сделанные из нержавеющей стали, бронзы или базальтовой лавы. Вал укреплен на подшипниках поперек ролла; барабан при вращении прижимает размалываемую массу своими ножами к ножам планки, укрепленной внизу барабана у основания горки, т. е. выступа дна. Обрабатываемая масса, налитая в ванну, растирается между ножами барабана и планки, выталкивается через стенку горки к задней стенке ванны, попадает во вторую половину (канал) ванны и, двигаясь по нему, снова попадает под барабан. Такое движение массы производится до полного размалывания массы.

В дне ванны у переднего ее края имеются отверстия для спуска массы и для спуска грязной воды при промывке ролла.

В настоящее время громоздкие массные роллы периодического действия заменяются более производительными аппаратами непрерывного действия.

При размолке волокна целлюлозы частично расщепляются на волоконца (фибриллы), которые несколько набухают и гидрати-

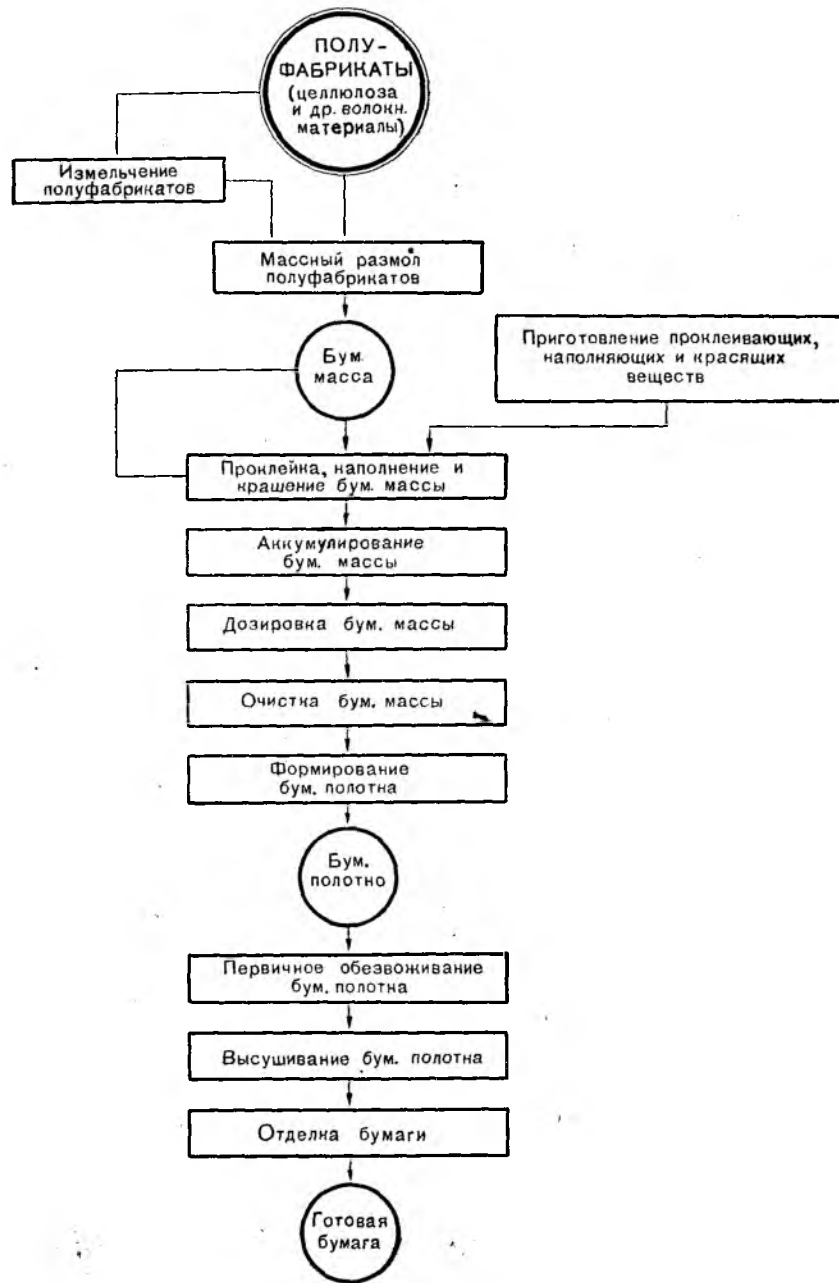


Рис. 19. Общая принципиальная схема процесса изготовления бумаги.

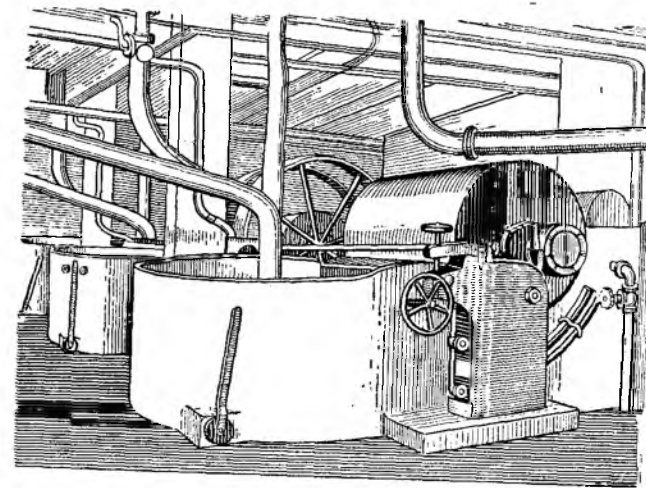


Рис. 20. Общий вид массового ролла.

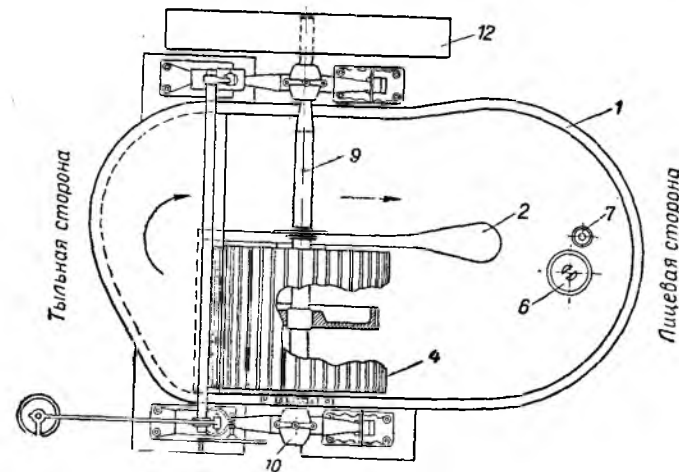


Рис. 21. Массовый ролл (вид сверху).
 1 — ванна; 2 — вертикальная перегородка; 4 — вращающийся барабан;
 6 — клапан для спуска массы; 7 — клапан для спуска грязной воды;
 9 — вал ролльного барабана; 10 — подшипники; 12 — приводной шкив.

руются. Все это облегчает процесс переплетения волокон и образования плотной массы.

Целлюлозное волокно обладает способностью хорошо смачиваться водой. Это свойство используется при изготовлении фильтровальной, промокательной и подобной им бумаг, но оно не должно иметь места у писчих и типографских бумаг. Для уничтожения способности смачиваться применяют проклеивание бумаги кани-

фольным клеем и серноокислым алюминием. Последний получается в результате обработки бокситов или каолина серной кислотой.

При проклейке на поверхности волокон отлагается слой нерастворимых алюминиевых солей смоляных кислот.

Канифольный клей представляет собой дисперсию канифоли в водном растворе натриевых солей, входящих в состав канифоли, смоляных кислот и получается путем варки канифоли с содой или

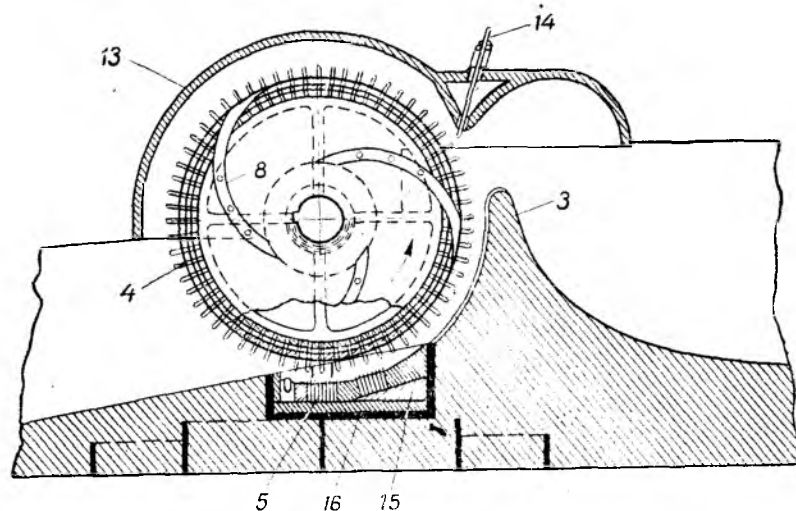


Рис. 22. Горка и размалывающее устройство массового рола.

3 — горка; 4 — барабан; 5 — планка рола, состоящая из двух пачек ножей; 8 — скребки для удаления прилипающей к стенкам массы; 13 — колпак; 14 — зажимка для уменьшения переброса массы обратно через барабан; 15 — клин для закрепления планки; 16 — чугунная коробка.

едким натром. В качестве стабилизаторов применяют казеин и животный клей. Кроме того, в бумажную массу добавляют крахмал и жидкое стекло. Эти вещества улучшают проклейку, уменьшают пыльность, увеличивают плотность. Крахмал способствует хорошей отделке.

С целью снижения прозрачности бумаги, облегчения впитывания красок, увеличения гладкости и мягкости в бумажную массу добавляют каолин, гипс, гальк, мел, барит и некоторые другие вещества. Эти вещества называются наполнителями, а процесс их введения — наполнением бумажной массы.

В бумажную массу добавляют, если нужно, красящие вещества преимущественно из группы органических анилиновых красителей.

Бумажная масса из роллов поступает в бассейн бумагоделательной машины и далее через очистительные и разбавительные аппараты в напорный ящик сеточной части машины.

Бумагоделательные машины появились в первой половине

XIX столетия. Они непрерывно видоизменяются и совершенствуются, и в настоящее время их существует несколько типов. Главная масса продукции вырабатывается на так называемых столовых (длинносеточных) машинах средних скоростей. (Столовыми они называются в отличие от цилиндрических потому, что сеточная лента движется по горизонтальной плоскости.) Средними скоростями движения сетки машины считаются скорости в 50—200 м в минуту. В настоящее время имеются машины со скоростью до 600—700 м в минуту.

В различных отделах бумагоделательной машины бумажная масса проходит следующие стадии: формование бумажного полотна (в сеточной части), его первичное обезвоживание (в мокрых прессах), высушивание (на сушильных цилиндрах) и отделку — в отделочной части (холодильник, каландр, продольно-резальный аппарат, увлажнитель и накат). Схема устройства столовой машины средней скорости изображена на рисунке 17.

Принципы работы сеточной части, мокрых прессов и сушильных цилиндров описаны в главе о целлюлозе (стр. 50).

Пройдя систему отжимающих и сглаживающих (офсетных) прессов и сушильных цилиндров, бумажное полотно превращается уже в достаточно плотную бумагу, которая уходит с последнего досушивающего цилиндра с температурой 80—95° и с влажностью около 6%. Теперь она направляется в отделочную часть, где прежде всего охлаждается путем прижимания к стенкам цилиндра (холодильника), охлаждаемого изнутри водой.

После сушки и охлаждения бумага имеет неровную поверхность. Для уплотнения и придания гладкости бумагу пропускают через каландр, т. е. набор горизонтальных чугунных валов (от 3 до 11), поставленных один над другим в вертикальный ряд.

После каландра бумага идет на продольно-резальный аппарат, где она разрезается на полосы требуемой ширины, которые далее наматываются на валы (накат).

Перед накатом бумага несколько увлажняется при помощи особых устройств.

С накатных валов бумага снимается в виде рулонов (валиков). Прежде чем попасть к потребителю, бумага проходит через отделочный цех, где путем дополнительных операций ей придается окончательный лоск и плотность, а также требуемая форма. Операции эти следующие: увлажнение при хранении валиков в течение нескольких дней во влажных камерах (сырилках), дополнительное каландрирование (на суперкаландрах), резка на листы и упаковка. Общее число выпускаемых видов бумаги доходит до 200.

Нет возможности описывать особенности производства каждой из них. При всей сложности машинного оборудования производства бумаги самый процесс превращения целлюлозной массы в бумагу довольно прост, и в настоящем пособии, ставящем себе главной целью описание химических процессов, мы ограничимся

приведенным выше описанием самых общих принципов бумажного производства.

Вкратце отметим особенности производства пергамента и картона.

Особо ценные бумаги для высокохудожественных изданий, лучшая чертежная бумага и некоторые другие виды специальных бумаг вырабатываются с применением ручного вычерпывания бумажной массы.

Самую бумажную массу готовят из высококачественных материалов, например льна или хлопка.

Массу размалывают в массных роллах и перекачивают в черпальные чаны, откуда ее зачерпывают вручную с помощью особых форм. Эти формы представляют собой определенного размера рамы с днищами из сеток. Черпальщик, встряхивая массу в сетке, добивается получения ровного слоя. После этого дают стечь воде и обезвоживают массу, складывая листы ее между слоями сукна в виде стопки и подвергая эти стопки сильному прессованию. Окончательное обезвоживание производится путем медленного высушивания при температуре 25—30°. Проклеивают бумагу уже после просушивания, пропуская листы через ванну с раствором желатина. После этого бумагу снова подсушивают и каландрируют.

Таким путем получают плотную и прочную бумагу, так как при ручном черпании волокна бумажной массы располагаются в различных направлениях, что и отличает этот способ от формования на машинной сетке, когда волокна располагаются вдоль хода сетки и бумага получается с неодинаковыми свойствами в продольном и поперечном направлениях.

Растительный пергамент получают пропуская в особых ваннах через 67,8—70-процентный раствор серной кислоты листов пористой бумаги (основы), приготовляемой из хлопкового волокна или из хорошей беленой целлюлозы. Соприкосновение бумаги с кислотой продолжается 2,5—3 секунды при температуре 10—15°. За это время кислота успевает пропитать весь слой рыхлой бумаги, превращая целлюлозу в результате гидролиза в амилоид (полисахарид с меньшим молекулярным весом). Поры бумаги заполняются прозрачным амилоидом, волокнистая структура исчезает, и получают полупрозрачные листы.

Серную кислоту удаляют отжиманием на прессах и промыванием водой и раствором соды. Под конец пергамент для уменьшения жесткости погружается в 10—12-процентный раствор глицерина или в раствор глюкозы или уксуснокислого калия. После отжимания от избытка этого раствора пергамент сушится и накатывается в рулоны.

Благодаря своим особым качествам — прозрачности, жиронепроницаемости, пониженной водопроницаемости и большей устойчивости к воде по сравнению с бумагой — растительный пергамент является удобным упаковочным материалом для продуктов и ценных деталей приборов.

Картоном называют бумагу весом более 250 г/м². Для его изготовления применяются самые разнообразные материалы: древесная масса, целлюлоза, тряпье, солома, макулатура и смеси этих материалов, а также шерсть и асбест. Принципы его изготовления те же самые, что и при выработке бумаги, но в связи с его большой толщиной и пониженными требованиями к качеству исходного материала, процесс его производства и применяемые машины несколько иные, чем при изготовлении бумаги.

По способу приготовления различают картоны листовые и ролевые, однослойные и многослойные.

Листовые картоны весом в 4000 г/м² вырабатываются на папочных машинах (стр. 56). На форматный вал пресса наматывается несколько слоев полотна. При выработке толстого картона наматывается до 40 слоев по 50—80 г/м² каждый. Снятые с папочных машин листы обезвоживаются отжиманием на гидравлических прессах, а затем высушиваются.

Ролевый картон плотностью до 1200 г/м² получается или в виде однослойного картона на сетках столовых машин, или на специальных цилиндрических картоноделательных машинах в виде многослойного картона (до 8 слоев).

Некоторые виды картонов проклеиваются и пропитываются такими веществами, как канифоль, казеин, жидкое стекло, каменноугольная смола, нефтяные битумы и т. п., а также подвергаются поверхностному крашению и мелованию. Высокие сорта картона, обработанные мелованием, используют для художественной печати.

Обычные и специальные сорта картона применяются: в переплетном деле; для изготовления коробок, обуви, матриц, разных билетов; в качестве электроизолирующего и строительного материала и для многих других целей. Плиты, изготовленные из картона с добавкой гипса, применяют в качестве штукатурки при строительстве многоэтажных домов.

После Великой Октябрьской социалистической революции получило развитие производство древесно-волоконистых плит для строительных целей. Их готовят из древесины хвойных и лиственных деревьев, из отходов деревообрабатывающих, древесно-массных и целлюлозных заводов, из камыша, соломы, стеблей кукурузы и любого растительного материала, который может быть превращен в волокнистую массу. Эту массу размалывают на дисковых и других мельницах, сортируют и формируют на специальных машинах типа столовых и цилиндрических. После сушки теми или иными способами получают твердые, полутвердые или пористые плиты. Как строительный материал эти плиты (особенно пористые) весьма ценны, так как обладают высокими теплоизоляционными и звукопоглощающими свойствами. Теплопроводность пористых плит в 2,5—3 раза меньше, чем у дерева, в 10—15 раз меньше, чем у кирпича, и в 20 раз меньше, чем у бетона.

Волокнистые плиты применяют для облицовки стен, потолков

и настилки полов (особенно в концертных и лекционных залах), для устройства внутренних перегородок, для изготовления кузовов автомобилей.

ИСКУССТВЕННОЕ ВОЛОКНО

Искусственными называются волокна, получающиеся путем переработки природных высокомолекулярных веществ (например, искусственный шелк из целлюлозы). Производство искусственного волокна является одной из самых мощных отраслей промышленности, имеющих дело с переработкой органических веществ, и уступает в своем развитии разве только производству синтетического каучука.

Мировое производство искусственного волокна увеличилось за последние 20 лет (1933 — 1953) в 6 раз и продолжает расти быстрыми темпами. По масштабам производства искусственные волокна занимают второе место (после хлопка) среди всех видов текстильных волокон. Из 1200 тыс. т годового производства новых химических волокон 94% приходится на долю искусственных и пока еще только 6% на долю синтетических волокон¹.

В таблице 5 приведены цифровые данные о росте производства искусственного волокна.

Таблица 5

Мировое производство искусственного и натурального волокна в тысячах тонн (5)

Вид волокна	Годы								
	1903	1913	1922	1929	1939	1944	1948	1951	1953
Искусственное волокно	3	12	18	200	1035	965	1114	1911	около 1940 ²
Натуральный шелк	19	27	19	45	38	32	25	20	

Из этих данных видно, что доля искусственного волокна в производстве и потреблении с годами растет, успешно конкурируя даже с темпами производства натурального хлопчатобумажного волокна.

В нашей стране промышленность искусственного волокна фактически начала развиваться только после Октябрьской революции. До революции существовала одна небольшая полукустарная фабрика, выпускавшая 400 кг волокна в сутки. Построенные к

¹ Если для получения волокна синтезируются новые высокомолекулярные соединения из малых молекул, то такие волокна называются синтетическими, например капрон, найлон. Получение высокомолекулярных соединений, пригодных для изготовления синтетических волокон, является предметом промышленности органического синтеза и рассматривается в соответствующей литературе. Здесь будет идти речь лишь об искусственных волокнах.

² Вместе с синтетическим волокном, по данным З. А. Роговина (29).

1941 году крупные заводы были полностью разрушены в войну 1941—1945 годов. После войны все хозяйство этих заводов было перестроено заново на основе новой техники. Кроме того, были построены новые мощные предприятия, которые непрерывно увеличивают выработку различных видов искусственного и синтетического волокна. В 1955 году искусственных и синтетических волокон было выработано в 10 раз больше, чем в 1940 году. По плану шестой пятилетки в 1960 году намечено выработать 330 тыс. т искусственного волокна, что составляет 299% к объему производства в 1955 году. (Объем производства хлопчатобумажных тканей, намеченный на 1956 год, составляет 123% по сравнению с 1955 годом.)

Из этого видно, какое большое значение придается в нашей стране развитию этой отрасли промышленности.

Такие высокие темпы развития промышленности искусственных волокон объясняются их ценными и разнообразными свойствами, которые можно отчасти заранее предусмотреть, а также наличием доступного сырья, широко распространенного в природе или вырабатываемого в больших количествах химической промышленностью, как-то: древесина, линтер¹, казеин, а также серная кислота, каустическая сода и др.

Искусственные волокна служат исходным сырьем или продуктом для создания высококачественных текстильных изделий, красивых, как шелк, и теплых, как шерсть.

Из искусственного волокна изготавливают также технические изделия — корд² для автомобильных шин, специальные стойкие ткани различного назначения.

Таким образом, подобно пластмассам искусственные волокна из заменителей природных продуктов превратились в материалы самостоятельного значения, которые находят все большее применение благодаря простоте их изготовления и дешевизне. Из 1 м³ древесины сравнительно несложными способами можно получить 150 кг искусственного волокна в виде шелка или штапеля, из которого можно сделать 4000 пар шелковых чулок или 1500 м шелковой или штапельной ткани, из которой можно сшить 475 дамских платьев.

Какое огромное количество шелкопрядов было бы необходимо для получения этого количества волокна, если один шелковиный червь за всю свою жизнь вырабатывает один кокон, в котором содержится всего около 0,5 г шелковой нити³.

Первым видом искусственного волокна было волокно, полу-

¹ Линтер — коротковолокнистый хлопок (пух), получаемый в качестве отходов при очистке хлопковых семян на маслозаводах.

² Корд — плотная, особо прочная ткань, применяемая при изготовлении автопокрышек.

³ Необходимо напомнить, что химический состав и строение искусственного волокна и натурального шелка нити шелкопряда совершенно различны. С натуральным шелком принципиально сходны по строению синтетические полиамидные волокна.

ченное в лабораторных условиях из нитроклетчатки (нитрошелк) во Франции в 1884 году. В 1899 году начали вырабатывать искусственный шелк из клетчатки по медноаммиачному способу. Были сделаны попытки организовать промышленное производство этих волокон и тканей, но они получались очень низкого качества и в таком малом количестве, что не могли иметь серьезного народнохозяйственного значения.

Производство нитрошелка прекратилось еще до второй мировой войны, вследствие относительной дороговизны сырья (хлопковая целлюлоза) и химикатов (азотная кислота, спирт, эфир). Поэтому возникновение промышленности искусственного волокна надо отнести к началу XX века, а именно к 1905—1906 годам, когда начал выпускаться вискозный шелк.

Основным сырьем для получения искусственного волокна является древесная целлюлоза. При ее переработке различными способами в промышленности выпускаются следующие три вида искусственного волокна: 1) вискозный, по которому производится 84% всего вырабатываемого (в мире) искусственного волокна; 2) медноаммиачный, на долю которого приходится 2% вырабатываемого волокна и 3) ацетатный (14%).

Сущность производства первых двух видов искусственного волокна заключается в изменении физической структуры целлюлозы: нитевидные макромолекулы, которые в природной целлюлозе имели беспорядочное расположение, располагаются во вновь образованном волокне более или менее параллельно вдоль оси волокна.

Эти изменения достигаются путем перевода целлюлозы в раствор и выделения ее из раствора в виде нитей путем обработки соответствующими реагентами и путем механического воздействия. Целью этих операций является получение прочных нитей, пригодных для изготовления тканей.

Рассмотрим, как эти операции осуществляются в производстве.

Получение вискозного волокна

Основным сырьем для получения искусственного волокна по вискозному способу является древесная сульфитная целлюлоза, но применяются и другие виды целлюлозы, даже сульфатная соломная.

Целлюлоза привозится на завод в виде листов определенных размеров или поступает из соседнего цеха в виде целлюлозной неформованной волокнистой массы.

Листы целлюлозы нарезаются на более мелкие, соответствующие размерам мерсеризационных прессов (60×80 см или в два раза меньше), и в таком виде подвергаются мерсеризации, т. е. действию 18-процентного раствора едкого натра с последующим отжиманием. Эта операция производится в мерсеризационных прессах-ваннах, представляющих собой металлические ванны

с опущенными в них перфорированными металлическими листами, разделяющими ванну на ряд узких ячеек (рис. 23). В эти ячейки закладываются вертикально пачки листов целлюлозы. Листы опираются своими ушками на металлические брусья, проходящие вдоль ванны, по которым они легко скользят при сжатии их металлической плитой. Сжатие производится путем

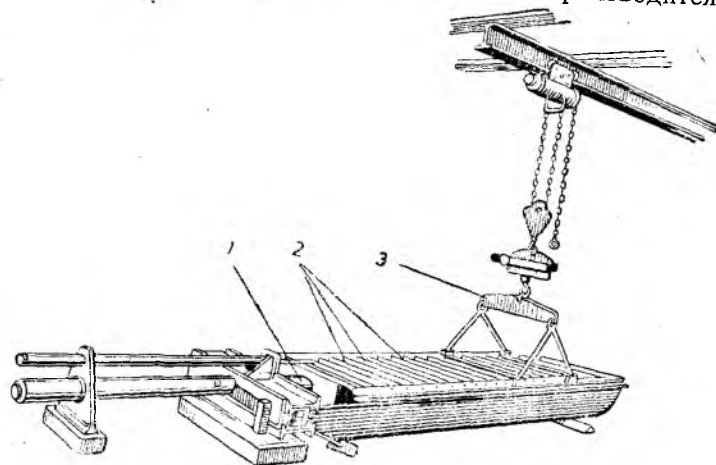
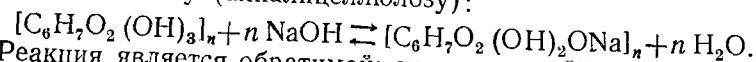


Рис. 23. Мерсеризационный пресс-ванна.
1 — поршень гидравлического пресса; 2 — стальные листы; 3 — приспособление для выгрузки отжатой мерсеризованной целлюлозы.

подачи воды в цилиндр гидравлического пресса. В пресс загружается 250—300 кг целлюлозы. Загруженный пресс заполняют раствором щелочи так, чтобы он полностью покрывал листы.

Процесс мерсеризации вместе с временем наливания щелочи продолжается около 1,5 часа. Температура ванны 17—19°. При этом целлюлоза сильно набухает, из нее удаляются растворимые в щелочи вещества (в основном гемецеллюлозы), целлюлоза вступает в химическое взаимодействие со щелочью, образуя щелочную целлюлозу (алкалицеллюлозу):



Реакция является обратимой: по закону действия масс с увеличением концентрации щелочи возрастает количество связанной с целлюлозой щелочи.

По окончании процесса мерсеризации сильно набухшие целлюлозные листы¹ отжимают двигающейся вдоль брусьев плитой пресса: первый раз не очень сильно, чтобы вытекла щелочь, и затем второй раз до достижения веса щелочной целлюлозы, превышающего в три раза исходный вес. Полученную алкалицеллю-

¹ При достаточно длительном нахождении в растворах гидроокисей щелочных металлов вес набухшей целлюлозы может достигнуть 2000% от веса исходной целлюлозы.

лозу выгружают, поднимая сжатые листы или выталкивая пресом из ванны отсеки с алкалицеллюлозой.

Целлюлозную массу и другие виды очень влажной целлюлозы мерсеризуют в мешалках специальных конструкций, причем берут более концентрированные растворы щелочи (до 250 г/л).

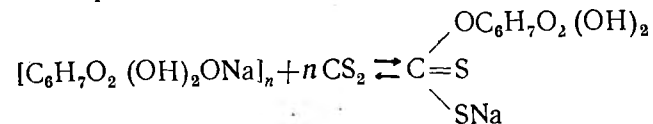
Отработанные растворы едкого натра сливаются из ванны и отправляются на содовую станцию, где они подвергаются диализу для отделения от гемицеллюлоз, укрепляются добавлением свежего едкого натра и снова идут на мерсеризацию.

Существуют непрерывные способы мерсеризации, которые заключаются в размещивании массы с раствором щелочи в горизонтальных ваннах с зубчатыми валами (голландеры) или в вертикальных сосудах (мерсеризаторах) с мешалками в виде сеток. Мерсеризованная масса отжимается затем на ситовых прессах, вакуум-фильтрах или червячных прессах.

После мерсеризации и отжимания алкалицеллюлоза измельчается для того, чтобы увеличить ее поверхность и тем самым облегчить в дальнейшем процесс ее взаимодействия с сероуглеродом.

Измельченную щелочную целлюлозу выдерживают при определенной температуре (около 26—30°) в течение 20—24 часов в металлических тележках-ящиках, бункерах или вращающихся трубах. В последнем случае процесс является непрерывным. Этот процесс носит название предсозревания. Во время предсозревания происходят окислительные процессы (при участии кислорода воздуха), причем длинные цепи макромолекул расщепляются на более короткие, что необходимо для получения в дальнейшем вискозных растворов с достаточно высокой вязкостью.

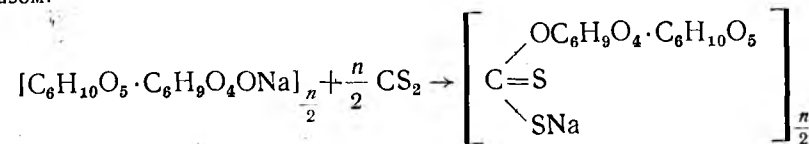
По окончании процесса предсозревания алкалицеллюлоза обрабатывается сероуглеродом для получения растворимого в водно-щелочной среде соединения — ксантогената целлюлозы.



ксантогенат целлюлозы¹

¹ Степень полимеризации (n) ксантогената, обычно применяемого для получения вискозного волокна, равна 400—500.

При ксантогенировании целлюлозы, т. е. при получении ее эфиров, с ксантогеновой кислотой реагирует в среднем одна гидроксильная группа на каждые два глюкозных остатка (одна гидроксильная группа из шести), так что уравнение реакции образования ксантогената правильнее писать таким образом:



Ксантогенат целлюлозы представляет собой эфир целлюлозы и ксантогеновой кислоты, присутствующей в данном случае в виде соли¹.

Ксантогенирование проводят в особых аппаратах, так называемых в вакуум-ксантатамешалках (рис. 24). Этот аппарат представляет собой металлический сосуд емкостью до 15 м³ с полуцилиндрической нижней частью и широкой цилиндрической верхней частью. В нижней части, куда загружается щелочная целлюлоза, расположены две мешалки в виде горизонтальных коленчатых валов; в верхней части установлена вертикальная мешалка. После того как загружена щелочная целлюлоза, в аппарате создают разрежение и вводят сероуглерод в количестве 34—36% к весу целлюлозы. Процесс ведется при помешивании с помощью горизонтальных валов. Разрежение, как и перемешивание, способствует лучшему распределению сероуглерода в целлюлозе. Нижняя часть аппарата охлаждается с помощью водяной рубашки. Температура ксантогенирования 21—24°, а к концу процесса немного выше. Ксантогенирование продолжается в течение 2—3 часов.

Готовый ксантогенат представляет собой рыхлую массу оранжевого цвета. Его растворяют, добавляя в этот же аппарат слабый раствор едкого натра. Растворение ведут при непрерывном перемешивании смеси с помощью горизонтальных и вертикальных мешалок. Температура реакционной смеси 7—12°: ксантогенат лучше растворяется при пониженной температуре.

Ксантогенат целлюлозы растворяется в щелочном растворе и образует вязкую желтоватого цвета массу, похожую на мед, которая называется вискозой (от латинского слова *viscosus*, что значит *клейкий*).

Чистый ксантогенат целлюлозы бесцветен. Желтая окраска вискозы обуславливается наличием в ней тритиокарбоната натрия, всегда получающегося в качестве побочного продукта в ре-

¹ Ксантогеновыми кислотами называют сложные эфиры дитиоугольной

кислоты, общей формулы $\begin{array}{c} OR \\ | \\ C=S \\ | \\ SH \end{array}$, где R — остаток спирта. Сама дитиоуголь-

ная кислота $\begin{array}{c} OH \\ | \\ C=S \\ | \\ SH \end{array}$ — очень непрочное соединение. Эфиры этой кислоты

также неустойчивы. Более устойчивыми являются их соли (например, натрие-

вая соль этилксантогената $\begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ C=S \\ | \\ SNa \end{array}$), которые и используются на практике.

зультате взаимодействия сероуглерода со щелочью в процессе получения ксантогената целлюлозы:

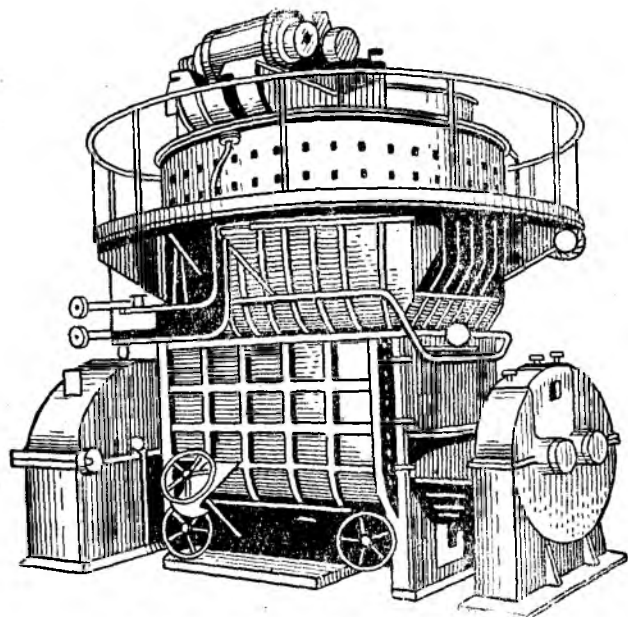
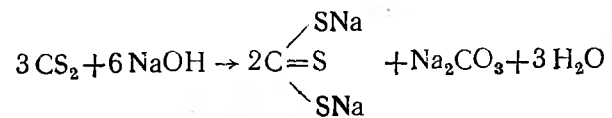


Рис. 24. Вакуум-ксантатмешалка.

На образование тиокарбоната затрачивается около 25% общего количества расходуемого сероуглерода.

Получают вискозные растворы с содержанием целлюлозы от 8 до 9% (для штапельного волокна до 9,5%) и с содержанием едкого натра в 6—7%. Эти растворы передают в баки и выдерживают в течение 34—45 часов при температуре 14—16°. Этот процесс носит название созревания вискозы.

При созревании ксантогенат подвергается частичному гидролизу (омыляется). Степень этерификации снижается, уменьшается количество свободной щелочи, образуются соли тритиокарбонной кислоты и другие сернистые соединения. Вязкость вискозы сначала понижается (вследствие частичной дегидратации частиц), а затем возрастает (вследствие агрегации частиц).

Все это приводит к изменению коллоидных свойств вискозы:

уменьшается ее устойчивость и увеличивается способность к коагуляции.

Во время созревания вискозу фильтруют три раза в рамных фильтрпрессах (рис. 25), применяя в качестве фильтрующего материала хлопчатобумажные ткани, полотно из волокна хлорин и вату. При этом удаляются нерастворившиеся частички ксантогената, волокна целлюлозы и прочие нерастворенные примеси.

Следующей операцией является удаление воздуха из вискозы. Это необходимо сделать потому, что пузырьки воздуха могут обрывать нити вискозы при прядении и вызывать образование на волокне так называемого ворса. Воздух удаляется путем создания вакуума в баках, где находится вискоза.

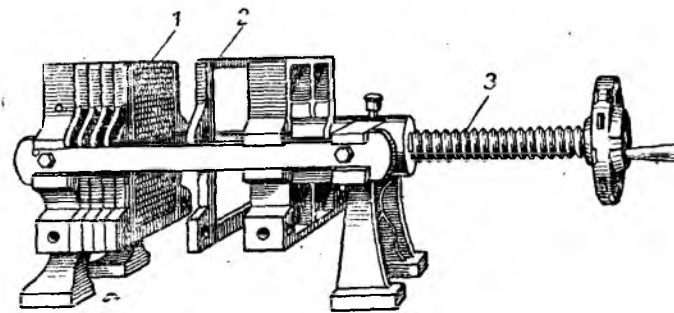


Рис. 25. Общий вид фильтрпресса в разобранном состоянии.
1 — плита; 2 — рама; 3 — зажимной винт.

Созревшая и очищенная вискоза подается на прядильную машину, на которой осуществляется прядение, т. е. формирование нити из прядильного раствора.

Принципиальная схема прядильной машины изображена на рисунке 26.

Вискоза из рабочих баков после удаления воздуха и созревания подается по общему трубопроводу-коллектору в прядильный цех, где разводится на прядильные машины по трубопроводам, проходящим вдоль каждой машины, имеющей целый ряд прядильных мест. Насосики, связанные с вискозным трубопроводом машины, дозируют вискозу через специальный фильтр в стеклянную или винилпластовую трубку (червяк), по которой вискоза поступает в нитиобразователь, так называемую фильеру (рис. 27), представляющую собой коротенький полый цилиндр с донышком с одного конца, сделанный из химически стойких металлов, чаще всего из сплава платины с иридием, а иногда из тантала. Фильеры, предназначенные для прядения шелка, имеют диаметр донышка 10—12 мм и на нем 25—40 отверстий диаметром 0,08 мм. Вискоза продавливается через эти отверстия и выходит тонкими струйками в осадительную ванну, представляющую

собой водный раствор серной кислоты (120—140 г/л), сернокислого натрия (220—240 г/л) и сернокислого цинка (15—20 г/л) и подогретую до 45—46°.

При соприкосновении с этим раствором ксантогенат целлюлозы разлагается с выделением гидратцеллюлозы в виде тонких плотных ниточек (элементарных волокон), число которых равно числу

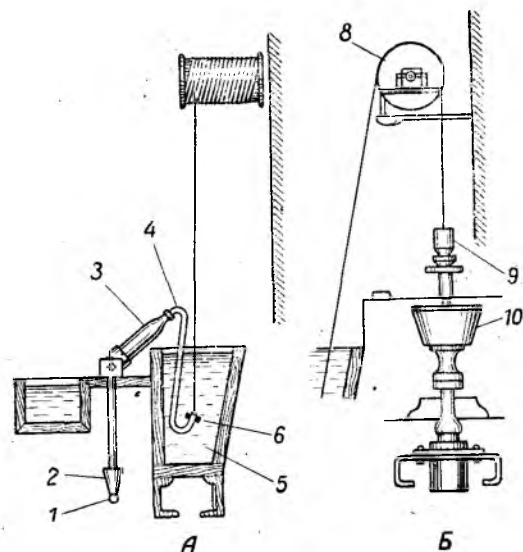


Рис. 26. Схема прядильной машины.

А — бобинный способ прядения; Б — центрифугальный способ прядения. 1 — трубопровод для раствора вискозы; 2 — прядильный насосик; 3 — фильтр свечного типа; 4 — стеклянная трубка; 5 — желоб; 6 — фильера; 7 — бобина; 8 — направляющий диск; 9 — воронка; 10 — центрифуга.

отверстий на фильере. Эти тонкие ниточки скручиваются в общую нить. Нити вытягиваются диском машины и укладываются в пакеты (кулич) при помощи центрифуги (отбрасыванием нити по окружности стенок) или путем накручивания на бобину (кадушку).

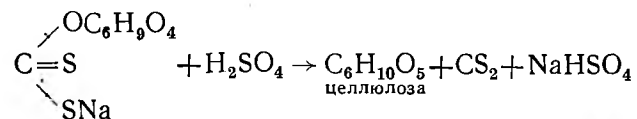
Для получения хорошего волокна с одинаковым химическим составом и физическими свойствами необходимо, чтобы разложение ксантогената происходило не очень быстро. Этому способствуют вводимые в раствор сульфаты (особенно сульфат цинка), которые, образуя одноименные ионы SO_4^{2-} , понижают степень диссоциации серной кислоты и таким путем уменьшают концентрацию водородных ионов, от которой зависит скорость разложения ксантогената.

В процессе прядения нити из гидратцеллюлозы несколько вытягиваются. При этом цепи макромолекул целлюлозы принимают

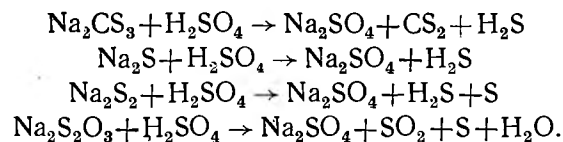
более правильное положение, располагаясь параллельно оси волокна. Расстояние между макромолекулами несколько сокращается, связь между ними усиливается, и таким образом волокну придается необходимая прочность.

При центрифугальном способе прядения нить получается крученая, а при бобинном она состоит из отдельных параллельных элементарных волоконцев.

Главнейшим реагентом, действующим в осадительной ванне, является серная кислота. Она нейтрализует щелочь и разлагает ксантогенат, освобождая целлюлозу:



Серная кислота также разлагает тиокарбонаты, сульфиды и другие сернистые соединения:



Соли, входящие в состав раствора осадительной ванны, вызывают коагуляцию выходящей в виде струек вискозы.

Как видно из приведенных уравнений реакций, при пропускании вискозы через осадительную ванну образуется целый ряд новых веществ. Между тем концентрация исходных веществ в растворе должна оставаться постоянной, иначе будут меняться и свойства получаемого волокна. Постоянство концентрации достигается тем, что раствор, непрерывно протекающий по желобу (см. рис. 26), собирается в специальные баки, откуда насосами подается в подогреватели и напорные баки и после добавки необходимых реагентов вновь направляется на прядильные машины. Часть раствора регенерируется путем выпаривания лишней воды и удаления избытка сульфата натрия путем кристаллизации при пониженной температуре.

Когда на внутренней поверхности центрифуги или на поверхности цилиндра бобины накопится достаточное количество волокна, оно вынимается в виде пакетов (куличей) из центрифуги или снимается вместе с бобиной. Это волокно загрязнено серной кислотой, солями и другими примесями. Для удаления этих примесей оно сначала тщательно промывается водой, а затем обрабатывается растворами, содержащими едкий натр, сульфит или сернистый натрий, которые связывают серу (десульфурация):

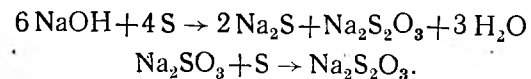
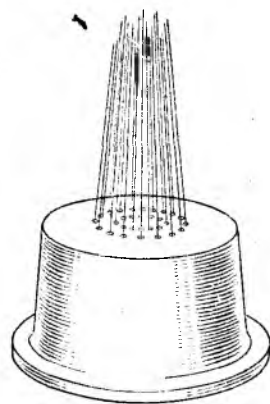


Рис. 27. Фильера. Увеличенная.



После этого волокно отмывается от десульфуряющего раствора и обрабатывается белящим раствором. Отбелка заключается в окислении органических соединений, придающих волокну желтоватый цвет. В качестве окислителя применяют гипохлорит натрия. При отбелке происходит частичное окисление целлюлозы и несколько уменьшается степень полимеризации, прочность и разрывное удлинение¹ волокна. Поэтому отбелку иногда не производят. Для удаления солей железа, которые могут попасть на поверхность волокна, его промывают слабым раствором соляной или серной кислот. Кислоту тщательно отмывают водой и, наконец, волокно подают на последнюю из отделочных операций — обработку раствором мыла или эмульсиями, содержащими масло. В качестве мыльных растворов применяют олеиноаммиачное мыло, т. е. олеиновую кислоту, обработанную аммиаком. В качестве содержащих масло отделочных препаратов применяют водные эмульсии из минеральных масел, олеиновой кислоты, триэтилоламина и каких-нибудь сульфированных продуктов (ализаринное масло или сульфированная олеиновая кислота). Эти смеси называются замасливателями, а самый процесс обработки замасливанием. Замасливание имеет целью увеличить скользкость и эластичность, что важно для дальнейшей обработки волокна на текстильных машинах.

Волокно, полученное по центрифугальному методу, проходит отмывку и отделку (т. е. десульфурацию, отбелку, кислотку, мыловку, промывание) в куличах или мотках, полученных размоткой куличей. Волокно, полученное по бобинному методу, промывается на бобинах. Отделка волокна в мотках производится почти исключительно как вспомогательная операция для отделки отбракованных куличей или бобин или для выпуска белевого шелка.

Мотки отделяются путем последовательного погружения их в отделочные растворы или путем орошения через сита, после чего их отжимают в центрифугах, расправляют и отправляют на сушку.

Сушка искусственного волокна является весьма ответственной операцией. Главными условиями сушки являются равномерность высушивания волокна и невысокие температуры.

Волокно сушится в мотках, куличах и бобинах. Влажный материал погружается на тележки или на движущиеся ленты и передвигается по широкому каналу с железными стенками (сушилка), выложенными теплоизоляционным материалом. Противоток к волокну по каналу движется подогретый воздух. Выходящий из сушилки уже почти сухой материал встречается с сухим воздухом комнатной температуры, но по мере продвижения воз-

¹ Разрывным удлинением называется увеличение длины волокна при его растягивании до момента разрыва. Величину удлинения обозначают отношением увеличения длины к исходной длине, выраженным в процентах. Обычно она составляет около 20%.

дух постепенно прогревается и встречает влажное свежее волокно, имея температуру 75—85° (при сушке штапельного волокна 95—100°).

Продолжительность сушки от 3,5 до 60 и более часов в зависимости от того, в каком виде находится материал — в куличах, мотках или штапельках. Готовое волокно содержит около 12% влаги и представляет собой гидратцеллюлозу.

Для получения продукции, пригодной для обработки на текстильных фабриках, шелковое волокно должно быть скручено. Кручение может осуществляться в разные периоды обработки волокна. При центрифугальном методе кручение, как указывалось, производится непосредственно на прядильных машинах. Иногда производится дополнительная подкрутка. Нити с бобин подвергаются кручению на специальных машинах. Кручение увеличивает прочность связи между отдельными элементарными волокнами, заставляя их плотнее прилегать друг к другу. Это придает волокну большую плотность, эластичность и позволяет выполнять на тканях различные эффекты: креповый, букле, мушки и другие.

Кручению волокно подвергается только в высушенном состоянии, но для закрепления крутки шелк подвергается запариванию, т. е. выдерживается в течение нескольких часов в специальных помещениях с температурой 35—37° при относительной влажности воздуха 95%, или обрабатывается в закрытых котлах острым паром под давлением.

Готовый шелк после кручения или после отделки в куличах перематывается на бобины с крестовой намоткой и отправляется потребителю. В мотках он выпускается в том случае, если он ранее для отделки был размотан в мотки.

ШТАПЕЛЬНОЕ ВОЛОКНО

Штапельным волокном называется искусственное волокно, вырабатываемое в виде коротких отрезков, так называемых штапельков. Смысл получения таких отрезков заключается в том, чтобы иметь волокна, приближающиеся по своей длине к натуральным волокнам хлопчатника или к волоскам шерсти, в смеси с которыми часто применяется штапельное волокно.

Производство штапельного вискозного волокна возникло в период первой мировой войны, когда страны Центральной Европы были лишены подвоза хлопка и были вынуждены искать различные суррогаты для нужд текстильной промышленности. Волокно получалось низкого качества, и после войны его производство прекратилось. Но впоследствии были разработаны новые усовершенствованные способы его производства, которое начало быстро развиваться; к 40-м годам текущего столетия производство штапеля достигло размеров производства искусственного шелка и выделилось в самостоятельную отрасль промышленности.

По химическим и физическим процессам производство штапельного волокна ничем не отличается от производства искусственного шелка, но в методах проведения различных операций имеются отличия. Здесь могут быть несколько иными относительные количества веществ в осадительной ванне. Конструкции прядильных и отделочных аппаратов более простые и отличаются большей производительностью (одно рабочее место прядильной штапельной машины дает волокна в 40—60 раз больше, чем рабочее место при выработке шелка). Более низкая себестоимость вискозы, высокая производительность машин позволяют в несколько раз снизить себестоимость штапельного волокна по сравнению с шелком.

Для получения штапельного волокна применяют фильеры диаметром 20—22 мм или 34 мм с числом отверстий от 600 до 5000.

Пучки параллельных элементарных волокон, выходящих из фильер, соединяют в толстый жгут. Новой дополнительной операцией здесь является резка волокна на отдельные пучки (штапельки) различной длины (от 40 до 120 мм) в зависимости от назначения волокна. Волокно режут в мокром виде сразу после выхода из прядильной машины, или после отделки перед сушкой, или после сушки.

Отделка производится в жгутах или в резаном виде. Отделочные машины бывают различного устройства, отличного от машин, применяемых при отделке искусственного шелка.

Штапельное волокно выпускается двух основных видов: для хлопкопрядения, т. е. для переработки на хлопкопрядильном оборудовании, в смеси с хлопком или без хлопка, и для шерстепрядения, т. е. для переработки в смеси с шерстью на шерстепрядильном оборудовании.

Штапельное волокно облагораживает хлопок и шерсть, т. е. придает им прочность, изящество и способность легче обрабатываться. Добавление его в смесь в количестве до 75% позволяет получать ткани высокого качества из низкосортного хлопка и грубой шерсти. Ткани из чистого штапельного волокна отличаются исключительным разнообразием — от тонких изящных шелковистых материалов до особо прочных плотных тканей, пригодных для шитья пальто. Кроме того, существует ряд сортов штапельного волокна для специальных целей — для ковровых изделий, для мешковины, волокно типа джута и другие.

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛОФАНА

Целлофаном называется прозрачная пленка из целлюлозы, полученная вискозным способом¹. Такую пленку получают, про-

¹ Прозрачные пленки получают из целлюлозы и другими способами. Материал, полученный по медноаммиачному способу, называется купрофаном; полученный по ацетатному способу — ацетофаном или целлоном (толстые листы).

пуская вискозу в осадительную ванну через щелевидную фильеру шириной до 2 м. После промывки и обработки отделочными растворами получают листы толщиной в 0,02—0,04 мм и более.

Вискоза для производства пленки получается таким же образом, как и вискоза для производства волокна. Основное отличие заключается в том, что вискозу дольше выдерживают в вискозном погребе; созревание происходит при более высокой температуре, меньше берут сероуглерода и едкого натра.

Для производства целлофана применяются специальные целлофановые машины, представляющие собой сложные агрегаты.

При отделке целлофана имеет место дополнительная операция — пластификация пленки путем обработки глицерином или другими многоатомными спиртами.

После пластификации и сушки листы целлофана наматываются в рулоны весом в 60 кг, заключающие в себе ленту шириной в 1,25 м и длиной около 1500 м (1 м² целлофана весит 35 г).

Целлофан легко окрашивается в любой цвет. Благодаря своей легкости, прозрачности, красивому внешнему виду и невысокой стоимости целлофан является удобным упаковочным материалом для пищевых продуктов, медикаментов, отдельных видов галантереи и других товаров, которые желательно рассматривать, не прикасаясь к ним руками.

Существенным недостатком целлофана является его малая стойкость по отношению к воде. В присутствии влаги он набухает и становится непрочным. Для ослабления этого недостатка целлофан лакируют, т. е. покрывают поверхность листов эфирами целлюлозы, полихлорвинилом, метилметакрилатом, винилацетатом и подобными материалами. Чаще всего применяется нитроцеллюлоза.

Производство искусственного волокна и пленок по вискозному методу при дешевом исходном сырье отличается сравнительной простотой технологического процесса и не требует дорогих и дефицитных материалов. Продукт получается достаточно высокого качества и невысокой стоимости. Существенным недостатком этого способа является то обстоятельство, что приходится применять чрезвычайно вредное вещество — сероуглерод. Конечно, рабочие всеми мерами предохраняются от действия этого вещества, но при громадных размерах производства обращение с сероуглеродом создает некоторые неудобства.

ПРОИЗВОДСТВО ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА ПО МЕДНОАММИАЧНОМУ СПОСОБУ

Медноаммиачный способ отличается от вискозного тем, что для приготовления прядильного раствора, т. е. для растворения целлюлозы, применяется другой растворитель, а именно аммиач-

ный раствор окиси меди, и соответственно изменяется процесс прядения.

Исходным сырьем чаще всего является коротковолокнистый хлопок (линтер). Применяется также облагороженная древесная целлюлоза с высоким содержанием α -целлюлозы (96—97%).

Хлопковый пух сначала нагревают со щелочью (бучение), а затем отбеливают для удаления вредных примесей (восков, белковых веществ, пектиновых и красящих веществ, продуктов распада целлюлозы, смол и минеральных примесей).

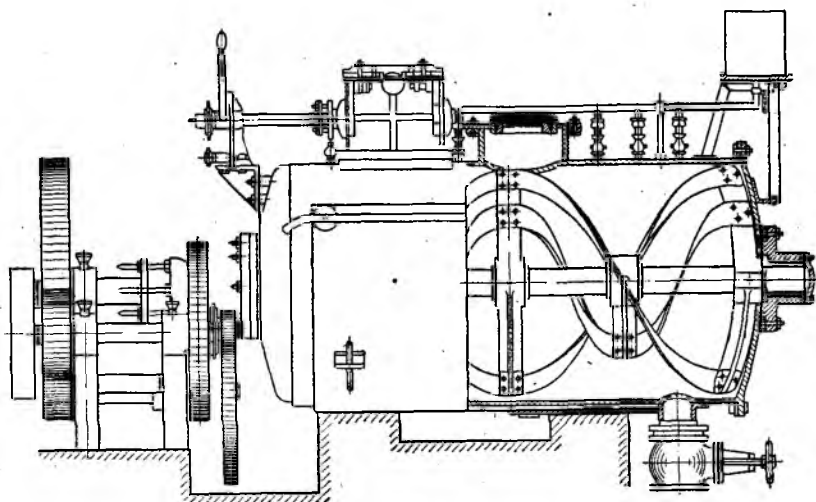


Рис. 28. Растворитель.

Прядильные растворы могут готовиться через основную углекислую соль меди или через гидроокись меди.

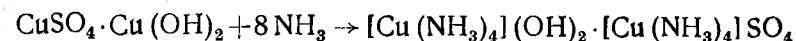
Опишем один из вариантов водного прядения с приготовлением раствора через основную соль.

В специальных аппаратах готовится 20—30-процентный раствор медного купороса. В этот раствор медленно при размешивании прибавляется раствор соды или аммиака. Происходит реакция, в результате которой получается основная сернокислая медь в виде осадка голубоватого цвета, примерного состава: $2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{Cu}(\text{OH})_2$.

По окончании осаждения соль промывается умягченной водой, отфильтровывается и используется для получения медно-аммиачного раствора. Получение этого раствора и растворение в нем целлюлозы производится в особых аппаратах — растворителях, представляющих собой большие горизонтально расположенные цилиндры с мешалками в виде насаженных на вал пластин (бил) или в виде винтовых лопастей (рис. 28).

В растворитель загружают 25-процентный раствор аммиака, охлажденный до 2°. Пускают мешалку и в течение часа загружают основную соль меди из расчета 42 кг металлической меди на 100 кг сухой целлюлозы. Температуру поддерживают не выше 12°. По окончании загрузки размешивание продолжается еще в течение часа.

При взаимодействии основной сернокислой меди с аммиаком образуется малоустойчивое комплексное соединение по следующей схеме:

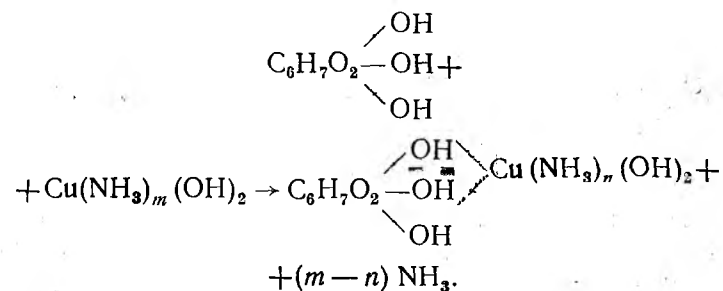


Перед окончанием перемешивания в смесь добавляют 10-процентный раствор сульфита натрия, чтобы предохранить в дальнейшем целлюлозу от окисляющего действия кислорода воздуха. Затем при непрерывном помешивании в растворитель загружают целлюлозу. Происходит набухание целлюлозы, которое продолжается в течение четырех часов. За это время целлюлоза должна полностью набухнуть, т. е. не должно остаться в растворе ненабухших волоконцев.

По окончании процесса набухания к смеси в растворитель прибавляют в течение четырех часов при непрерывном помешивании охлажденный до 6—10° раствор едкого натра с концентрацией 110 г/л. Едкий натр разлагает комплексную соль с образованием аммиачного раствора окиси меди состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m](\text{OH})_2$ ($m \leq 4$).

Перемешивание продолжается еще час. Образуется молекулярное соединение целлюлозы с комплексным соединением меди, которое в щелочной среде представляет собой прозрачную вязкую массу интенсивно-синего цвета с фиолетовым оттенком.

Вопрос о составе и структуре соединений целлюлозы с медно-аммиачным комплексом нельзя считать вполне выясненным. Может считаться вероятным образование молекулярных соединений по следующей схеме:



Медноаммиачные растворы целлюлозы более устойчивы, чем вискозные, и процесса «созревания» здесь не происходит. Готовый

раствор разбавляют водой до получения требуемой вязкости и концентрации и из него удаляют загрязнения, избыток аммиака и воздух.

Очистка прядильных растворов от загрязнений производится при помощи фильтрпрессов с никелевыми сетками или с сетками из синтетических волокон.

Готовый прядильный раствор содержит 9—10% целлюлозы, 5—6% аммиака и около 4% меди. Вязкость в пузах 2900—3200.

Для прядения по водному методу с вытяжкой применяется стеклянная воронка (рис. 29). В эту воронку поступает прядильный раствор через фильеру с довольно крупными отверстиями (диаметром 0,8—1 мм), которая укрепляется в верхней широкой части воронки. Сверху же через патрубок подается вода.

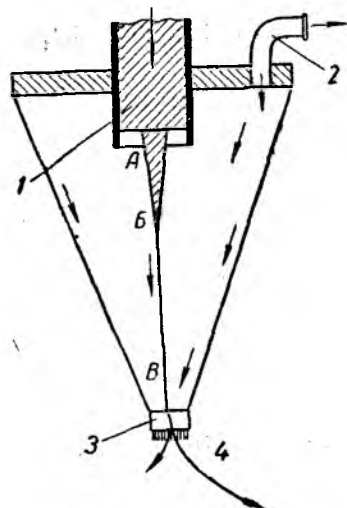
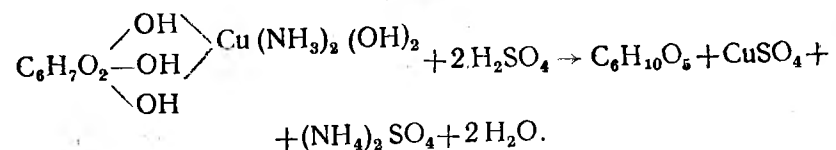


Рис. 29. Схема прядильной воронки.

1 — фильера; 2 — патрубок для подачи воды; 3 — отверстие для выхода нити; 4 — приспособление, направляющее нить (жгут).
А — Б — зона коагуляции (условно).
Б — В — зона растягивания нити.

Под действием воды происходит частичное разложение медно-целлюлозно-аммиачного соединения и коагуляция целлюлозы. Благодаря ускорению течения, вызываемому сужением воронки, начинающие оформляться элементарные волокна вытягиваются. Образуется пучок темно-синих волокон, который выходит из нижней части воронки. Эти пучки собираются из всех воронок машины в жгуты, которые для окончательного оформления направляются в ванну с раствором серной кислоты, где и происходит образование гидратцеллюлозы. Этот процесс можно изобразить следующей схемой:



Полученная нить-жгут при помощи вращающихся барабанов и передаточных механизмов (транспортёров) направляется в аппараты для отделки.

Отделка заключается в повторных промываниях водой, кислотой и аммиаком для удаления серной кислоты и солей меди и в обработке мыльными растворами (мыловка).

Описанный метод прядения с вытяжкой в воронках находит наибольшее применение, так как дает возможность получить тонковолокнистый шелк высокого качества и использовать растворы целлюлозы с высокой концентрацией (до 12% целлюлозы).

Конструкции машин, обрабатывающих волокно после выхода из осадительных ванн, непрерывно совершенствуются.

Крутка и перемотка осуществляются обычными способами.

Медноаммиачное волокно обладает высокими качествами: прочностью, мягкостью, приятным внешним видом (отсутствие стеклянного блеска). Оно меньше, чем другие виды искусственного волокна, теряет прочность и в мокром состоянии.

Учитывая значительно меньшую вредность его производства по сравнению с вискозным способом и простоту технологического процесса, следует желать большего распространения этого производства. Однако до последнего времени производство медно-аммиачного волокна не превышает 4% общего количества производимого искусственного волокна. Главной причиной этого является наряду с другими причинами недостаточно полная регенерация дорогостоящей меди. (Потери меди составляют 40—50 кг на тонну волокна).

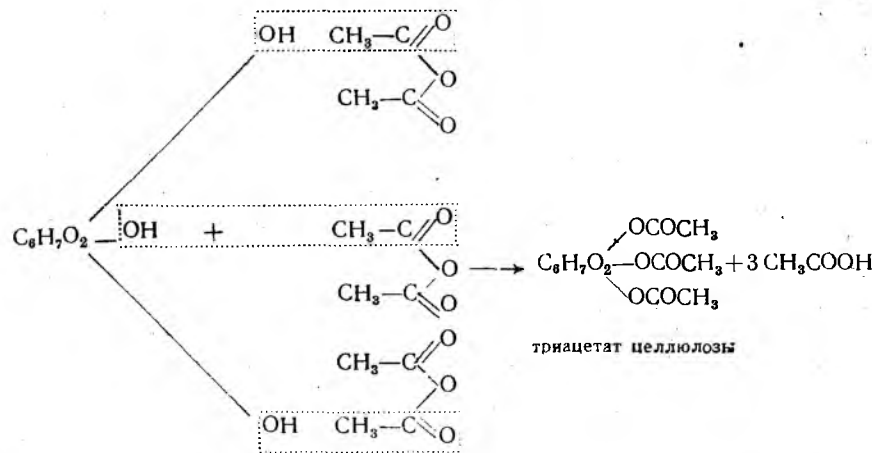
АЦЕТАТНЫЙ ШЕЛК

Ацетатный шелк, в отличие от вискозного и медноаммиачного, представляет собой не регенерированную целлюлозу, а сложный эфир уксусной кислоты и целлюлозы, техническое название которого ацетилцеллюлоза.

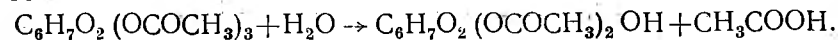
Существуют различные виды ацетатного шелка. Ниже будет описано производство одного из обычных видов, так называемого нормального ацетатного шелка.

Прежде всего готовят ацетилцеллюлозу. Сырьем для ее изготовления служит отбеленный хлопковый пух, ледяная уксусная кислота и уксусный ангидрид. В последнее время удалось получить ацетилцеллюлозу достаточно высокого качества из облагороженной древесной целлюлозы с содержанием α-целлюлозы не ниже 98%.

Процесс ацетилирования целлюлозы проводят следующим образом. В специальные аппараты — ацетиляторы, сделанные из фосфористой бронзы или из кислотоупорной стали, помещают около 4 частей ледяной уксусной кислоты и 0,05—0,10 частей серной кислоты, применяемой в качестве катализатора. Смесь охлаждают до 0° и вносят 1 часть измельченной целлюлозы, а затем 2,5—4 части уксусного ангидрида. Вещества размешивают в течение нескольких часов сначала при температуре 15—20°, а под конец при 30°. Происходит реакция ацетилирования целлюлозы:



Полученный при этом так называемый первичный ацетат (триацетат целлюлозы) имеет ряд отрицательных свойств, мешающих его широкому использованию в промышленности: он не растворяется в ацетоне, растворяется лишь в небольшом числе растворителей и содержит много примесей (например, сульфоацетаты), снижающих его устойчивость. Поэтому первичный ацетат частично омыляют, т. е. отщепляют часть ацетильных групп:



В сиропообразную массу, полученную после ацетилирования, добавляют воду в количестве, необходимом для отщепления одной ацетильной группы от каждого остатка глюкозы и получения 97—98-процентной уксусной кислоты. Смесь перемешивают при температуре не выше 30° в течение определенного времени, достаточного для окончания реакции (период созревания).

Получается в основном диацетат целлюлозы, сульфоацетаты разлагаются, продукт приобретает способность растворяться в ацетоне и становится более устойчивым.

По окончании периода созревания массу выгружают в баки с мешалками — высаживатели — и добавляют туда воду с добавкой уксуснокислого или углекислого натрия для нейтрализации серной кислоты. Ацетилцеллюлоза растворима только в концентрированной уксусной кислоте и при добавлении воды высаживается из раствора в виде порошка или волокнистых хлопьев. Высаженную ацетилцеллюлозу отделяют от раствора и промывают водой в центрифугах до полного удаления уксусной кислоты.

После этого ацетилцеллюлозу подвергают стабилизации, т. е. кипятят со слабым раствором серной кислоты для более полного разложения сульфоацетатов и предупреждения дальнейшего

омыления ацетилцеллюлозы. Стабилизированная и промытая ацетилцеллюлоза обезвоживается отжиманием на центрифугах и высушиванием в вакуум-сушилках. Готовая к прядению ацетилцеллюлоза содержит около 5% влаги, 54—55% связанной уксусной кислоты, небольшие количества минеральных веществ и связанной серной кислоты. Она должна быть однородной по составу и

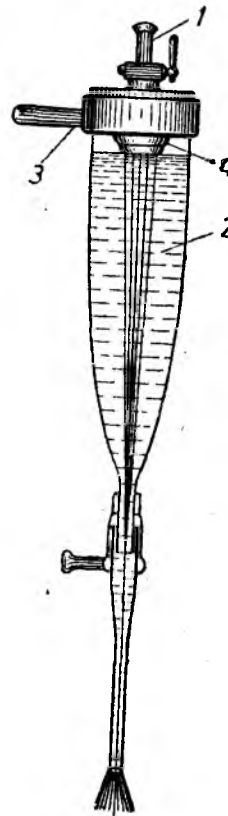


Рис. 30. Воронка для формования медноаммиачного волокна.

1—трубопровод для прядильного раствора; 2—воронка; 3—патрубок для воды; 4—фильтра.

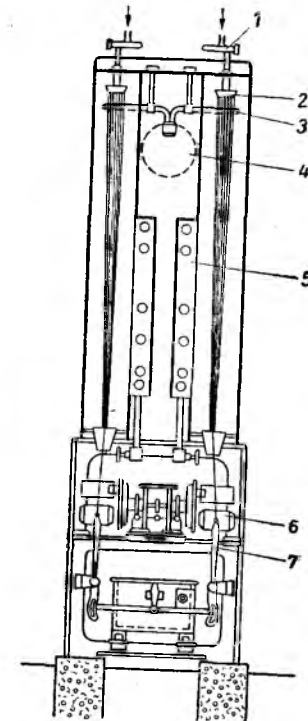


Рис. 31. Прядильная машина.

1—фильтр; 2—фильтра; 3—дырчатые трубы для отсоса паров растворителя; 4—коллектор для отвода отсасываемых паров; 5—обогревающее приспособление; 6—бобина; 7—нитеводитель.

обладать определенными физико-химическими свойствами. Раствор ее в ацетоне должен быть прозрачным и при высыхании давать прозрачные пленки.

Для приготовления прядильного раствора ацетилцеллюлоза растворяется в смеси ацетона и спирта в соотношении 85:15.

Вода, попадающая в прядильный раствор из ацетилцеллюлозы (2—5%), весьма положительно сказывается на процессе прядения, увеличивая прочность нити и предупреждая ее обрывы. Огромное значение имеет, конечно, концентрация и вязкость растворов. Обычно работают с растворами, содержащими от 23 до 25% ацетилцеллюлозы. Все аппараты, в которых обрабатывается растворенная ацетилцеллюлоза, герметически закрываются во избежание потерь растворителей. Продолжительность растворения и перемешивания раствора ацетилцеллюлозы — 16 часов (помимо этого, необходимо два часа на загрузку и 4 часа на выгрузку на фильтры).

Из растворителя прядильный раствор насосом подается в ловушку для отделения грубых частиц и нерастворившихся примесей (предварительный фильтр из медной луженой сетки), затем подогревается до 40—60° для уменьшения вязкости и поступает на рамные фильтрпрессы. После трех фильтраций раствор подается на прядение.

Прядение заключается в том, что прядильный раствор, т. е. раствор ацетилцеллюлозы в легколетучих растворителях, продавливается через фильеру и в виде тонких струек поступает в узкую камеру высотой 3—4 м с нагретым воздухом. Растворители быстро испаряются, их пары отсасываются и поглощаются адсорбентами (активный уголь) или другими способами, а оставшаяся ацетилцеллюлоза затвердевает, образуя длинные нити. Нити проходят камеру сверху вниз, а горячий воздух снизу вверх. В камере создается небольшое разрежение и поддерживается температура в 60—65°.

На рисунке 31 изображена схема прядильной машины, а на рисунке 32 — общий вид прядильной установки.

Выведенная из осадительной камеры нить замасливается и наматывается на бобину.

Нити затем скручиваются на крутильных машинах и в бобилах отправляются на текстильные фабрики.

Красится ацетатный шелк в мотках или путем смешивания красителей с прядильным раствором.

Представляя собой сложный эфир, ацетатное волокно обладает более ценными свойствами по сравнению с вискозным и медноаммиачным волокном: оно менее гигроскопично и более прочно во влажном состоянии, имеет меньший удельный вес, более мягко и упруго, по внешнему виду более похоже на натуральный шелк.

Этим объясняется тот факт, что производство ацетатного шелка, возникшее только после первой мировой войны, обогнало в своем развитии ранее возникшие производства нитрошелка, медноаммиачного шелка и по своим масштабам заняло второе место среди искусственных волокон. Развитие этого способа стало возможным благодаря успехам органического синтеза, давше-

го удобные и дешевые способы получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида и ацетона.

К недостаткам этого метода надо отнести высокую стоимость уксусной кислоты и других реагентов и огнеопасность растворителей — спирта и ацетона. Пары этих веществ образуют с воздухом взрывчатые смеси. Однако смесь, выходящая из прядильных камер (шахт), в отношении взрывчатости совершенно безопасна, так как имеющаяся там концентрация паров спирта и ацетона (0,04 г/л) значительно меньше нижнего предела взрывчатости.

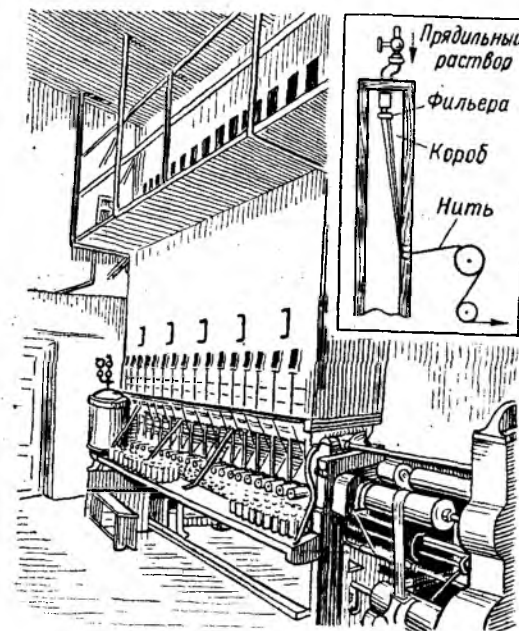


Рис. 32. Общий вид машины для прядения ацетатного шелка.

Главным направлением в деле удешевления ацетатного шелка является изыскание более дешевых способов получения уксусной кислоты и полного использования ее отходов, а также способов полной регенерации растворителей. В последние годы показана возможность применения в качестве растворителей вместо уксусной кислоты других веществ, например дихлорметана или хлористого этилена.

В заключение приведем данные о прочности и толщине волокон различного происхождения (табл. 6).

Таблица 6

Крепость (разрывная длина)¹ волокон различного происхождения в км

Название волокна	Приблизительная толщина нити в микронах	Разрывная длина в сухом состоянии	Прочность влажного волокна в % к нормальной
Хлопок средневолокнистый	15 ²	23—28	120
Натуральный шелк (сырец)	18	26—34	54—73
Шерсть	29	9—15	90—96
Вискозное волокно нормальное	15	13—21	40—50
Вискозное волокно упрочненное	—	21—27	50—56
Ацетатный шелк	15	10—13	62—80
Капрон нормальный	—	40—46	82
Капрон упрочненный	—	60—67	—
Политен	—	9—25	100

ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза, имея в каждом глюкозном звене по три гидроксильные группы (две вторичных и одна первичная), может образовывать при взаимодействии с кислотами сложные эфиры, а также давать соединения типа простых эфиров.

Эфиры целлюлозы получили широкое применение в различных отраслях промышленности.

Мы уже рассматривали свойства и применение уксуснокислого эфира целлюлозы (стр. 83) и ксантогенового эфира (стр. 71). Все более начинают входить в употребление простые эфиры целлюлозы — метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза и другие, которые благодаря устойчивости к действию химических реагентов, малой горючести, водостойкости, светостойкости, морозостойкости, сравнительно высокой термостабильности и растворимости в доступных растворителях являются ценными веществами в производстве лаков, электроизолирующих материалов и пленок³.

Но наибольшее значение имеют эфиры целлюлозы с азотной кислотой, неправильно называемые нитроцеллюлозами⁴.

¹ Разрывной длиной называется длина такого количества волокон, выраженная в километрах, при котором подвешенная нить волокна разрывается от собственного веса.

² Особо тонкую нить, толщиной около двух микронов, можно получить из медноаммиачного волокна. Такая нить тоньше паутины (около 3—5 микронов).

³ В деле разработки методов получения и использования простых эфиров большую работу выполнили и выполняют советские ученые: П. П. Шорыгин, Н. И. Никитин, С. Н. Ушаков, З. А. Роговин, С. Н. Данилов и др.

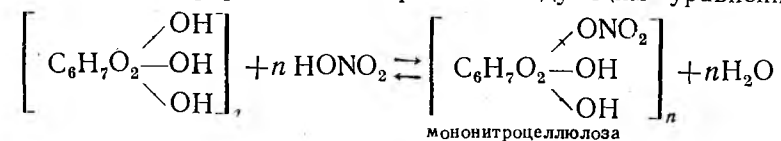
⁴ Нитросоединениями называются, как известно, такие соединения, в которых имеется нитрогруппа — NO₂, связанная непосредственно с углеродным атомом. В азотнокислых эфирах целлюлозы группы — NO₂ соединены с углеродными атомами через кислород, т. е. по типу эфирной связи. Поэтому правильнее было бы называть такие вещества нитратами целлюлозы, а получаемый технический продукт, содержащий в себе различные нитраты, называть нитратцеллюлозой. Однако термин «нитроцеллюлоза» является настолько общепринятым, что его целесообразно сохранить при дальнейшем изложении.

Азотнокислые эфиры целлюлозы были впервые получены в 1832 году путем обработки древесных стружек азотной кислотой. С 1869 года они используются для производства целлулоида. Именно эти эфиры были впервые использованы для получения искусственного шелка (1884—1890). С 1886 года они стали применяться для изготовления бездымного пороха.

Большие заслуги в изучении химии и технологии нитроцеллюлозы имеют русские ученые. Еще Д. И. Менделеевым с сотрудниками были проведены систематические исследования в этой области. Им были впервые в 1890—1891 годах разработаны условия получения так называемого пироколлодия — эфиров целлюлозы сравнительно высокой степени этерификации, получивших широкое применение в производстве бездымного пороха. Крупнейшие теоретические исследования выполнены А. В. Сапожниковым, П. П. Шорыгиным, З. А. Роговиным и С. И. Даниловым. Ими внесено много нового и в технологию производства нитроцеллюлоз.

Азотнокислые эфиры целлюлозы

Взаимодействие целлюлозы с азотной кислотой с образованием сложного эфира можно выразить следующим уравнением:



Таким же образом этерифицируются вторая и третья гидроксильные группы в каждом остатке глюкозы, и получаются со-

ответственно динитроцеллюлоза $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{ONO}_2 \\ \diagdown \text{ONO}_2 \end{array}$ и тринитроцеллюлоза $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{ONO}_2 \\ \diagdown \text{ONO}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$.

Для этерификации (нитрации) берут смесь концентрированных азотной и серной кислот, причем обыкновенно серной кислоты берется в 3—3,5 раза больше по весу, чем азотной, так как серная кислота является здесь водоотнимающим средством.

Чтобы менее сказывалось разбавляющее действие воды, выделяющейся в результате реакции, кислотной смеси берут большой избыток — в десятки раз больше по весу, чем целлюлозы (до 50 раз).

Подробнее состав кислотной смеси дан в таблице 8.

Процесс этерификации — это сложный обратимый процесс. Сложность заключается в том, что это процесс гетерогенный, и в том, что, кроме основного процесса, идут побочные реакции образования сернокислых эфиров, гидролиза и окисления как самой целлюлозы, так и продуктов ее распада.

На практике обычно получают смеси моно-, ди- и тринитроцеллюлоз. О степени этерификации судят по содержанию азота (в тринитроцеллюлозе теоретически содержится 14,14% азота, в динитроцеллюлозе — 11,13%, в мононитроцеллюлозе — 6,77%).

Однако азотнокислые эфиры целлюлозы различаются между собой не только по содержанию азота, но также по степени полимеризации и по распределению эфирных групп в их макромолекулах. Различный состав эфиров целлюлозы отражается на их свойствах — растворимости в различных веществах, адсорбционных свойствах и т. д. Этим и объясняется существование различных технических продуктов, содержащих в себе эфиры с различной степенью этерификации и носящих техническое название нитроцеллюлоз.

Степень этерификации зависит от условий проведения реакции. Условия проведения реакции изменяются в зависимости от того, для какой цели предназначается нитроцеллюлоза. В современной технике нитроцеллюлозы находят применение для изготовления различных видов порохов, лаков, киноплёнки, целлулоида и т. д.

В таблице 7 приведены данные о составе нитроцеллюлоз, применяемых для изготовления различных материалов.

Таблица 7

Технические продукты, получаемые из нитроцеллюлозы

Продукт	Степень этерификации ¹	Содержание азота	Степень полимеризации	Применяемые	
				растворители	пластификаторы
Бездымный порох	200—270	11,5—13,5	1000—2000	Спирт-эфир ² или ацетон, нитроглицерин	Дибутилфталат
Плёнки (в частности киноплёнка)	210—240	11,2—12,3	400—800	Спирт-эфир, ацетон, этил- и бутилацетат	Камфора
Лаки	200—230	11,0—12,0	150—300	Ацетон, этил- и бутилацетат, метилэтилкетон	Дибутилфталат, трикрезилфосфат и другие сложные эфиры
Пластмассы (целлулоид)	180—200	10,5—11,0	300—600	Спирт	Камфора

¹ При обозначении степени этерификации принято коэффициент 100 присывать таким нитроцеллюлозам, у которых по количеству азота приходится одна нитроэфирная группа на звено глюкозы, а коэффициент 300 — нитроцеллюлозам с полной степенью этерификации, т. е. таким, где на одно звено глюкозы приходится три нитроэфирных группы. Промежуточные цифры указывают на наличие в нитроцеллюлозе макромолекул с одной, двумя и тремя нитроэфирными группами.

² Нитроцеллюлозы с высокой степенью этерификации не растворяются, а только набухают в смеси спирта и эфира.

В дальнейшем будут кратко описаны процессы получения нитроцеллюлозы и важнейших изготавливаемых из нее материалов.

Нитрация целлюлозы производится в чугунных сосудах овальной формы (рис. 33) с конусообразным дном, емкостью около 700 л, называемых нитраторами. Сверху сосуд закрывается крышкой с отверстиями для загрузки целлюлозы и для отвода паров кислот, а в дне имеется люк для спуска кислот. В нитратор загружают 800—900 кг смеси из азотной и серной кислот, содержащей такое количество воды, чтобы оно соответствовало заданному режиму. Примерные режимы получения нитроцеллюлоз различного назначения приведены в таблице 8.

Таблица 8

Примерные режимы получения нитроцеллюлоз из хлопковой целлюлозы

Получаемый продукт	Состав кислотной смеси в %			Время нитрации в минутах	Температура смеси в °С при нитрации	Характеристика продукта	
	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ SO ₄			Содержание азота в %	Растворимость в смеси спирта и эфира в %
Пироксилин № 1	9,5	22,5	68,0	30	20	13—13,5	5—10
» № 2	14,5	22,5	63,0	30	30—40	12—12,4	90
Коллоксилин динамитный	20,5	22,5	57,0	60	40	11—12	Растворяется полностью
Коллоксилин для киноплёнки	17,0	20,0	63,0	60	40—50	»	»
» для гранитоля	15,0	20,0	65,0	40—50	40	»	»
» для целлулоида	20,0	20,0	60,0	60	40	»	»

Затем в нитратор загружают порциями около 16—18 кг целлюлозы (на указанное выше количество кислот). Смесь перемешивается при помощи мешалок в течение 30—45 минут, после чего открывается люк внизу нитратора и все содержимое опускается в кислотоотжимочную центрифугу. При быстром движении центрифуги нитроцеллюлоза через 5—10 минут отжимается от отработанной смеси кислот и через отверстие в дне центрифуги перегружается в большую воронку, откуда потоком воды передается по массопроводу в мешальный бассейн. В массопроводе и в мешальном бассейне нитроцеллюлоза промывается холодной водой для освобождения от главной массы кислот.

Промытая холодной водой нитроцеллюлоза идет на стабилизацию, т. е. подвергается последовательной промывке горячей и холодной водой для удаления кислот, эфиров серной кислоты и азотнокислых эфиров низкомолекулярных углеводов и придания таким образом ей большей устойчивости. На одной из стадий процесса стабилизации при обработке в голландерах (массных

роллах) нитроцеллюлоза измельчается. Промывание производится в цилиндрических сосудах с лопастными мешалками.

Даже хорошо стабилизированная нитроцеллюлоза все же подвержена процессам разложения. Выделяющиеся при ее разложении окислы азота катализируют окислительные и другие процессы, что может привести к самовоспламенению. Поэтому к нитроцеллюлозе добавляют стабилизирующие вещества, т. е. вещества, способные связывать окислы азота. В качестве таких стабилизаторов применяются амины, например дифениламин $(C_6H_5)_2NH$, и некоторые производные мочевины, например централиты состава

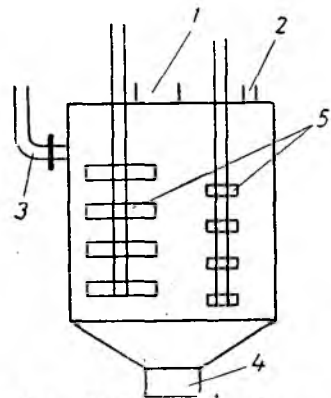
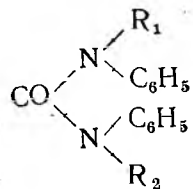


Рис. 33. Схема устройства нитратора.

1 — отверстие для загрузки целлюлозы, 2 — отверстие для отвода газов, 3 — штуцер для заливки кислоты, 4 — люк для разгрузки котла, 5 — мешалки.



Различные партии нитроцеллюлоз смешиваются вместе для получения более однородного по составу продукта. Для окончательной очистки суспензия нитроцеллюлозы пропускается через плиты со щелевидными отверстиями (просейки) с целью отделения крупных частиц и затем проходит через желоб с электромагнитами, задерживающими частички железа, попадающие в нитроцеллюлозу при ее обработке.

После стабилизации и освобождения от примесей нитроцеллюлоза освобождается от избытка воды. Чаще всего это достигается отжиманием массы в специальных центрифугах.

Для более полного обезвоживания нитроцеллюлозы, например при получении коллоксилинов для производства киноплёнки или пороховой нитроцеллюлозы, применяют этиловый спирт.

Нитроцеллюлозы представляют собой белые или желтоватые продукты волокнистого строения.

Истинный удельный вес их колеблется от 1,56 (с 11% азота) до 1,65 (с 13% азота). Относительный удельный вес волокнистой массы от 0,1 до 0,3. Прессованием можно достигнуть удельного веса 1,4.

При замене гидроксильных групп в целлюлозе сложноэфирными группами резко изменяются свойства вещества — растворимость, оптические свойства, отношение к воде и к различным химическим воздействиям. Кроме того, нитрация вызывает определенные изменения в структуре целлюлозы и снижает коэффициент полимеризации. В отличие от целлюлозы, азотно-

кислые эфиры ее являются гидрофобными веществами: они не адсорбируют влаги, плохо смачиваются водой, но хорошо поглощают неполярные растворители — бензол, бензин и др., в большей или меньшей степени растворяясь в них. Лучшими растворителями для нитроцеллюлозы (по убывающей способности растворять) являются ацетон, метилэтилкетон, этилацетат, муравьинометиловый эфир, т. е. вещества, содержащие карбонильную группу. Эти вещества хорошо растворяют эфиры как с высоким, так и с низким содержанием азота. Чем выше содержание азота, тем хуже растворимость. Растворимость нитратцеллюлоз зависит также от других факторов — от степени полимеризации и структуры макромолекулы.

Хорошими растворителями являются смеси веществ, например спирта и эфира, спирта и ацетона и др.

Нитроцеллюлозы более устойчивы, чем целлюлоза, к действию разбавленных кислот, но менее устойчивы по отношению к щелочам, легко омыляясь под их действием. Концентрированные минеральные кислоты их разрушают. По отношению к окислителям нитроцеллюлозы весьма устойчивы, чем резко отличаются от целлюлозы. Они также отличаются большей чувствительностью по отношению к свету.

Интересным в теоретическом отношении и весьма важным в практическом отношении является способность азотнокислых эфиров целлюлозы самопроизвольно разлагаться. При хранении они медленно и постепенно разлагаются от действия гидролизующих и окисляющих агентов с выделением окислов азота и низкомолекулярных органических соединений. Поэтому при работе с нитроцеллюлозой необходимо соблюдать особые условия, чтобы предохранить ее от разложения. Эти условия, как мы видели, строго осуществляются уже в процессе их получения.

Низкоэтерифицированные эфиры целлюлозы являются огнеопасными веществами, но безопасными в отношении взрывчатости; высокоэтерифицированные (с большим содержанием азота) являются опасными взрывчатыми веществами, требующими специального обращения. Неумение получать высокоэтерифицированные продукты в достаточно устойчивом состоянии приводило в прежнее время к взрывам заводов и складов в различных странах. После того как удалось разработать методы стабилизации, производство нитроцеллюлозы стало сравнительно безопасным.

Бездымный порох

Для изготовления пироксилинового пороха¹ применяются нитроцеллюлозы с высоким содержанием азота — смеси пироксилинов или пирокolloидий.

¹ Пороха, приготовленные на летучем растворителе, называются пироксилиновыми порохами. Пороха, приготовленные на труднолетучем растворителе, получили название баллиститов. Пороха, приготовленные на смешанном раст-

Полученная на пироксилиновом заводе нитроцеллюлоза тщательно обезвоживается путем промывания спиртом и обрабатывается в особых аппаратах (мешателях) смесью спирта и эфира. Сюда же вводятся другие составные части пороха, например стабилизаторы. Нитроцеллюлоза желатинируется, получается пороховая масса, которой с помощью гидравлических прессов придается необходимая форма. Порох просушивается на воздухе (проявляется) для удаления летучих растворителей, затем вымачивается в воде и окончательно высушивается при умеренном нагревании. Получается так называемый пироксилиновый бездымный порох. Он представляет собой роговидный, желатиноподобный материал от светло-желтого до черного цвета с различной степенью прозрачности и выпускается в виде пластин, лент, трубок и зерен. Пироксилиновые пороха применяются для стрельбы из винтовок и орудий. (Винтовочные и орудийные пороха несколько отличаются по своему составу.)

Для получения нитроглицериновых порохов так называемого баллистического типа низкоазотную нитроцеллюлозу (коллоксилин) смешивают с большим количеством воды, к которой добавлен нитроглицерин и другие вещества, входящие в состав пороха. Нитроцеллюлоза поглощает нитроглицерин из этой суспензии. Пропитанная нитроглицерином и другими веществами нитроцеллюлоза отжимается от воды и прокатывается на горячих вальцах для освобождения от избытка воды. При этом она желатинируется и превращается в мягкое, пластичное полотно. Это полотно свертывается в рулоны, из которых выпрессовывается нитроглицериновый порох при помощи гидравлических прессов, нагретых до 80—85°. Охлаждением полученного пороха и заканчивается процесс его приготовления. Технический процесс здесь проще, так как устраняются дополнительные операции удаления летучих растворителей, применяемых при изготовлении пироксилиновых порохов. Растворителем здесь является нитроглицерин.

Баллистические пороха выпускаются в виде пластинок, лент, колец, шнуров и трубок и применяются для стрельбы из орудий, минометов и в реактивных снарядах.

В таблице 9 приводятся сведения о составе порохов различных типов.

Целлулоид

Для получения целлулоида нитроцеллюлоза (коллоксилин) обрабатывается в мешателях спиртовым раствором камфоры. Полученная вязкая масса для окончательного желатини-

ворителе, называются кордитами. Имеются пороха, изготавливаемые на нелетучем растворителе и совсем без растворителя, но они не получили широкого распространения ввиду трудности изготовления.

Состав типовых порохов (в процентах)

Таблица 9

Наименование компонентов	Пироксилиновый порох		Баллистический порох	
	для винтовок	для орудий	для орудий	для минометов
Пироксилин	95,5	95—96	—	—
Коллоксилин	—	—	58,5	57,7
Нитроглицерин	—	—	30	40
Централит	—	—	3	2
Динитропроизводные	—	—	7,5	—
Растворитель (спирт + эфир)	около 1	до 2,5	—	—
Дифиниламин (стабилизатор)	около 1	1	—	—
Камфора	1,5	—	—	—
Графит (свыше 100%)	0,2	—	—	0,2
Влага	около 1	1,5	0,5	0,6

рования обрабатывается на вальцах и в специальных блок-прессах. Получаются блоки целлулоида, которые разрезаются на листы, и таким образом получается листовой целлулоид.

Целлулоид является термопластической пластмассой. Он находит применение при производстве гребенок, щеток, коробок и фотографических пленок. Его достоинствами являются легкость (удельный вес 1,35—1,40), прочность и устойчивость по отношению к воде и минеральным маслам. Большим недостатком, все больше ограничивающим области применения целлулоида, является его легкая воспламеняемость и способность сгорать с большой скоростью.

Нитролаки и нитроэмали

Для получения так называемых нитролаков и нитроэмалей используется нитроцеллюлоза с небольшим содержанием азота. Она растворяется в смеси растворителей, в качестве которых применяются сложные эфиры уксусной кислоты, спирты, кетоны, эфиры гликолей и др. В этот раствор добавляются смолы, пластификаторы и пигменты. Смолы применяют естественные (канифоль, эфир гарпиуса, шеллак, даммар¹ и др.) и искусственные — алкидные (глифталевые), фенолальдегидные, виниловые (главным образом производные винилацетата) и др.

Смолы увеличивают твердость и повышают способность слоя лака прилипать к поверхности. Они являются также пластифи-

¹ Канифоль — остаток от перегонки смолы хвойных деревьев; эфир гарпиуса — эфир глицерина и канифоли (т. е. смоляных кислот, входящих в состав канифоли); шеллак — смола, выделяемая насекомыми (лаковые червцы, обитающие главным образом в Индии); даммар — смола лиственных тропических деревьев.

каторами. Твердые смолы вводят в количествах до 100% к весу сухого коллоксилина, жидкие смолы — до 200—250%.

В качестве пластификаторов применяются растительные масла (льняное, касторовое) и эфиры фталевой, фосфорной и других кислот с алифатическими спиртами и крезолами.

В качестве пигментов применяются: цинковые белила, сурик, окись хрома, ультрамарин, берлинская лазурь, алюминиевая пудра, газовая сажа. Лаки, в которые введены пигменты, называются эмальями.

После нанесения лака на какую-либо поверхность растворители испаряются, а нитроцеллюлоза с добавленными к ней веществами остается на поверхности в виде лаковой пленки.

В деле приготовления взрывчатых веществ для взрывных работ нитроцеллюлоза в настоящее время полностью вытеснена более дешевыми и безопасными взрывчатыми веществами — нитросоединениями ароматического ряда, аммонитами (соли аммония) и другими.

Необходимо отметить, что азотнокислые эфиры целлюлозы полностью сохраняют свое значение только для производства бездымного пороха и немногих других типов взрывчатых веществ. Применение их в других отраслях промышленности непрерывно уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Непенин, Производство сульфитной целлюлозы, Гослесбумиздат, 1956.
2. Н. А. Баранов, Технология бумажного производства, Гослесбумиздат, 1953.
3. П. В. Шумилов, Технология бумаги, Гослесбумиздат, 1949.
4. З. А. Роговин, Химия и технология искусственных волокон, Гизлегпром, 1952.
5. А. Н. Ряузов, В. А. Груздев, М. А. Артеменко, Технология искусственных волокон, Гизлегпром, 1952.
6. Н. В. Михайлов, Новые виды волокон. Публичная лекция, 1953.
7. М. А. Будников, Н. А. Левкович, И. В. Быстров и др., Взрывчатые вещества и пороха, Оборонгиз, 1955.
8. А. П. Закощиков, Нитроцеллюлоза, Оборонгиз, 1950.
9. Н. П. Аграненко, Производство нитролаков и нитроэмалей, Госхимиздат, 1948.
10. Б. М. Богословский, и др., Общая химическая технология органических веществ, Госхимиздат, 1955.

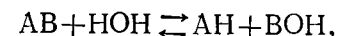
ГЛАВА III

ГИДРОЛИЗ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСИНЫ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Гидролизом называются реакции разложения веществ, происходящие с участием воды и сопровождающиеся образованием новых веществ путем присоединения элементов воды к частицам, получившимся при распаде молекулы исходного вещества.

В общем виде процесс гидролиза может быть выражен следующим уравнением:



где АВ — гидролизующееся вещество, а АН и ВОН — продукты гидролиза.

Под термином «гидролиз древесины» понимают процессы превращения содержащихся в древесине полисахаридов — в основном целлюлозы и гемицеллюлоз — в моносахариды, среди которых преобладает глюкоза¹.

Получившиеся в результате гидролиза сахаристые вещества обычно не используются как таковые, а чаще всего сбраживаются далее на спирт, и конечной целью гидролизного производства является, таким образом, получение этилового спирта.

Реакция распада полисахаридов на моносахариды была впервые осуществлена в 1811 году адъюнктом Петербургской академии наук Ю. Константином Кирхгофом, который получил глюкозу действием на крахмал разбавленными минеральными кислотами при нагревании.

Гидролиз целлюлозы был осуществлен впервые в 1819—1822 годах почти одновременно французским ученым Браконно и русским ученым Н. Фогелем.

Позднее было обнаружено, что содержащиеся в растениях гемицеллюлозы гидролизуются до моносахаридов путем кипяче-

¹ Столь широко употребляемый в технике и даже в научной литературе термин «гидролиз древесины» является по существу неправильным, так как древесине, не являющейся индивидуальным веществом, а представляющей собой смесь веществ, нельзя приписывать способности вступать в какие-либо реакции. В реакции гидролиза, в частности, вступают далеко не все составные части древесины.

ния с разбавленными минеральными кислотами, тогда как целлюлоза гидролизуеться в этих условиях чрезвычайно медленно. Для превращения в моносахариды целлюлозы и других полисахаридов древесины необходимо применять концентрированные кислоты или действовать разбавленными кислотами при нагревании до температуры выше 100° под давлением.

Развитие и промышленное осуществление этих интересных в практическом отношении процессов задерживалось теми обстоятельствами, что требовались большие количества кислоты и наличие устойчивой к кислотам аппаратуры. Первые полужаводские установки появились только в самом конце XIX века — в 1898 году в Германии (по проекту шведского химика Э. Симонсена) и в 1899 году в Архангельске (по проекту русского химика О. К. Гиллера-Бомбина); в 1905—1913 годах были построены небольшие заводы в Германии и США.

В развитии этой новой отрасли промышленности главную роль сыграли работы русских ученых и инженеров, которым принадлежит приоритет в теоретическом обосновании главнейших химических процессов и в разработке промышленных методов гидролиза. Однако результаты этих работ не были использованы в условиях царской России. Несмотря на огромные лесные богатства, гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности в царской России не существовало. В лесной промышленности хищнически хозяйничали иностранные фирмы.

После Октябрьской революции лесное хозяйство в нашей стране впервые в мире было построено на научных началах. Начиная с 1933—1934 годов гидролиз древесины получает в Советском Союзе широкое развитие.

Первый гидролизный завод вступил в строй в Ленинграде в конце 1935 года. В дальнейшем были построены гидролизные заводы в Архангельске, Бобруйске, Сталинграде, Красноярске, Фергане (последний для переработки хлопковой шелухи) и других городах.

Советская гидролизная промышленность по своей мощности и совершенству технологии занимает первое место в мире. Она располагает богатой сырьевой базой и имеет широкие перспективы для своего развития. Развитие ее обеспечивает страну огромными количествами этилового спирта за счет использования пищевого сырья.

В решениях XX съезда КПСС намечено увеличить за шестое пятилетие производство гидролизного и сульфитного спирта в 2,3 раза.

Для гидролиза концентрированными кислотами можно пользоваться хлористоводородной, фтористоводородной, фосфорной и другими кислотами, но чаще всего применяют серную кислоту. Механизм растворения целлюлозы в концентрированных кислотах заключается, по-видимому, в том, что образуются непрочные, непостоянного состава продукты взаимодействия кислот и целлю-

лозы, содержащие полисахарид, кислоту и воду в различных соотношениях. Так, например, с серной кислотой образуется соединение состава $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4)_n$.

Полисахариды приобретают прочную гидратную оболочку, которая способствует переходу их макромолекул в растворимое состояние. Образование этих гидратов, особенно при низкой температуре, не сопровождается заметным гидролизом: целлюлоза легко может быть выделена из этих гидратов в свободном виде (например, при выливании раствора в воду). Кроме того, исходные полисахариды и продукты гидролиза дают с минеральными кислотами сложные эфиры, способные легко разлагаться водой с образованием моносахаридов.

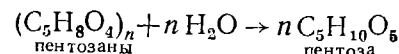
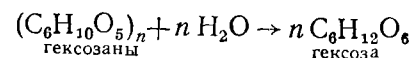
Процессы гидратации и этерификации не являются последовательно идущими процессами, поэтому растворы полисахаридов в концентрированных кислотах представляют собой смеси углеводов различной сложности и продуктов различной степени этерификации этих углеводов.

Серная кислота начинает растворять целлюлозу при концентрации около 62%. С повышением концентрации кислоты скорость растворения увеличивается. В 100 мл 71-процентной серной кислоты при 15° растворяется 42 г целлюлозы, при 25°—48 г и при 35°—53 г целлюлозы. В растворе содержатся декстрины и олигосахариды¹. Безводная серная кислота почти мгновенно растворяет целлюлозу, обугливая ее.

Действие разбавленных кислот на целлюлозу заключается в том, что под каталитическим влиянием ионов водорода от макромолекулы целлюлозы отщепляются цепочки менее сложных полисахаридов, которые постепенно гидролизуются в моносахариды.

Для гидролиза разбавленными кислотами необходимо работать при повышенных температурах, так как до температуры 160° целлюлоза гидролизуеться очень медленно; удовлетворительная скорость достигается лишь при температурах около 180°. Чтобы нагревать водные растворы кислот до указанной температуры, необходимо применять повышенное давление.

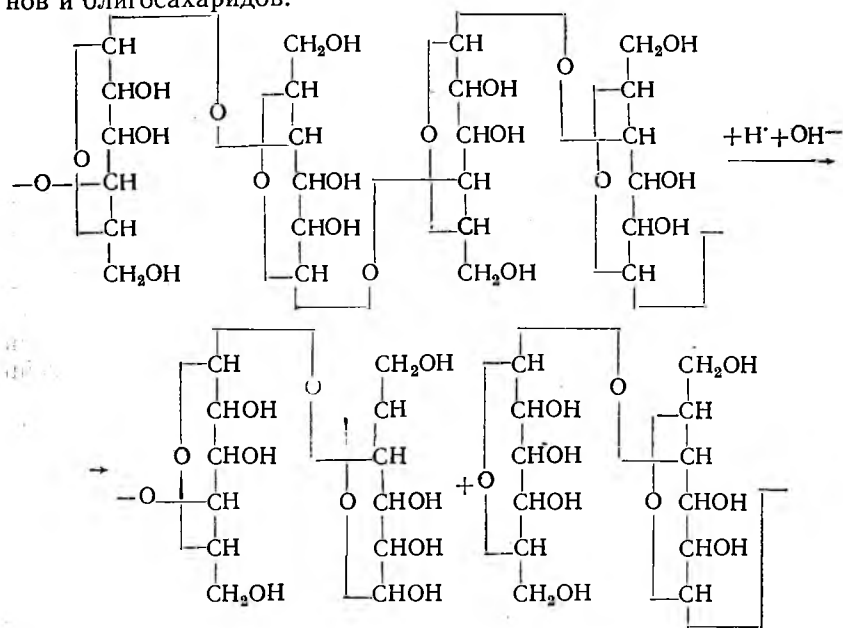
Химизм гидролиза в общем виде выражается следующими уравнениями:



Из целлюлозы получается глюкоза, из маннана — манноза, из галактана — галактоза, из ксилана — ксилоза и т. д.

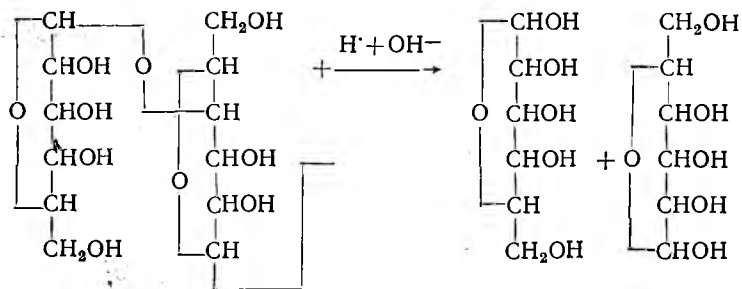
¹ Под олигосахаридами понимают растворимые в воде углеводы, молекулы которых содержат от 2 до 6 остатков моносахаридов.

На самом деле процесс протекает гораздо сложнее с образованием различных промежуточных продуктов — целлюлозодекстринов и олигосахаридов.



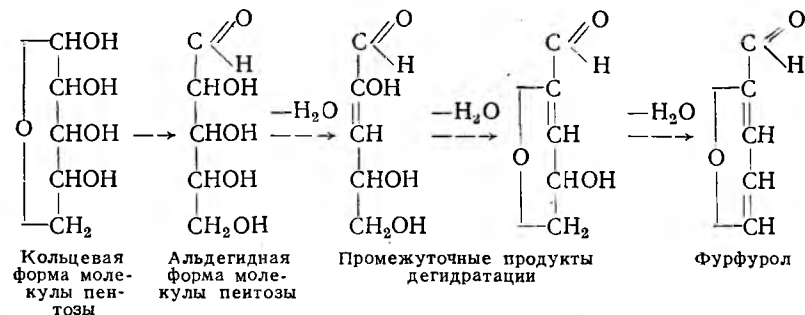
При гидролизе полисахаридов разрываются связи между отдельными остатками глюкозы по кислородным мостикам и у одной из вновь образовавшихся молекул появляется группа —ОН (способная при изомеризации давать альдегидную группу), а у другой гидроксил.

Образовавшиеся полимерные молекулы, уже менее крупные, чем молекулы целлюлозы, вновь распадаются и, присоединяя элементы воды, дают в конечном счете молекулы моносахаридов:

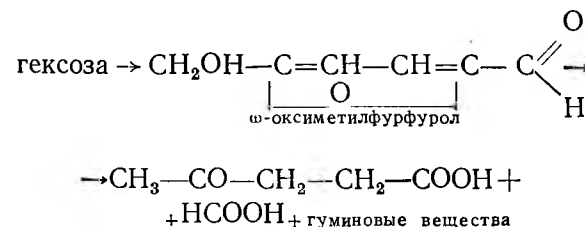


Моносахариды в условиях гидролиза могут подвергаться дальнейшим превращениям, уже нежелательным с практической точ-

ки зрения. Так, например, они могут дегидратироваться. Пентозы при этом дают фурфурол:



Из гексоз таким же образом получается крайне неустойчивый ω-оксиметилфурфурол:



Фурфурол и ω-оксиметилфурфурол, разлагаясь, дают кислоты и гуминовые вещества — темно окрашенные, нерастворимые в воде вещества сложного строения.

Другие составные части древесины: лигнин, пектиновые вещества, смолы и белковые вещества — дают в условиях гидролиза различные продукты; некоторые из них утилизируются. Так, например, за счет отщепления метоксильных (—ОСН₃) групп от лигнина образуется метиловый спирт. Лигнин служит также источником образования некоторых альдегидов и кислот (муравьиной, уксусной и др.).

На подобные побочные реакции расходуется значительная часть моносахаридов. Так, например, древесина, содержащая около 65% полисахаридов, в процессе гидролиза разбавленными кислотами при 160—180° дает не более 50% моносахаридов от теоретически возможного. Для уменьшения побочных реакций и увеличения выхода сахара необходимо сократить время пребывания сахара в реакционной среде. Этого можно достигнуть путем ведения процесса по ступеням, т. е. прерывания процесса по мере накопления сахара и отделения его раствора от не разложившихся еще полисахаридов. Таким образом, при 5—6-ступенчатом гидролизе во столько же раз уменьшается время пребывания сахара в реакционной среде и общие выходы моносахаридов увеличиваются до 55—60% на содержащиеся в древесине полисахариды.

Предложены и другие способы ведения процесса для достижения лучших выходов сахара. Наиболее совершенным является советский метод, разработанный коллективом работников гидролизной промышленности, примененный впервые на практике профессором В. И. Шарковым в 1934 году и затем значительно усовершенствованный. Сущность этого метода заключается в том, что через слой измельченной древесины непрерывно протекает нагретая разбавленная кислота. Образующийся сахар растворяется в водной кислоте и непрерывно выводится из реакционного сосуда.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Сырьем для гидролизного производства служит обычно древесина хвойных деревьев (ели, сосны), которая содержит около 47% целлюлозы, 20% гемицеллюлоз, 28% лигнина и небольшие количества смол и других органических веществ.

Особенно большое значение имеет то обстоятельство, что в гидролизном производстве используются отходы лесопильного производства.

Сущность процесса заключается в следующем.

Исходное сырье в виде мелкой щепы или опилок загружается через верхний люк в гидролизный аппарат (гидролизер или перколятор, рис. 34), представляющий собой стальной цилиндр, выложенный внутри керамиковыми кислотоупорными плитами. В загруженный доверху аппарат подают горячий раствор серной кислоты концентрации около 1% и горячий водяной пар под давлением 10—12 ат. Температуру таким образом поднимают до 180—190°. Продолжительность процесса гидролиза в этих условиях составляет 60—70 минут. Получается желтая жидкость со специфическим запахом, так называемый гидролизат, который содержит моносахариды (главным образом глюкозу и маннозу), декстрины, олигосахариды, продукты распада сахаров, лигнина и пектинов, серную кислоту, органические кислоты и их соли, некоторые количества лигнина и белковых веществ в виде коллоидных частиц (взвесей).

На рисунке 35 изображена схема гидролизной установки по непрерывному способу.

Гидролизат последовательно переходит из одного гидролизера в другой, все более обогащаясь сахарами. Из последнего (по ходу раствора) аппарата выходит кислый раствор, содержащий 4—6% сахара.

Этот раствор (гидролизат) проходит теплообменник, а затем подается в испарители — стальные цилиндры меньшего по сравнению с гидролизером размера. В испарителях благодаря снижению давления до 1—1,5 ат гидролизат частично упаривается. Пары конденсируются, из конденсатора путем перегонки извлекается фурфурол, скипидар и метиловый спирт. Затем гидролизат нейтрализуют добавлением известкового молока. Нейтрализация производится в цилиндрических сосудах — нейтрализаторах, снабженных мешалками. В нейтрализатор подаются питательные соли для дрожжей — сульфат аммония и суперфосфат.

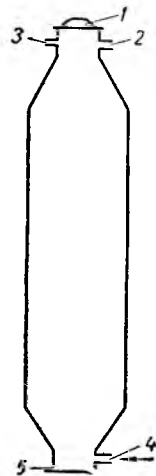


Рис. 34. Схема устройства гидролизера.

1 — крышка верхней горловины; 2 — штуцер для подачи кислоты; 3 — штуцер для подачи пара; 4 — штуцер для подачи пара; 5 — нижняя горловина с задвижкой, фильтрующим устройством и т. д.

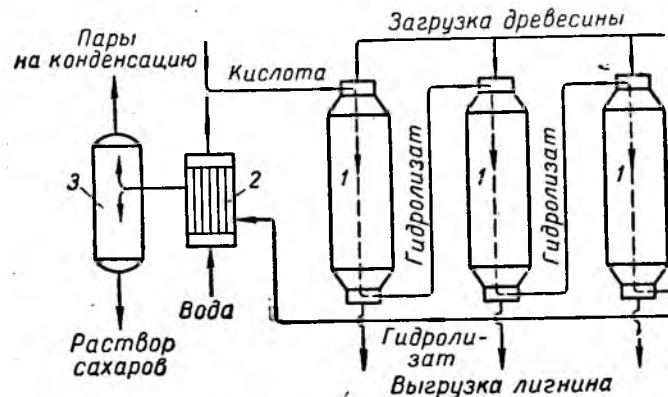


Рис. 35. Схема установки для гидролиза древесины.

1 — гидролизеры (перколяторы); 2 — теплообменник; 3 — испаритель.

Отделение выпавшего осадка гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) производится путем отстаивания жидкости в отстойниках.

Отстоявшаяся в отстойниках жидкость, так называемый нейтрализат, имеет температуру около 70—75°. Прежде чем подавать на сбраживание, его нужно охладить до 30—32°. Охлаждение производится сначала в градирнях, т. е. в просторных камерах с устройствами в виде реек и решеток, способствующих разбрызгиванию жидкости. Для усиления испарения через градирни навстречу потоку жидкости продувается воздух. Насыщение нейтрализата воздухом является полезным для обеспечения в будущем нормальной жизнедеятельности дрожжей.

Из градирен нейтрализат поступает в теплообменники, где он охлаждается водой до 30—32°.

Полученный таким образом сладкий раствор (сусло) готов к сбраживанию¹.

Сбраживание производится в больших чанах емкостью на 100—200 м³ с помощью специальных видов дрожжей, приспособ-

¹ О химизме спиртового брожения см. стр. 154.

ленных для жизнедеятельности в среде древесного сусла. Скорость и правильное направление процесса брожения зависят от расы и количества дрожжей и от внешних условий: температуры, реакции среды, наличия примесей в сусле и др. Эти условия должны способствовать наиболее энергичному протеканию жизненных процессов дрожжевых грибов. Скорость процесса брожения возрастает с увеличением количества дрожжей. Оптимальной температурой как для жизнедеятельности дрожжей, так и для действия выделяемых ими ферментов является температура 30—32°. рН жидкости должна поддерживаться в пределах значений 5—6.

Методы сбраживания весьма разнообразны. Многие обычные методы сбраживания пищевого сырья оказались мало пригодными для сбраживания древесного сусла. На большинстве гидролизных заводов применяется непрерывно-сепарационный метод сбраживания. Сущность этого метода состоит в том, что непрерывно подается свежее сусло и смешивается с поступающими дрожжами. Смесь проходит через батарею чанов; сахар при этом успевает сбродить. Получаемая бражка направляется в сепараторы, где дрожжи отделяются от бражки. Дрожжи идут обратно на смешение со свежим суслом. Таким образом, дрожжи все время находятся в работе.

Спиртовому брожению подвергаются только гексозы, но и их не удается сбродить полностью. Обычно сбраживается 97—98% гексоз, а при неправильной работе около 90%. Но и сброженные гексозы неполностью превращаются в спирт: часть их расходуется на другие виды брожений и на поддержание жизни дрожжей. В результате брожения получается раствор, содержащий около 1—1,2% этилового спирта, около 0,003% метилового спирта, 0,004% сивушных масел (в основном амиловые и изобутиловый спирты), часть несброженных сахаров (преимущественно пентоз), небольшие количества альдегидов, кетонов, органических кислот, глицерина, эфиров и др.

Полученный в результате брожения раствор небольших количеств различных веществ в воде, так называемая бражка, подвергается перегонке для выделения спирта. Перегонка производится на брагоректификационных аппаратах, представляющих собой систему из нескольких тарельчатых ректификационных колонн, устройство которых может быть несколько различным. Непрерывно действующие брагоректификационные аппараты дают возможность сразу получить достаточной чистоты этиловый спирт — ректификат. Из 1 т абсолютно сухой древесины получается около 320 кг сбраживаемых сахаров. Если из них будет сброжено 304 кг (95%), то должно получиться 197 л спирта. Обычно получается около 170 л, т. е. около 85% от теоретического выхода сбродивших сахаров, или 13,3% к весу сухой древесины. Около 15% сбраживаемых сахаров расходуется на посторонние брожения, на питание дрожжей и на потери. В среднем на 100 кг содержащихся в гидролизате сбраживаемых сахаров получают 50—52 л

спирта. В настоящее время на многих советских заводах получают до 180—200 л спирта на тонну абсолютно сухой древесины.

Гидролизный спирт (товарный продукт) содержит 93,5—94% этилового спирта, до 0,1% метилового спирта, следы фурфурола и очень небольшие количества (тысячные доли процента) альдегидов, эфиров и сивушных масел и может применяться для тех же целей, что и полученный из пищевого сырья.

В больших количествах гидролизный спирт идет для выработки синтетического каучука. Он применяется также для получения хлористого этила, хлороформа, этиловых эфиров различных кислот, уксусного альдегида и др. Этиловый спирт используется более чем в 150 отраслях промышленности. Он находит все большее применение в качестве компонента моторного топлива. Гидролизный спирт после дополнительной очистки может быть применен в ликеро-водочных изделиях.

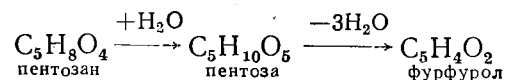
ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ГИДРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Кроме этилового спирта, товарными продуктами гидролизного производства являются метиловый спирт, фурфурол, скипидар, белковые кормовые дрожжи, триоксиглутаровая кислота (заменитель лимонной кислоты), лигнин, твердая и жидкая углекислота. Можно получить также кристаллическую глюкозу и ксилозу.

Физические свойства веществ, получающихся в гидролизном производстве, приведены в таблице 2.

Метиловый спирт, как уже упоминалось, выделяется путем отгонки на ректификационных аппаратах.

Фурфурол, как было упомянуто, получается в результате гидролиза пентозанов, входящих в состав древесины, и последующей дегидратации получившихся пентоз:



Концентрация фурфурола в гидролизате составляет около 0,45 г/л. Главная его масса уходит из гидролизата в испарителях. В конденсате пара из испарителей содержится около 3,45 г фурфурола на литр конденсата и, кроме того, метанол, скипидар, альдегиды и органические кислоты.

Эти вещества отделяются друг от друга перегонкой и промыванием водой. Фурфурол плохо растворяется в холодной воде (в отличие от скипидара). Количество фурфурола, выделяемого в испарителях, составляет около 0,9% к весу древесины.

Фурфурол находит очень широкое применение. В промышленности пластмасс он заменяет дефицитный формальдегид, применяется для очистки смазочных масел; в медицине — в качестве дезинфицирующего средства (хотя и более слабого, чем форма-

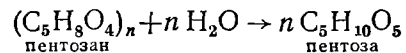
лин или фенол); для консервирования древесины — в строительном деле; в производстве дубителей — в кожевенной промышленности; в резиновом производстве — для ускорения вулканизации каучука и набухания резины; в парфюмерии — для консервирования жиров и масел (в количестве 1 : 1000).

Гидролизный скипидар представляет собой смесь из весьма различных веществ, главным образом углеводов и кислородных соединений и продуктов их полимеризации. Обладает неприятным запахом. Является хорошим растворителем и применяется в лакокрасочной промышленности, в производстве сапожных кремов, мастик для пола и т. п.

Лигнин получается в количестве 30% к весу сухой древесины. Это рыхлая масса, желтовато-серого цвета. Проблема рационального использования лигнина еще не решена. Большие его количества просто сжигаются в виде порошка или в виде брикетов (в частности, весьма удобных для газогенераторов). Из него можно изготовить активированный уголь и легкие строительные и теплоизоляционные плиты.

Однако лигнин может при химической переработке дать многие ценные химические продукты, которые могут быть использованы для получения синтетических смол, пластмасс, дубильных веществ и, возможно, некоторых ароматических соединений.

При гидролизе содержащихся в древесине пентозанов образуются пентозы — арабиноза и ксилоза.



Пентозы остаются в барде, т. е. в остатке после отгонки спирта из бражки. Они используются в качестве питательной среды для выращивания белковых дрожжей. В барду добавляют питательные соли (суперфосфат, сульфат аммония), охлаждают ее на градирне, фильтруют, помещают в чаны, добавляют засевные дрожжи и интенсивно пропускают воздух из барботеров, находящихся немного выше дна чана, при температуре 29—30°. Дрожжи быстро размножаются. Их отделяют от бражки, промывают водой, концентрируют при помощи сепараторов и высушивают. Получаются сухие дрожжи в виде порошка.

На гидролизной барде могут выращиваться не всякие расы дрожжей, а только такие, которые способны использовать пентозы, например из семейства несхаромицетов.

Выходы дрожжей достигают 200% по весу на редуцирующие вещества барды. Сухие дрожжи содержат 46—52% белковых веществ и небольшие количества гликогена, целлюлозы, жировых и других органических веществ и минеральных солей (остальное влага). По своему аминокислотному составу это полноценные белки, близкие к животным белкам. Они на 85—86% усваиваются организмом животных. Дрожжи богаты витаминами (особенно группы В, содержат витамин А, после облучения и витамин Д).

Таким образом, дрожжи являются ценным, богатым белками и витаминами питательным материалом, который используется для кормления животных.

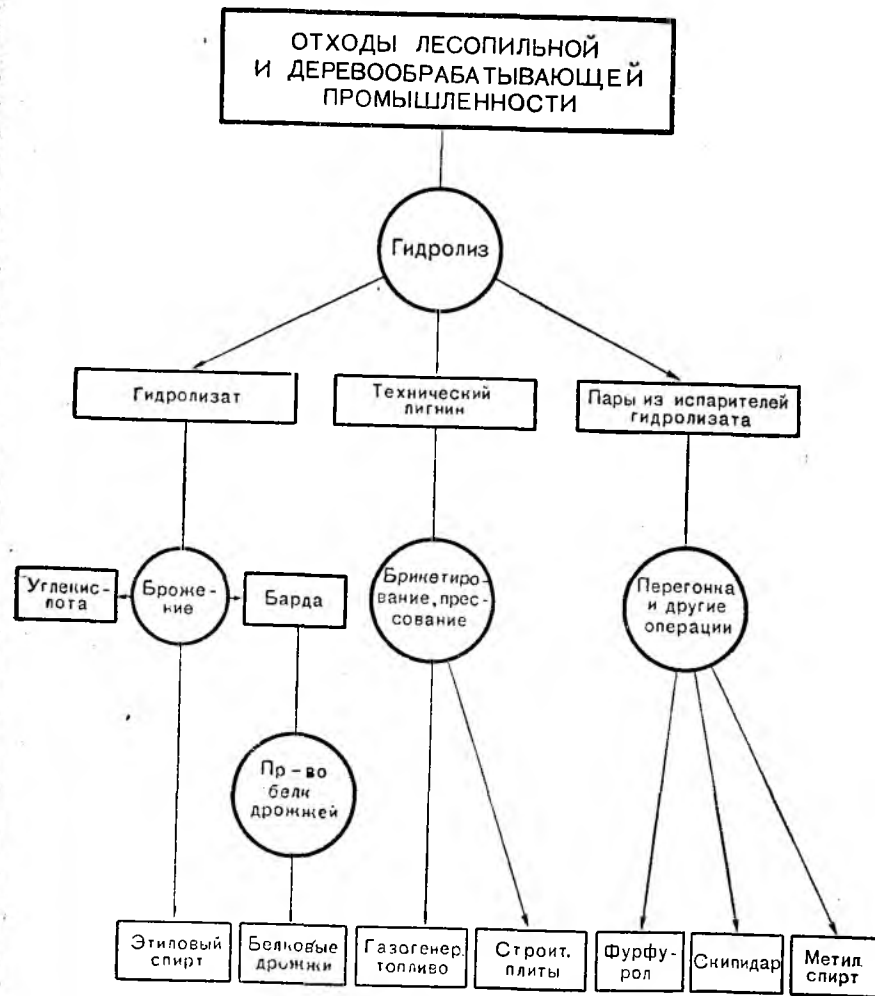


Рис. 36. Схема комплексной переработки хвойной древесины методом кислотного гидролиза.

Одним из основных продуктов брожения является углекислый газ. При правильной его утилизации можно получить на 1 т спирта до 750 кг углекислоты. На практике получают около 250 кг дешевого сухого льда на тонну спирта. Кроме того, углекислый газ может быть использован для синтеза органических соединений.

На рисунке 36 приведена принципиальная технологическая схема гидролизного производства с использованием всех составных частей сырья.

ГИДРОЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ КИСЛОТАМИ

В нашей стране в нескольких научно-исследовательских институтах и на кафедрах высших учебных заведений проведены обширные исследования гидролиза древесины сверхконцентрированной соляной кислотой. Эти исследования легли в основу применяемых в настоящее время производственных процессов. Особенно ценные работы были выполнены коллективами работников под руководством П. Н. Одинцова в Москве (1933—1939) и Н. В. Лебедева в Ленинграде (1940—1949).

Водные растворы хлористого водорода (т. е. соляная кислота) при обыкновенной температуре растворяют целлюлозу только при концентрациях не ниже 39%. При этом целлюлоза набухает и образует с HCl непрочное соединение. Продолжительное действие концентрированной соляной кислоты на целлюлозу приводит к образованию глюкозы в результате гидролиза. Скорость растворения целлюлозы возрастает с увеличением концентрации хлористого водорода. Особенно эффективно действуют сверхконцентрированные растворы соляной кислоты. Растворы с концентрацией 41—41,5% HCl, получаемые путем донасыщения 37-процентной соляной кислоты хлористым водородом при охлаждении, растворяют целлюлозу в течение нескольких секунд.

Принципиальная схема производственного процесса осахаривания древесных материалов с помощью соляной кислоты сводится к следующему.

Исходное сырье (еловая или сосновая древесина, отходы лесопилки — горбыли, рейки и т. п.) сушится на воздухе. При этом влажность с 40—45% снижается до 30—35%. Затем древесина измельчается на рубильных машинах в щепу размером $10 \times 10 \times 15$ мм. Полученная щепа высушивается во вращающихся барабанах топочными газами (предварительно очищенными от пыли) до содержания влаги 6—8%.

Процесс гидролиза производится в цилиндрических стальных сосудах — диффузорах, емкостью около 50 м^3 , выложенных внутри кислотоупорными плитками. Эти цилиндры в верхней и нижней части снабжены крышками и фильтрами.

Все вспомогательные приспособления (трубы, затворы, фильтры, втулки и т. д.) сделаны из кислотоупорных материалов — керамики, винилпласта (полихлорвинил) или бакелитовых и других смол на жидком стекле или выложены изнутри этими материалами.

Диффузоры объединяются в батареи по 3—6 в каждой.

Рассмотрим работу батарей, состоящей из шести диффузоров (рис. 37).

Диффузоры во время работы заполнены древесным материалом и кислотой. Последняя медленно передавливается с помощью насосов из одного диффузора в другой.

Для удобства обслуживания аппаратов кислота вместе с образующимися затем продуктами гидролиза после прохождения первой батареи из трех диффузоров (1, 2, 3) направляется в сборник (4), из которого уже перекачивается в следующую, вторую, батарею, состоящую также из трех аппаратов (6, 7, 8). За время прохождения через древесину кислота все более обогащается растворяющимися в ней углеводами, причем температура жидкости постепенно повышается от 0° в первом диффузоре до 18° в шестом.

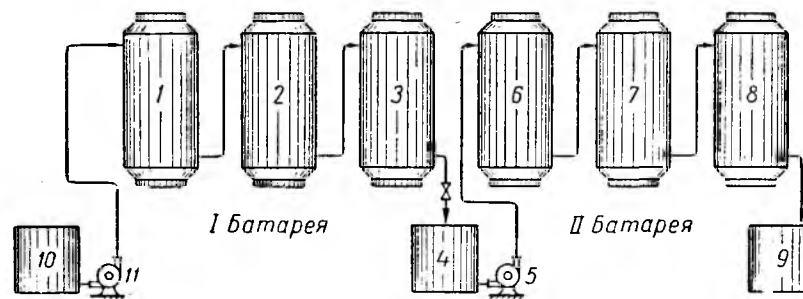


Рис. 37. Батарея диффузоров.

Передавливание жидкости производится порциями и поочередно: когда жидкость передвигается по первой батарее, то во второй она стоит неподвижно, и наоборот. Переключение батарей производится ежечасно.

Каждый диффузор последовательно бывает головным (8-й), промежуточным и хвостовым (1-й). Переключение диффузоров производится через каждые 4—6 часов. Общая продолжительность работы диффузора в шестичленной батарее составляет 24—36 часов.

Средняя производительность всей батареи из шести аппаратов составляет 10 м^3 в час или 240 м^3 гидролизата в сутки.

Гидролизат, поступающий в сборник 9 (рис. 37), используется для заполнения диффузора со свежей, вновь загруженной древесиной. После заполнения этот диффузор включается в батарею в качестве головного и вся батарея оставляется в покое на 1 час (настаивание). При взаимодействии со свежей древесиной такой гидролизат растворяет еще некоторое количество полисахаридов. Обогащенный полисахаридами гидролизат порциями отбирается из этого диффузора и идет на дальнейшую обработку.

Готовый гидролизат содержит 30% углеводов, главным образом в виде олигосахаридов и декстринов, 34% хлористого водорода, а также небольшие количества органических кислот (полиуро-

новых, уксусной, муравьиной, леулиновой), гуминовые вещества и следы метанола и фурфурола. Общий выход сахара в гидролизате колеблется между 58 и 65,7%.

Порядок работы аппаратов и управление процессом на самом деле сложнее, чем в описанной схеме, так как для достижения более или менее равномерной концентрации кислоты и сахаров в гидролизате, для контроля над выделением газообразного хлористого водорода, а также с целью избежать перегрева жидкость на определенных стадиях работы приходится порциями перекачивать из аппаратов в сборники и обратно.

Полученные при гидролизе древесины с помощью концентрированных кислот густые сиропы используют для получения кристаллических сахаров — глюкозы и сахарозы¹. Сироп подвергают инверсии (т. е. нагреванию с 1—2-процентной соляной кислотой с целью расщепления трисахаридов и более сложных продуктов на дисахариды и моносахариды), нейтрализуют известковым молоком, прибавляют для очистки активированного угля и фильтруют на фильтрпрессах. Прозрачный сироп повторно обрабатывается углем, уваривается до высокой концентрации и кристаллизуется. Кристаллы отжимаются на центрифугах и высушиваются в барабанных сушилках током теплого воздуха.

Из общего количества углеводов, полученных при гидролизе древесины и составляющих 66% ее веса, только 20% выделяется в виде кристаллической глюкозы, а 46%¹ остается в маточных растворах.

Глюкоза находит применение в кондитерском производстве (для выработки диетических бисквитов, помадок, шоколада и т. д.), в производстве мороженого, сгущенного молока, фруктовых консервов. Она добавляется в хлебобулочные изделия, пиво, виноградные вина и различные безалкогольные напитки. Глюкоза значительно менее сладка, чем сахароза.

Глюкоза высокой степени очистки применяется в медицине для внутривенного введения в организм.

Таким образом, путем гидролиза полисахаридов древесины можно получить различные товарные продукты. Однако основной задачей гидролизной промышленности является в настоящее время получение этилового спирта. В заключение приведем сравнительные цифровые данные о выходах спирта.

Из различных видов растительного сырья получают следующие количества этилового спирта (в литрах на тонну сырья):

Зерно хлебных злаков (в среднем)	260—270
Картофель	93—117
Древесина (абсолютно сухая)	170—200

¹ Сахароза и другие высшие сахара накапливаются в гидролизате вследствие реверсии, т. е. уплотнения образующихся вначале моносахаридов, или вследствие неполного (не до моносахаридов) гидролиза высших полисахаридов древесины. В результате изомеризации образуется фруктоза и другие моносахариды.

Из 1 м³ плотной хвойной древесины получается в среднем 60 л спирта.

Кроме древесины, методом гидролиза перерабатываются и другие растительные материалы — отходы сельского хозяйства (солома, хлопковая шелуха, кукурузные кочерыжки, лузга подсолнечника, мало разложившийся торф).

Такие отходы сельского хозяйства, как солома злаков, кукурузные кочерыжки, подсолнечная лузга, хлопковая шелуха и т. п., содержащие большие количества пентозанов, чем древесина, целесообразно использовать для получения наряду с этиловым спиртом фурфурола, кристаллической ксилозы, кормовых дрожжей и активного угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Смирнов, Технология гидролизного производства, Пищепромиздат, 1948.
2. В. И. Шарков, Гидролизное производство, ч. 1, Гослестехиздат, 1945; ч. 2, 1948; ч. 3, 1950.
3. Д. В. Желтухин, Сахар и спирт из дерева, Гослесбумиздат, 1952.

ПРОИЗВОДСТВО САХАРИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

КРАХМАЛО-ПАТОЧНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

На крахмало-паточных заводах объединяются два тесно связанных между собой, но значительно различающихся по своему характеру производства: 1) выделение крахмала из растительных материалов и 2) гидролиз полученного крахмала до декстринов или глюкозы.

Первое из этих производств не содержит в себе никаких существенных химических процессов и поэтому будет описано очень кратко. Второе включает в себя часто встречающиеся в обыденной жизни химические процессы и является с этой точки зрения более интересным.

Получение из крахмала глюкозы в чистом виде также является специальной отраслью промышленности, но не имеет большого значения, так как потребность в чистой глюкозе невелика.

Главными потребителями крахмала являются текстильная и писчебумажная промышленность, и самое крахмальное производство зародилось у нас в России одновременно с появлением полотняных фабрик (около 1720 года), причем крахмал добывали из пшеницы. В начале XIX века в качестве исходного сырья начали применять картофель, а с середины XIX века — кукурузу.

Первый паточный завод появился в России в 1812 году в Ярославской губернии (завод Устинова). Основанный в 1836 году Волжский паточный завод (Н. Понизовкина) долгое время был самым крупным в мире. К началу первой мировой войны в России насчитывалось около 1900 крахмало-паточных предприятий.

После Октябрьской революции эти отрасли промышленности продолжают развиваться и оснащаются более совершенной техникой. Самый крупный в СССР Беслановский кукурузно-крахмало-паточный комбинат имени А. И. Микояна выпускает не только крахмал и патоку, но и кристаллическую глюкозу, кукурузное масло и сухие корма из отходов.

В 1938 году крахмало-паточная промышленность СССР дала свыше 300 тыс. т крахмалопродуктов и заняла первое место в Европе и второе место в мире.

Получение крахмала из картофеля

Первой задачей крахмало-паточной промышленности является выделение по возможности в чистом виде природного полисахарида — крахмала из богатых крахмалом растительных продуктов (картофеля или кукурузы).

Клубни картофеля содержат в среднем 73—80% воды, 14—24% крахмала, около 2% белков, около 1% целлюлозы, около 0,15% жира, около 1% золы. Крахмал содержится в растениях в виде крахмальных зерен и в таком виде и выделяется в производстве¹.

Доставленный на завод картофель промывается водой и через автоматические весы поступает на картофелетерку, где превращается в кашу. Из этой каши необходимо удалить клеточный сок, так как он содержит белки, которые затрудняют осаждение и очистку крахмала, а также удалить вспенивающие и легко окисляющиеся вещества. Наличие этих веществ служит причиной темного окрашивания картофельной массы, так как продукты окисления окрашены в темный цвет. (Например, тирозин, окисляясь кислородом воздуха, дает темноокрашенные меланины.)

Отделение клеточного сока и выделение крахмала производится в аппаратах различного устройства. За последние годы крахмало-паточная промышленность осваивает новейшие методы производства, переоборудуя коренным образом предприятия. Так, например, старые методы промывания каши на ситах и отстаивание полученного таким образом крахмального молока заменяются новыми методами с применением аппаратов новых конструкций. Опишем выделение крахмала из картофеля по одной из современных схем.

По схеме, разработанной советскими инженерами, выделение крахмала из картофеля производится следующим образом (рис. 38).

Отмытый и перетертый на соответствующих машинах картофель в виде разбавленной водой каши перекачивается на ротационное сито, выделяющее из каши клеточный сок. Ротационное сито — это шестигранный барабан, грани которого представляют собой сита с отверстиями в 0,6 мм. Картофельную кашку пропускают над ситовой поверхностью, обильно орошая водой с наружной стороны. Барабан вращается, делая 26 оборотов в минуту. Вода, протекая через сита, увлекает за собой крахмальные зерна, которые проскакивают через ячейки сит, а мезга задерживается на ситах.

Отмытая от сока кашка, в значительной степени освобожденная от крахмала, поступает на щеточный экстрактор, представ-

¹ В настоящее время имеются способы получения крахмала в лаборатории синтетическим путем. Такой крахмал ничем не отличается от натурального продукта, за исключением того, что он не имеет гранулированного строения, характерного для продукта растительного происхождения.

ляющий собой полуцилиндрическое сито. По оси полуцилиндра проходит вал с насаженными на него чугунными кольцами. На ободах колец укреплены продольные щетки из щетины, морской травы или из капронового или другого волокна (всего 36 щеток). В низу вала имеются полуцилиндрические рамки, обитые сеткой. Во время вращения вала щетки очищают поверхность сита, переворачивают, несколько отжимают кашку и передвигают ее вдоль сита.

В экстракторе происходит окончательная отмывка крахмала от кашки. Крахмал проходит через сита и отделяется в виде крахмального молока, а мезга, состоящая в основном из волокон клетчатки, задерживается на сите и передается в мезговую яму.

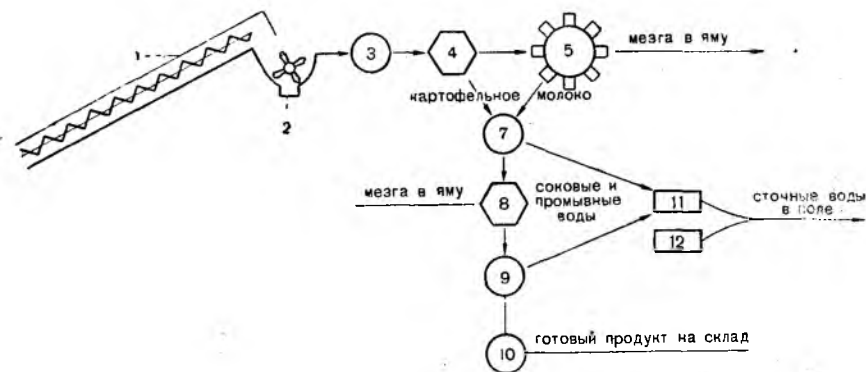


Рис. 38. Картофелеперерабатывающий агрегат системы Пазирука-Чудинова. 1 — шнек для подачи картофеля; 2 — картофелемойка; 3 — картофелетерка; 4 — кашковое ротационное сито; 5 — щеточный экстрактор; 7 — 1-я осадочная центрифуга; 8 — ротационное рафинированное сито; 9 — 2-я осадочная центрифуга; 10 — комбинированная центрифуга; 11 — 1-я ловушка; 12 — 2-я ловушка.

Крахмальное молоко из экстрактора и сит поступает самотеком в первую осадочную центрифугу, затем на ротационное рафинировальное сито и на вторую осадочную центрифугу. В центрифугах происходит осаждение крахмала и промывка его водой. Рафинировальное сито служит для отделения и промывки мелкой мезги. Промытый крахмал снова разбавляется чистой водой, перекачивается на комбинированную центрифугу, на которой крахмал еще раз промывается и обезвоживается до содержания влаги в количестве 40%. Отсюда готовый продукт передается на склад.

Из промывных вод, прежде чем их выбрасывать, извлекают крахмал в особых ловушках.

Все аппараты составляют непрерывно работающий агрегат, при помощи которого извлекается около 80% содержащегося в картофеле крахмала.

Мезга, выход которой составляет около 80—90% к весу сырого картофеля, содержит около 5% сухих веществ (остальное

вода). Для удобства использования и перевозок мезгу обезвоживают путем прессования, и тогда содержание сухих веществ повышается до 15%, а иногда ее еще высушивают. В свежем или силосованном виде она идет на корм скоту.

Получение крахмала из кукурузы

Вторым после картофеля видом сырья, перерабатываемого на крахмало-паточных заводах, являются кукурузные початки. Зерна кукурузы содержат гораздо больше крахмала, чем картофель. При обработке початков, кроме крахмала, можно получить еще кукурузное масло и сухой корм, богатый белком¹. На рисунке 39 представлено строение кукурузного зерна и в скобках перечислены главные продукты, получаемые из него в крахмальном производстве.

Химический состав кукурузного зерна зависит от сорта растения, климатической зоны и других условий произрастания. В среднем в зерне кукурузы содержится (в % к абсолютно сухому веществу) 60—66,2% крахмала, 11—14% белков, 4—8% жиров, небольшие количества целлюлозы (около 1,7%), пентозанов (около 4%) и золы (около 0,7%). Воды в товарном зерне кукурузы содержится от 12 до 20%.

Более сложный химический состав кукурузного зерна вызывает необходимость в дополнительных операциях по удалению белков, экстрактивных (растворяющихся в воде) веществ и примесей, растворимых в воде.

Очищенное зерно сначала замачивают в теплой воде с растворенным в ней сернистым газом. Затем промывают водой и направляют на драбильки и сепараторы для отделения ростков. Получают крахмальную кашку и ростки, в которых содержится главная масса белков и жиров. Кашка после отделения ростков подвергается тонкому помолу на жерновах, а затем последова-

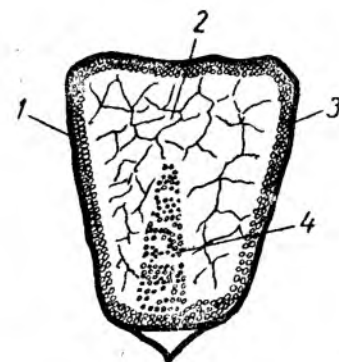


Рис. 39. Кукурузное зерно. 1 — алеиновый слой (глютен, мелкая мезга, крахмал); 2 — эндосперм (крахмал, глютен, мелкая мезга, экстракт); 3 — оболочка (крупная мезга); 4 — зародыш (масло, жмых, экстракт).

¹ Кроме того, при переработке стеблей и освобожденных от зерна початков в химической и строительной промышленности вырабатывают много различных продуктов.

Д. К. Зиборов в своей книге, вышедшей в 1931 году, приводит названия 180 различных предметов, изготовляемых из кукурузы. Американские авторы Г. Уоллес и Е. Брессман (книга «Кукуруза и ее возделывание», ИЛ, 1955) перечисляют около 200 веществ, химических препаратов и промышленных продуктов, кроме пищевых, изготовляемых из кукурузы и продуктов ее переработки или таких, где кукуруза или продукты ее переработки являются составной частью.

тельными промываниями получают крахмальное молоко; которое тщательно рафинируется путем пропускания через густые шелковые сита. После этого крахмал осаждается на желобах и затем промывается водой на вакуумфильтрах.

При обработке водой на желобах и фильтрах от крахмала отмывается смесь растворимых в воде белков, так называемый глютен. Испарением воды из этого раствора получают белковый остаток, который идет на откорм скота.

Промытый крахмал направляется на сушку или в цеха для переработки на патоку.

Из 100 кг абсолютно сухого зерна получается в среднем 64,3 кг крахмала, крупной мезги 6,6 кг, мелкой мезги 3,8 кг, глютена 9,9 кг, ростков 7,4 кг и экстрактивных веществ 7,8 кг. Потери составляют 0,2 кг (или 0,2%).

Как уже указывалось, предприятия, перерабатывающие кукурузу, выпускают, кроме крахмала, ряд других продуктов: кукурузное масло, концентрированный корм для скота и др.

Кукурузное масло добывается путем отжимания на прессах ростков, отделенных от семян кукурузы перед их переработкой на крахмал, или путем экстрагирования бензином. Средние выходы технического масла составляют 2,2—2,5% к весу абсолютно сухих семян.

Кукурузное масло применяется для получения мыла и олиф (в смеси с другими маслами). Оно съедобно.

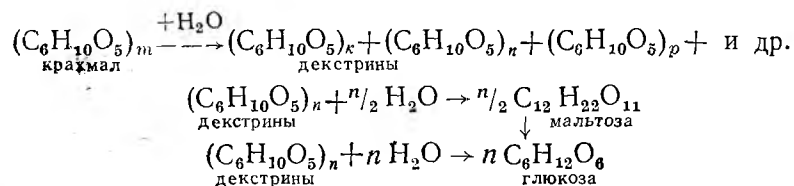
Для производства кормов используются следующие отходы: мезга (т. е. всякие нерастворимые остатки), глютен, экстракт замочки зерна и жмых, получающийся при отжимании масла из ростков.

Для получения кормовых концентратов жидкие экстракты обезвоживаются, сгущаются, а для целей транспортирования еще и высушиваются.

Производство патоки

Химизм производства патоки заключается в разложении путем гидролиза сложного полисахарида крахмала на более простые углеводы — декстрины, мальтозу и глюкозу, т. е. в осахаривании крахмала. Осахаривание никогда не бывает полным, и по своему составу патока является смесью глюкозы, мальтозы и декстринов различной сложности.

Реакции гидролиза крахмала суммарно выражаются следующими уравнениями:



Условиями быстреего протекания этих реакций являются: наличие достаточного количества воды, нагревание, присутствие кислот (точнее ионов водорода) в качестве катализатора.

Кроме глюкозы, мальтозы и декстринов, в продуктах реакции находятся продукты реверсии глюкозы, т. е. сложные продукты взаимодействия молекул глюкозы между собой.

Осахаривание крахмала с целью получения патоки или чистой глюкозы производится по периодическому способу или по непрерывному способу.

В первом случае процесс проводят в автоклавах — гидролизаторах, представляющих собой медные или бронзовые цилиндрические сосуды с полусферическими днищами (рис. 40). Бывают также железные гидролизаторы с керамической футеровкой внутри. Внутри гидролизатора имеется кольцевой барботер для подачи горячего пара.

В аппарат наливается подкисленная вода или чистые промывные воды, содержащие некоторые количества крахмала. Пускают пар в барботер и доводят жидкость до кипения. После этого подают в аппарат крахмальное молоко, подкисленное соляной или серной кислотой¹. Затем увеличивают поступление пара через барботер, доводя давление до 2,8 ат. Выждав 3—4 минуты, начинают брать пробу на степень осахаривания; продукт не должен давать синего окрашивания с иодом, а окраска должна соответствовать установленной по стандарту для заданной степени осахаривания.

¹ Каталитическая активность соляной кислоты выше, чем серной: 0,5 N растворы HCl почти вдвое быстрее осахаривают крахмал, чем растворы серной кислоты той же концентрации.

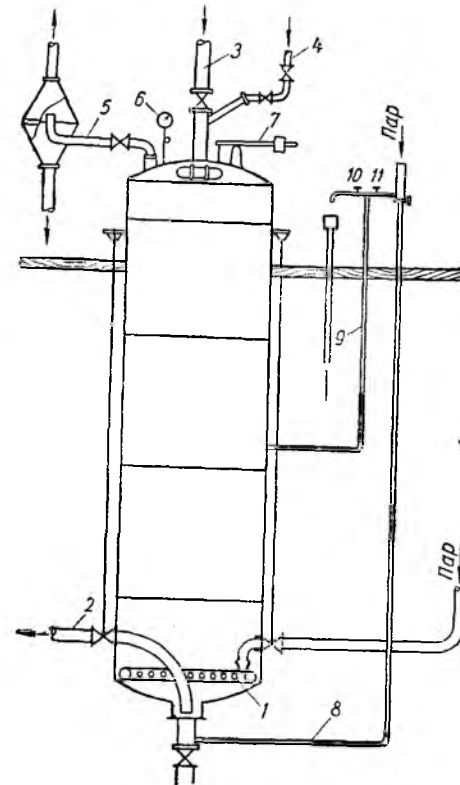


Рис. 40. Гидролизатор.

1 — барботер; 2 — труба для выдувания из аппарата осахаренного сиропа; 3 — труба для подачи крахмального молока; 4 — труба для подачи подкисленной воды; 5 — труба для отвода воздуха и пара; 6 — манометр; 7 — предохранительный клапан; 8 — труба для подвода пара; 9 и 10 — трубка и кран для взятия пробы.

Под давлением, при температуре около 100°, в присутствии соляной кислоты крахмал осахаривается очень быстро: весь процесс в гидролизаторе, начиная с заливки барботера водой и до выдувания сиропа в нейтрализатор, продолжается 14 минут.

Гидролизатор объемом в 4,6 м³ перерабатывает за одну варку 3 м³ крахмального молока.

Когда проба даст требуемую окраску, сироп под давлением выдувают из аппарата в нейтрализатор, т. е. в деревянный чан с мешалкой, в котором производится нейтрализация кислоты до рН — 4,5—4,6. Соляную кислоту нейтрализуют содой (образующийся NaCl остается в растворе, но он не вреден), а серную кислоту — мелом (образующийся гипс выпадает в осадок).

После нейтрализации сироп фильтруется на рамных фильтр-прессах. Для облегчения процесса фильтрации в сироп добавляют порошок кизельгура (диатомита) в количестве 0,2—0,4% к весу сиропа. При фильтрации сиропов, полученных из кукурузного крахмала, кроме белковых веществ, фильтрации мешают еще жиры, которые предварительно необходимо отделить.

После пропускания через фильтры паточный сироп становится прозрачным, но еще имеет желтую окраску. Для его обесцвечивания, а также для отделения солей (фосфатов, гипса), устранения запаха и понижения кислотности сироп пропускают через колонны с костяным или древесным активированным углем. Для снижения вязкости сироп перед пропусканием через уголь подогревают до 65—75°.

После прохождения костеугольных фильтров сироп упаривается под вакуумом. Полученный густой сироп снова фильтруется через костяной уголь и затем окончательно уваривается в вакуум-аппаратах до содержания сухих веществ 80%. Уваренную патоку быстро охлаждают до 40—50° в специальных холодильниках, откуда разливают в бочки и направляют потребителю. Выходы безводной патоки достигают на хорошо работающих заводах 100% к весу безводного крахмала.

При непрерывном способе осахаривания подкисленное крахмальное молоко пропускают под давлением через нагретые трубы, где происходит реакция гидролиза (осахаривания). Полученный сироп далее непрерывно проходит аппараты для нейтрализации, очистки активированным углем, фильтр-прессы и выпарные аппараты. Процесс может быть полностью автоматизирован. Предприятие средней мощности, оборудованное для проведения непрерывного способа, имеет производительность 20 т патоки высокого качества в сутки.

Крахмальная патока выпускается трех типов: карамельная, глюкозная и патока для варенья. Карамельная патока содержит 40—35% декстринов, 35—40% мальтозы и 20—25% глюкозы. Глюкозная патока и патока для варенья содержат меньше декстринов, но больше глюкозы и мальтозы. К углеводам примешиваются небольшие количества продуктов превращения глюкозы,

органических азотистых соединений и минеральных солей (NaCl, CaCO₃, фосфаты).

Чистая патока представляет собой вязкую, бесцветную и прозрачную массу сладкого вкуса, удельного веса 1,4 и рН около 4,5.

Она находит применение в кондитерском и хлебопекарном производстве, в производстве варенья, ликеров и безалкогольных напитков. Она используется также в текстильном и кожевенном производстве, в литейном деле в качестве крепителя стержней, при изготовлении растительного пергамента и в некоторых других производствах.

Производство декстринов

Кроме патоки, на крахмалообрабатывающих предприятиях получают техническую и пищевую глюкозу и декстрины. Последние являются продуктами неполного гидролиза крахмала.

Декстрины получают путем нагревания крахмала («поджаривания») в присутствии небольшого количества кислоты. В зависимости от температуры, продолжительности нагревания и количества кислоты степень распада крахмала (степень декстринизации) будет различна и будут получаться различного качества декстрины. Один из способов получения декстринов сводится к тому, что порошкообразный крахмал перемешивается с небольшим количеством соляной кислоты, выдерживается некоторое время, подсушивается и затем поджаривается в особых жаровнях при температуре от 120 до 200° в течение времени от 2,5 до 9 часов. Степень декстринизации, а значит, и продолжительность нагревания устанавливаются по цвету продукта: слабо-желтый декстрин растворим на 86%, а вполне растворимый продукт имеет желтый цвет.

Декстрины используются для изготовления клея, применяемого при отделке тканей, в производстве обойного клея, бумаги, красок, кожи, а также в пиротехнике и металлургии.

Производство глюкозы

Глюкоза получается теми же способами, что и патока, но только после достижения возможно более полного гидролиза крахмала производится процесс кристаллизации; сироп уваривают до больших концентраций и в него добавляют затравку в виде кристалликов глюкозы.

Некоторые другие особенности в приемах производства глюкозы — качество исходного сырья, тщательность очистки и т. д. — зависят от того, какого качества продукт желают получить. Выпускаются следующие сорта глюкозы: 1) техническая, 2) пищевая и 3) кристаллическая глюкоза.

Техническую глюкозу получают главным образом на картофелеперерабатывающих заводах. Сырьем являются низкие сорта

крахмала. Конец осахаривания определяется по отсутствию во взятой пробе декстринов (отсутствие мути при растворении пробы в 96-процентном спирте).

Техническая глюкоза содержит около 70% редуцирующих веществ и 10—12% воды. Она имеет желтый цвет, сладкая, но с горьковатым привкусом. Для транспортирования она разливается в бочки или ящики вместимостью до 15 кг, где она застывает в сплошной кусок. Техническая глюкоза находит ограниченное применение.

Пищевая глюкоза получается из крахмала более высокого качества, как картофельного, так и кукурузного. Сироп подвергают более тщательной очистке костяным или древесным активированным углем. Уваренный сироп охлаждается до 40° и к нему добавляется затравка из готовой глюкозы. Массу перемешивают, постепенно охлаждают и разливают в ящики из оцинкованного железа, по 45—50 кг в ящик. По истечении двух суток застывшая глюкоза извлекается из ящиков и поступает к потребителю в виде плит или в измельченном виде.

Пищевая глюкоза применяется в кондитерской промышленности при изготовлении конфет, печений, пирожных и т. д. и в хлебобулочных изделиях. Она содержит около 85% редуцирующих веществ и менее сладка, чем сахароза.

Очищенная кристаллическая глюкоза выпускается в виде очень чистого кристаллического продукта, содержащего 99,5—99,7% глюкозы. Сырьем для ее получения служит главным образом кукурузный крахмал, очень хорошо очищенный (особенно от белков).

Методы работы принципиально те же, что и при получении патоки, но, конечно, производство сильно усложняется операциями по очистке (тщательные фильтрации, повторные обработки активированным углем, отделение всяких примесей и несортной массы, например комочков или массы с желтизной, кристаллизация). Выходы ее составляют около 70% к весу сухого крахмала.

Кристаллическая глюкоза представляет собой белый порошок. Кристаллизуется с одной молекулой воды. При высушивании до содержания влаги около 8,5% кристаллизационная вода частично удаляется.

Кристаллическая глюкоза используется для получения аскорбиновой кислоты (витамин С) при изготовлении пищевых продуктов: мороженого, сгущенного молока, фруктовых консервов, шоколада, диетических бисквитов. В медицине применяется глюкоза наивысшей очистки, содержащая 99,9% чистой глюкозы.

СВЕКЛОСАХАРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Исторические сведения

Сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), называемая также свекловичным сахаром и тростниковым сахаром, известна человечеству с глубокой

древности. В 327 году до н. э. войнами Александра Македонского были сделаны первые наблюдения о наличии сахара в тростнике. Они сообщили, что в Индии тростник «производит мед без помощи пчел». Индия является родиной производства сахара из тростника. В 200-х годах до н. э. сахарный тростник культивировался в Китае.

В страны средиземноморского побережья сахар проник в VII—VIII столетиях от арабов, по-видимому, заимствовавших его от персов, которые первыми (или в числе первых) получили сахар в виде твердой массы. В Центральной Европе сахар начал распространяться в эпоху крестовых походов (с 1096 года) и вначале был предметом роскоши или использовался как лекарство.

Возможность получения сахара из свеклы была установлена в 1747 году немецким химиком А. Маркграфом, хотя имеются сведения, что присутствие сахара в свекле было обнаружено французом Оливером де Сэр около 1600 года.

Учеником Маркграфа Ашаром был открыт в 1799 году первый свеклосахарный завод, деятельность которого была по причине несовершенства технологии не вполне удачной и который поэтому скоро закрылся.

В России первый свеклосахарный завод был построен в 1802 году. Примерно в это же время начали работать заводы в Германии и гораздо позже в других странах Европы. До этого работали сахаро-рафинадные заводы (с 1719 года в Петербурге и с 1723 года в Москве), которые перерабатывали привозной тростниковый сахар-сырец. Русские инженеры и практики прокладывали самостоятельные пути в организации свеклосахарного производства. Опыт, накопленный русскими специалистами, оказал большое влияние на развитие сахарной промышленности за границей (особенно в Англии и Америке).

Восстановленная после Великой Октябрьской социалистической революции на основе новой техники сахарная промышленность СССР уже в 1935—1936 годах вышла на первое место в мире по количеству выработанного свекловичного сахара, дав стране 23,4 млн. ц этого продукта. За годы пятилеток были реконструированы старые заводы и построены новые. Один из крупнейших заводов нашей страны Елань-Коленовский перерабатывает за сутки 200 вагонов свеклы и дает 30 вагонов сахара. Созданы новые сахаропроизводящие районы в Казахстане, Киргизии, Узбекистане, на Алтае, в Приморском крае, в Грузии и Армении.

Количество добытого в 1955 году сахара составляет 3,4 млн. т. По плану шестой пятилетки в 1960 году будет получено 6,53 млн. т сахара-песка, что составляет 191% к выработке 1955 года.

Научно-исследовательские институты страны работают не только над техническим усовершенствованием производства, но и над улучшением сорта свеклы в смысле увеличения содержания в ней сахара, стойкости по отношению к вредителям и к климатическим условиям. Так, например, если в начале прошлого столе-

тия свекла содержала около 6% сахара, то к 1842 году сахаристость ее более чем удвоилась, а в настоящее время выращивают свеклу с содержанием сахара около 20%.

Большее количество сахара в мировом масштабе добывается в настоящее время из сахарного тростника и лишь около 1/3 всего количества из свеклы.

Химический состав свеклы

Сахарная свекла выведена из обычной белой свеклы (*Beta vulgaris*) и стала в результате селекции двулетним растением.

Корень свеклы состоит из мякоти, т. е. стенок клеток и прилегающих к ним белковых и других веществ, и клеточного сока. Весь сахар свеклы накапливается в клеточном соке, количество которого составляет 91—93% к весу свежей свеклы. Содержание сахарозы в соке колеблется от 18 до 22%, т. е. содержание сахарозы составляет в среднем 16—20% к весу сырой свеклы (иногда до 27%). Более подробно средний химический состав корня сахарной свеклы, выращенной в нормальных условиях, выражается следующими средними цифрами (в % к весу сырой свеклы):

Вещества, содержащиеся в соке	
Вода свободная	72
Вода связанная ¹	3
Растворимые сахара ²	17,5
Другие растворимые вещества ³	7,5
Вещества, содержащиеся в мякоти	
Целлюлоза	1,2
Гемиллюлозы	1,1
Пектиновые вещества	2,4
Белки	0,1
Сапонины ⁴	0,1
Зола	0,1
	100%

Сахароза по химическому составу представляет собой дисахарид, состоящий из остатка молекулы глюкозы и остатка молекулы фруктозы (табл. 2).

Кристаллизуется в виде блестящих многогранников. Удельный вес кристаллов 1,5879. Она хорошо растворяется в воде: в 100 г воды при 0° растворяется 179 г сахарозы, а при 100° — 487 г.

¹ Под связанной водой имеется в виду вода, входящая в состав устойчивых коллоидных систем.

² В основном сахароза.

³ Азотистые соединения — 1,1%, безазотистые органические вещества — 0,9%, минеральные вещества — 0,5%.

⁴ Сапонинами называют вещества, построенные по типу глюкозидов, в которых с глюкозой связаны соединения типа стероидов. Сапонины весьма ядовиты.

Плавится нечетко при температуре около 180°, разлагаясь с образованием окрашенных продуктов. Оптически активна и обладает удельным вращением, равным +66,5°¹.

По количеству употребляемых человеком углеводов (суточная норма 450—600 г) сахароза стоит на втором месте после крахмала. По своей калорийности она уступает только жирам и легко усваивается организмом.

Выделение сахара из свеклы

Задачей свеклосахарного производства является выделение содержащейся в свекле сахарозы по возможности в наиболее чистом виде и с наименьшими потерями. Производство является интересным как в отношении имеющих место химических превращений, так и особенно в отношении физико-химических процессов: диффузии, адсорбции, коагуляции, процессов концентрирования растворов и кристаллизации сахара.

Основными технологическими операциями в этом производстве являются: 1) подготовка сырья, 2) измельчение свеклы, 3) диффузия сахара (получение диффузионного сока), 4) очистка диффузионного сока, 5) концентрирование сока (упаривание), 6) уваривание сиропа и кристаллизация сахара.

На рисунке 41 представлена принципиальная схема получения сахара.

Подготовка сырья. Доставленную на завод непосредственно с поля или со свеклозаготовительных пунктов свеклу очищают от примешанных в ней соломы, песка, камней и т. п. и хорошо отмывают от прилипшей к ней земли. Промывание свеклы и отделение от нее тяжелых и легких примесей производится на свекломойках. Наиболее распространенного типа свекломойка (системы Добровольского) представляет собой длинное металлическое корыто с расположенным вдоль него валом, на котором радиально укреплены прочные стержни, так называемые кулаки, или била. Свекла непрерывно поступает в корыто и при вращении кулаков передвигается вдоль него. Навстречу свекле пропускается вода. При трении свекловичных корней о кулаки и друг о друга приставшая к ним земля отмывается. Тяжелые частицы проходят через решетчатое дно на сплошное дно и оттуда удаляются через люки. Легкие примеси всплывают на поверхность воды и удаляются при сливании воды. Вращаясь, кулаки постепен-

¹ Оптической активностью называется способность вещества в кристаллическом виде или в растворах вращать плоскость поляризации светового луча, колебания которого совершаются в одной плоскости (т. е. поляризованного луча). Удельным вращением (α) называется величина поворота плоскости поляризации вправо (+) или влево (—), выраженная в градусах дуги, при прохождении монохроматического света через раствор вещества, находящегося в трубке длиной в 1 дм и содержащий 1 г вещества в 1 мл раствора при 20°.

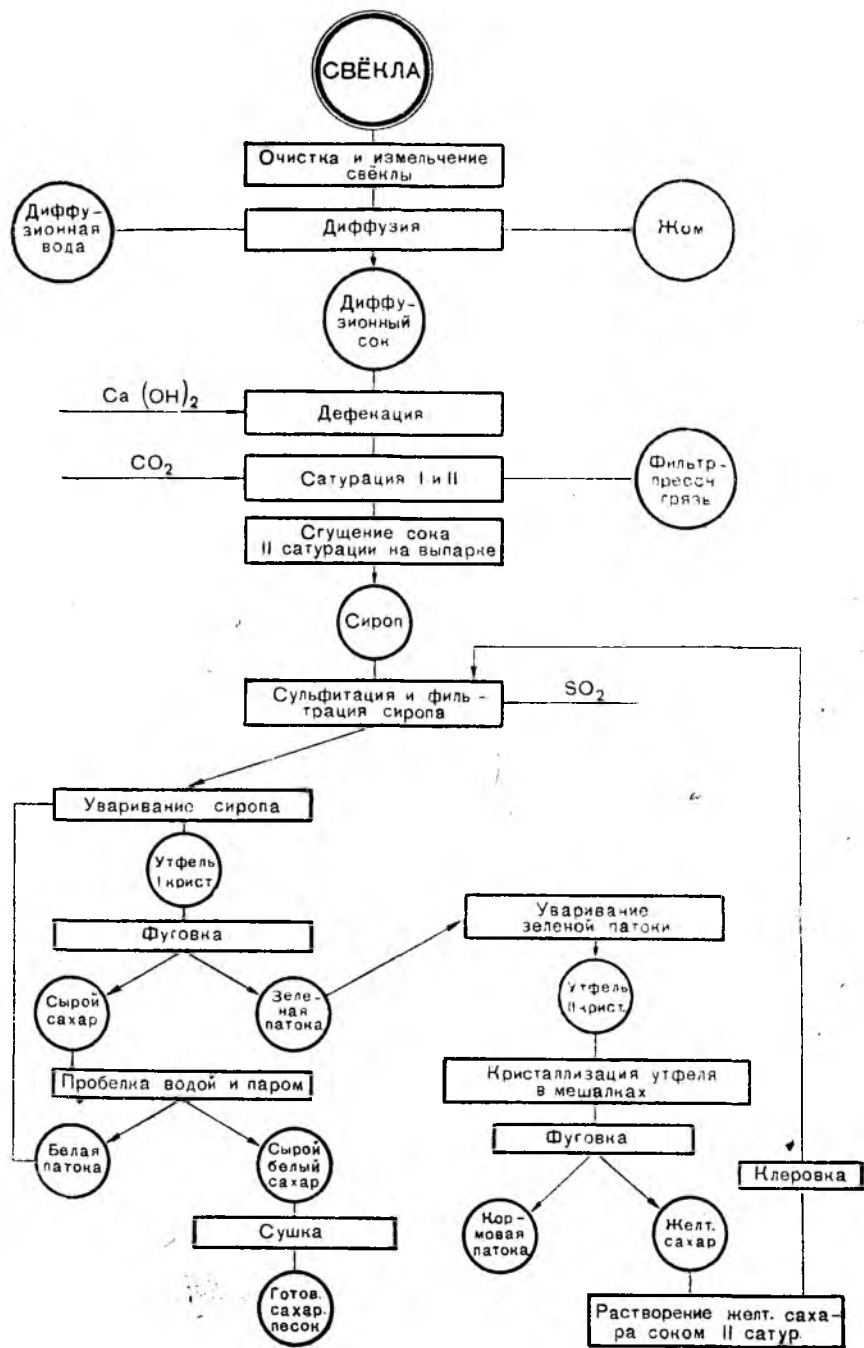


Рис. 41. Принципиальная технологическая схема производства сахарного песка.

но передвигают свеклу во второе отделение, из которого черпаками, насаженными на вал, она перебрасывается в третье отделение, откуда такими же черпаками выбрасывается на элеватор.

С помощью ковшевого элеватора свекла поднимается на высоту 16—18 м, чтобы затем самотеком двигаться дальше (ниже) на автоматические весы, затем на свеклорезку и на диффузионную батарею.

Измельчение свеклы. Измельчение свеклы или, правильнее сказать, резка ее на тонкие ленточки (стружку) производится на дисковых или центробежных свеклорезках.

В свеклорезках первого типа свекла из приемных бункеров силой собственной тяжести опускается на вращающийся горизонтальный стальной диск с ножами, укрепленный на вертикальном валу. Ножи диска при своем движении изрезают свеклу в стружку.

Принцип действия свеклорезки второго типа заключается в том, что свекла из приемника опускается на быстро вращающийся диск с изогнутыми лопастями на нем (улитку) и действием центробежной силы отбрасывается к ножам, закрепленным в вырезках стенок неподвижного цилиндра, окружающего эту вращающуюся улитку.

Для облегчения диффузии сахарная стружка должна иметь толщину от 0,5 до 1 мм и ширину около 2—3 мм. Форма стружки прямоугольная или желобчатая.

Падающая из-под свеклорезок стружка при помощи транспортеров подается на диффузионную батарею для извлечения сахара.

Получение диффузионного сока. Сахар содержится в клеточном соке свекловичного корня.

Наиболее простым способом извлечения сахара было бы, казалось, механическое разрушение оболочек клеток, чтобы вытек содержащийся в них сок. Такими методами пользовались в прежние времена: измельченную в мезгу свеклу прессовали и собирали сок. Но такой способ оказался невыгодным: в жоме (остатках свеклы) оставалось еще много сахара, и сок получался недостаточно чистым.

В настоящее время извлечение сахара производится путем растворения его в воде (выщелачивания) на основании явлений диффузии и частично диализа¹. Следовательно задачей производства является создание таких условий, чтобы эти явления происходили как можно лучше.

¹ Диффузией называется процесс перемещения частиц вещества в направлении среды с меньшей концентрацией. На практике чаще всего наблюдается диффузия растворенных частиц в растворитель или в раствор с меньшей концентрацией и диффузия газов. Движущей силой диффузии является разность концентраций веществ на границе соприкосновения двух растворов или газов.

Протоплазма клеток непроницаема для сахара. Чтобы диффузия была возможна, надо нарушить целостность пленки протоплазмы, окружающей клеточный сок. Это достигается нагреванием стружки до 70—80°. При этом протоплазма свертывается, т. е. ее белки превращаются в отдельные сгустки, уже не мешающие диффузии. Клеточные стенки пропускают сахар и другие растворенные вещества, но в значительно меньшей степени коллоидные вещества (белки, пектиновые вещества и др.).

Таким образом, измельчая свеклу, увеличивают поверхность и обеспечивают наиболее тесный контакт воды и стружки; скорость диффузии увеличивается вследствие увеличения скорости движения частиц при повышении температуры, а также при поддержании разности концентраций сахара в клетке и в окружающем растворе. Свежая вода поступает в аппараты со стружкой, содержащей наименьшие количества сахара, а вода, уже содержащая некоторое количество сахара (диффузионный сок), омывает свежую свеклу, содержащую много сахара (принцип противотока).

Процесс диффузии осуществляется в диффузорах непрерывно или периодически. Периодически действующие диффузоры, т. е. аппараты с периодической загрузкой и разгрузкой, представляют собой железные сосуды со средней цилиндрической частью (1) и конусообразными верхней (2) и нижней (4) частями (рис. 42).

Нижний и верхний конусы герметически закрываются плотными крышками (3 и 5) с приспособлениями в виде металлических сеток для более равномерного распределения входящего в диффузор сока (вверху) и для задержки свекловичной стружки при отборе сока (внизу). При каждом диффузоре имеется паровой подогреватель сока (12 и 15) (калоризатор), устроенный и работающий по принципу трубчатого теплообменника.

Диффузоры объединяются в батареи, по 12—14 диффузоров в каждой, образующие единую цепь, связанную необходимыми коммуникациями — трубами для перевода сока или воды из одного аппарата в другой через подогреватели (калоризаторы), в которых сок или вода нагревается до требуемой температуры.

Обессахаренная стружка, или так называемый жом, в котором остается сахара около 0,2% к весу свеклы, выгружается из диффузоров. Вода, выгружаемая вместе с жомом — диффузионная вода содержит 0,1% сахара (к весу свеклы).

Диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку, т. е. перепонку, пропускающую растворитель и не пропускающую растворенного вещества (например, сахара), называется осмосом. Растворитель перемещается в сторону большей концентрации.

Диализ — разделение веществ, находящихся в коллоидном состоянии, и веществ, находящихся в истинно-растворенном состоянии, с помощью перегородки, пропускающей истинно-растворенные вещества и не пропускающей веществ в коллоидном состоянии.

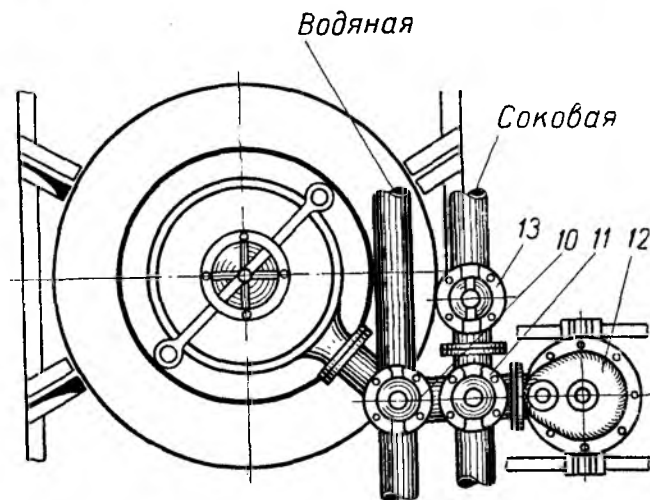
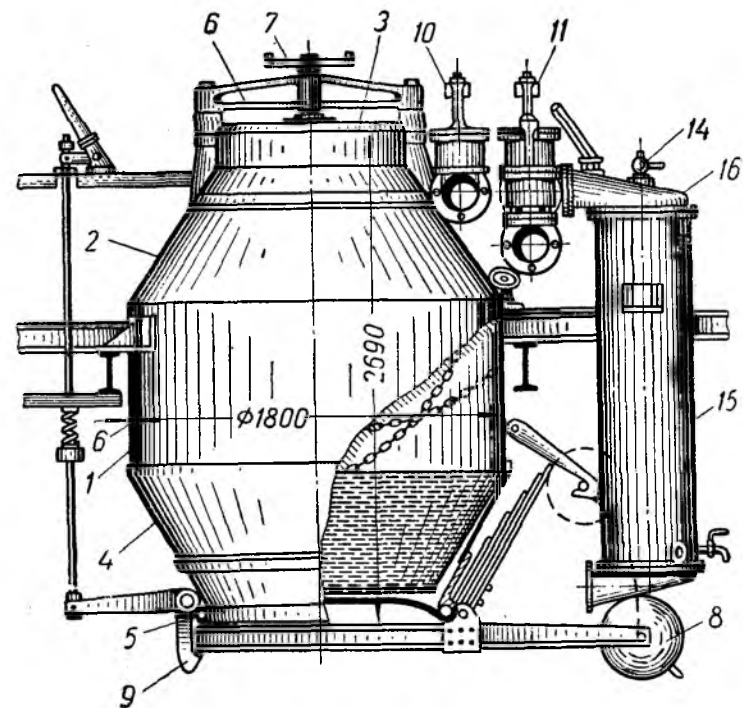


Рис. 42. Диффузор и калоризатор.

1—цилиндрическая часть; 2 и 4 — конические части; 3 и 5 — крышки; 6—скоба для открывания крышки; 7 — маховичок для прижимания крышки; 8 — противовес и 9 — крючок для закрывания нижней крышки; 10 и 11 — вентили для соединения калоризатора с диффузором; 12 и 15 — калоризатор; 16 — крышка калоризатора с патрубком.

Жом и диффузионная вода являются отходами диффузионного процесса.

Загруженный свежей стружкой диффузор включается в цепь и становится головным, т. е. начинающим процесс выщелачивания сахара. В то же время с другого конца отключается хвостовой диффузор, т. е. тот, в который поступала свежая вода и в котором закончился процесс диффузии. Хвостовым становится соседний с ним диффузор (в который подается вода), а головным стал вновь приключенный диффузор со свежей стружкой. Сок движется от хвостового к головному диффузору, и в нем при этом постепенно увеличивается концентрация сахара. Продолжительность диффузии составляет от 45 до 65 минут, в зависимости от числа диффузоров в батарее.

Потери сахара в жоме и в диффузионной воде составляют 0,3—0,4% к весу свеклы. Диффузионная батарея работает под давлением 2—2,5 ат. Температура сока 60—65°.

Из головного диффузора отбирают достаточно концентрированный сок, содержащий 14—15% сахара. Его через мезгоуловитель (аппарат для улавливания мелких частиц свекловичной стружки) направляют в мерники.

По непрерывному методу диффузия производится во вращающихся горизонтальных железных барабанах длиной 25,6 м и диаметром 4,8 м. Стружка поступает с одного конца барабана и перемещается при его вращении к другому концу при помощи спиральной ленты, проходя 28 отдельных камер, образованных витками этой ленты. В конце барабана выбрасывается жом. Вода движется с противоположного конца барабана навстречу движению стружки. Для задержки стружки между витками спирали устраиваются сетчатые перегородки. Диффузионный сок отводится из головной части аппарата в приемник. Температура в аппарате около 78°. Потери сахара составляют 0,2—0,3% к весу свеклы.

Преимуществами этого способа по сравнению с периодическим является отсутствие загрузки и выгрузки отдельных аппаратов (меньшая потребность в рабочей силе), меньший расход воды, большая автоматизация, отсутствие диффузионной воды, а следовательно, и потерь сахара в ней.

К недостаткам надо отнести сравнительно небольшую производительность вследствие небольшого использования емкостей: барабан заполняется на одну треть.

Диффузия по непрерывному способу осуществляется также в установках в виде батареи неподвижных колонн, в которых при помощи винтов (шнеков) поднимается или опускается стружка навстречу соку¹.

¹ Свертывание протоплазмы (плазмолиз) можно вызвать не только действием тепла, но также замораживанием свеклы и действием электрического тока. В настоящее время ведутся исследовательские работы с целью внедрения электроплазмолиза в практику свеклосахарных заводов. Возмож-

Очистка диффузионного сока. В диффузионном соке содержится 16—17% растворенных веществ, причем на долю сахарозы приходится 14—15% и около 2% на несахаристые вещества: бел-

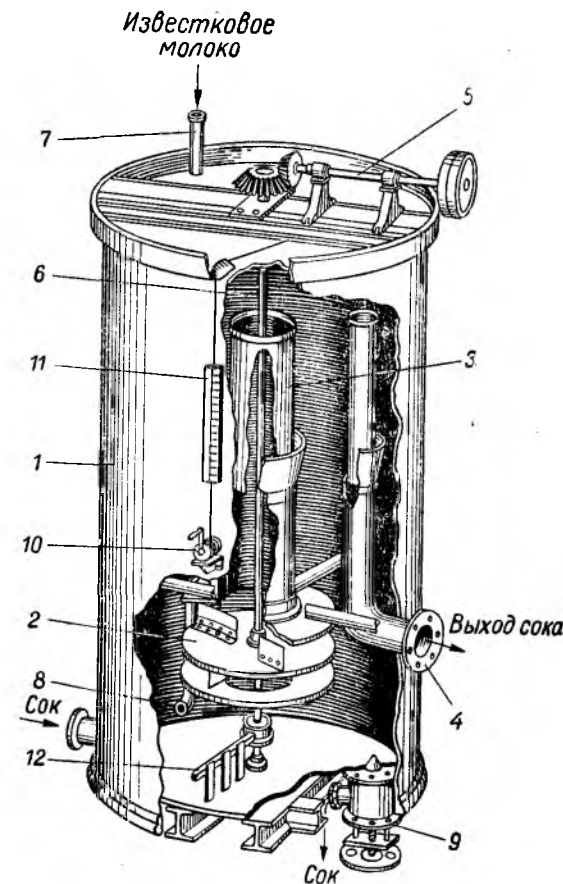


Рис. 43. Дефекатор непрерывного действия системы Ногачевского.

1 — корпус; 2 — турбинки; 3 — циркуляционная труба; 4 — сливная труба; 5 — привод; 6 — вертикальный вал; 7 — труба для известкового молока; 8 — труба для поступающего сока; 9 — спускной вентиль; 10 — лебедка; 11 — шкала; 12 — мешалка.

ки, пектиновые вещества, сапонины, аминокислоты, соли фосфорной кислоты и соли ряда органических кислот. Целью очистки

но, что электроплазмолиз позволит возродить в новой форме старинный способ извлечения сахара путем прессования свекловичной мезги. Этот способ был бы более выгодным, так как пришлось бы испарять значительно меньшие количества воды.

является удаление из свекловичного сока этих примесей, которые портят вкус и цвет сахара.

Первой операцией по очистке сока является дефекация, т. е. обработка его гашеной известью в виде известкового молока. Дефекация производится в два приема — путем предварительной дефекации (преддефекации) и основной дефекации.

Преддефекация заключается в том, что нагретый до 80—85° сок накачивается в котлы и туда добавляется известковое молоко

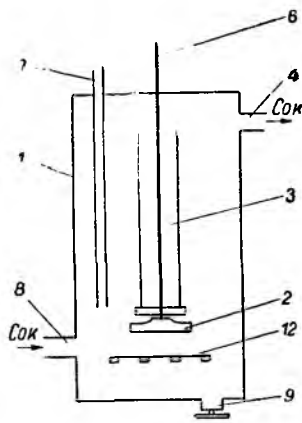


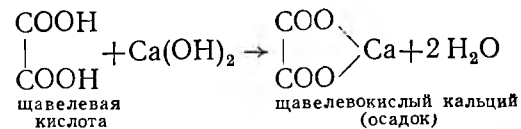
Рис. 44. Схема дефекатора.

из расчета 0,2—0,3% CaO к весу свеклы. Смесь перемешивается в течение 3—5 минут. Из котла предварительной дефекации сок передается в котел основной дефекации, где к нему добавляют известковое молоко в количествах 1,8—2,2% CaO к весу свеклы.

Котел для основной дефекации (дефекатор) системы Ногачевского, принятый в качестве типового (рис. 43 и 44), представляет собой цилиндр, снабженный трубами для подачи сока и известкового молока, и турбинкой для размешивания. Сок подается по трубе 8, а известковое молоко по трубе 9. Смесь затягивается турбинкой (2), поднимается вверх и увлекается в центральную трубу (3). Дефекованный сок выходит по трубе 4.

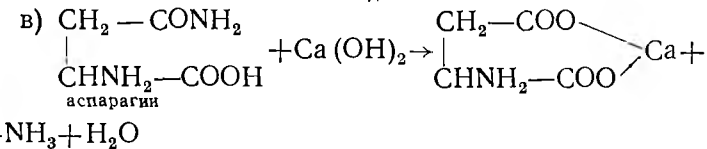
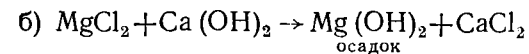
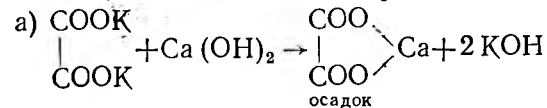
Во время дефекации происходят разнообразные химические и физико-химические процессы, сущность которых заключается в переведении подлежащих удалению примесей в нерастворимое состояние. Эти процессы следующие:

1. Нейтрализация органических кислот, содержащихся в свекловичном соке. Многие из образующихся при этом солей выпадают в осадок. Полностью выпадает, например, щавелевокислый кальций:



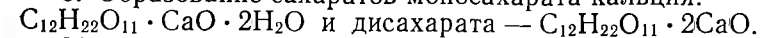
Осаждаются также лимонная, винная, фосфорная и некоторые другие кислоты. Но многие кислоты, а также аминокислоты образуют с известью растворимые соли.

2. Реакции двойного обмена и разложения содержащихся в соке солей, аминокислот и их производных, например:



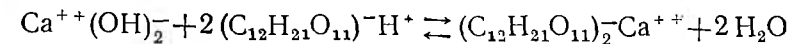
Аминокислоты реагируют с гидратом окиси кальция, образуя растворимые, трудно удаляемые соли.

3. Образование сахаратов моносахарата кальция:



Моносахарат и дисахарат легко растворимы в воде. При кипячении их растворов выпадает осадок трудно растворимого в воде трисахарата кальция $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Некоторые исследователи считают, что сахараты образуются по типу солей:



Реакция является обратимой. При повышении температуры сахарат гидролизует, а при понижении температуры реакция идет в сторону образования сахаратов.

4. Коагуляция коллоидов, содержащихся в свекловичном соке.

При нагревании сока, особенно под действием ионов Ca^{++} , содержащиеся в соке белковые вещества коагулируют и выпадают в осадок.

Коагуляция, как известно, происходит потому, что положительно заряженные ионы кальция нейтрализуют отрицательные заряды мицелл белковых коллоидов. Частицы белка, ставшие по этой причине электронеутральными, легче соединяются между собой в большие агрегаты (коагулируют).

Во время предварительной дефекации прибавлением извести, содержащейся в соке первой сатурации, достигают значения $\text{pH}=11$, что соответствует условиям оптимальной коагуляции коллоидов. Но этого количества извести еще недостаточно. Избыток извести, как мы увидим позднее, необходим для первой сатурации. В то же время прибавление всей извести сразу является нежелательным, так как при этом происходят явления пептизации вследствие образования свободной щелочи. Пептизация, т. е. частичное превращение в гели и в золи осадков, состоящих из несахаристых веществ, вредна именно тем, что образующиеся золи и гели мешают в дальнейшем фильтрации; усиливается окраска сока, а также увеличивается содержание растворимых соединений кальция. Эти обстоятельства и вызывают необходимость прибавлять известь в два приема; сначала при добавлении небольшого количества извести (до $\text{pH}=11$) коллоиды (белки) коагулируют необратимо и при дальнейшем прибавлении извести (при увеличении pH) в раствор уже не переходят.

5. На дефекации имеют место также процессы разложения пектиновых кислот. Продукты их распада — карбоновые кислоты и оксикислоты и их соли — являются вредными примесями, так как способствуют желатинированию сока и затрудняют его фильтрацию, что замедляет кристаллизацию и увеличивает потери сахара (он задерживается в кормовой патоке).

Из котла основной дефекации обработанный известью сок вместе с осадком поступает на сатурацию, т. е. насыщение углекислым газом. Сатурация производится также в два приема.

Первая сатурация производится в особых котлах — сатураторах. В настоящее время наиболее примененные имеют безбарботерные сатураторы непрерывного

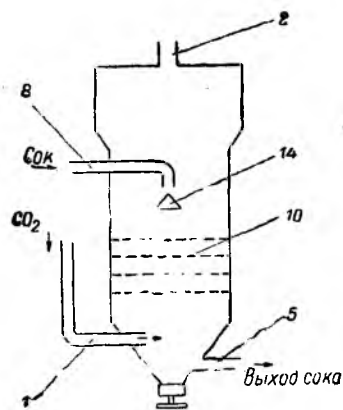


Рис. 45. Схема сатуратора.

действия, которые представляют собой (рис. 45 и 46) цилиндрические котлы высотой 7,5 м и диаметром 2—2,5 м с деревянными решетчатыми перегородками внутри (10), предназначенными для раздробления пузырьков газа, и с отводящей отработанные газы трубой (2). Углекислый газ в смеси с воздухом поступает в котел снизу (1), а сок подается сверху (8) на вращающуюся тарелку (14).

Газ перемешивается с соком при пробулькивании через отверстия решеток, и необходимость в мешалке отпадает. Обработан-

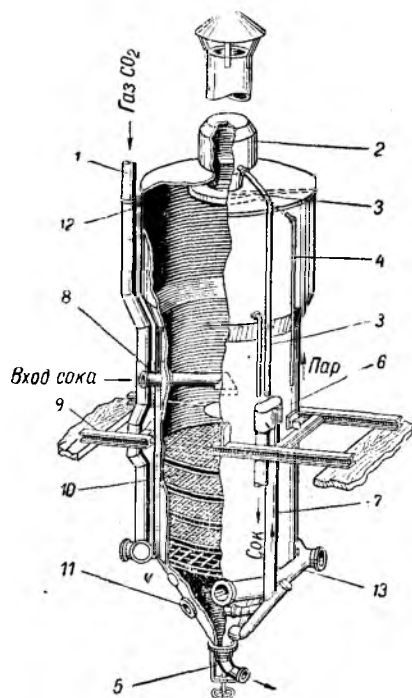


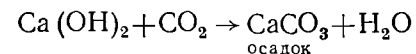
Рис. 4 ботерный сатуратор непрерывного действия.

1 — газовый трубопровод; 2 — расширитель на вытяжной трубе; 3 — контрольные трубы; 4 — паровой трубопровод; 5 — спускной вентиль; 6 — контрольный ящик; 7 — труба для вывода сока; 8 — труба для подвода сока; 9 — опорная рама; 10 — деревянные решетки; 11 — люк; 12 — зонт; 13 — газовый коллектор.

ный сок выходит по трубе, установленной у дна сатуратора, и покидает сатуратор через контрольный ящик (6).

Обработка углекислым газом производится с целью:

1) осаждения извести путем превращения ее в углекислый кальций:

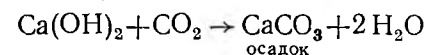


2) удаления из сока главной массы растворенных несугаристых веществ, которое происходит путем адсорбции их на поверхности кристаллов CaCO_3 .

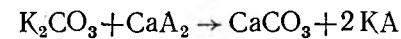
Первая сатурация продолжается 10 минут. Температура сока 80—85°. Щелочность его снижается до 0,06—0,08% CaO ($\text{pH}=11$).

По окончании первой сатурации смесь подогревают до 98—100° и фильтруют для отделения осадка (фильтрпрессной грязи), состоящей из углекислого кальция, кальциевых солей органических кислот, белковых веществ, отчасти пектиновых веществ и солей фосфорной кислоты. Фильтрация производится при помощи фильтрпрессов или вакуум-фильтров.

Отфильтрованный сок подается насосом на вторую сатурацию для дальнейшей обработки углекислым газом до достижения щелочности в 0,015—0,025% CaO . Основной задачей здесь является дальнейшее удаление извести в виде углекислого кальция. Здесь происходят следующие реакции:



$2\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (о происхождении KOH см. стр. 130, реакция 2).



кальциевая соль органической кислоты (А—анион кислоты)

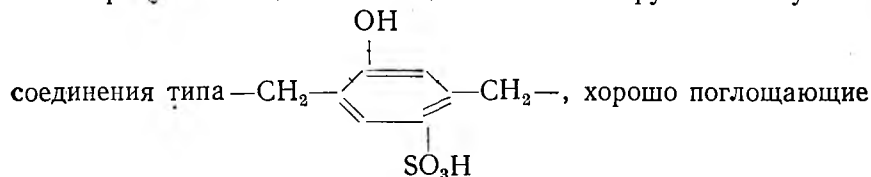
Избыток K_2CO_3 по закону действия масс способствует более полному осаждению CaCO_3 . Для предотвращения образования бикарбонатов (кислых солей) раствор нагревается до 100°. Для усиления адсорбции несугаров во время второй сатурации в отфильтрованный сок первой сатурации иногда добавляют небольшое количество извести. Мутный сок после второй сатурации снова фильтруется на фильтрпрессах, и полученный фильтрат еще раз фильтруется на механических (мешочных) фильтрах.

Мощным средством очистки сока, которое начинает использоваться в промышленности, является применение так называемых ионообменников — катионитов или анионитов.

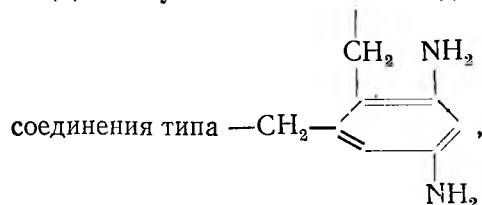
Катионитами называются вещества, способные поглощать из раствора катионы, замещающая их ионами водорода. Анионитами называются вещества, способные поглощать анионы, замещающая их гидроксильными ионами.

Подлежащие удалению несахара диссоциированы и находятся в соке в виде анионов и катионов. С помощью ионообменников можно почти полностью извлечь их из раствора и таким образом получить сок весьма высокой чистоты.

Ионообменники готовятся из синтетических смол — продуктов конденсации фенолов с альдегидами. Для получения катионита в такие продукты конденсации вводят кислотные группы и получают



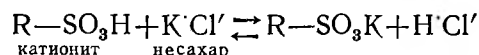
Для получения анионитов вводят основные группы и получают



хорошо поглощающие анионы.

Если пропустить сок через слой катионита, типа $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, то катионы, входящие в состав несахаров сока, обмениваются на ионы водорода катионита.

Схему реакции можно изобразить следующим образом:



Таким образом катион связался катионитом, а анион перешел в кислоту. Для поглощения кислоты сок пропускают через анионообменники, с участием которых происходит реакция по следующей схеме:



Очищаемые соки пропускают через колонки, заполненные ионообменниками, а затем еще через активированный уголь. После такой обработки сок становится совершенно бесцветным и содержит 98—99% сахаров к весу растворенных веществ. Выход сахара увеличивается на 10% к весу содержавшегося в свекле.

Концентрирование сока (выпаривание воды)

Очищенный сок содержит от 13,5 до 16,0% сахара с примесью уже незначительного количества несахаров. Дальнейшей задачей является выделение из него сахара в кристаллическом виде. Для

этого сок прежде всего концентрируют путем выпаривания из него воды до получения сиропа, а затем при дальнейшем сгущении сиропа в особых аппаратах, после дополнительной его очистки, получают густую массу, содержащую кристаллы — утфель; из этой массы в дальнейшем выделяют кристаллы чистого сахара.

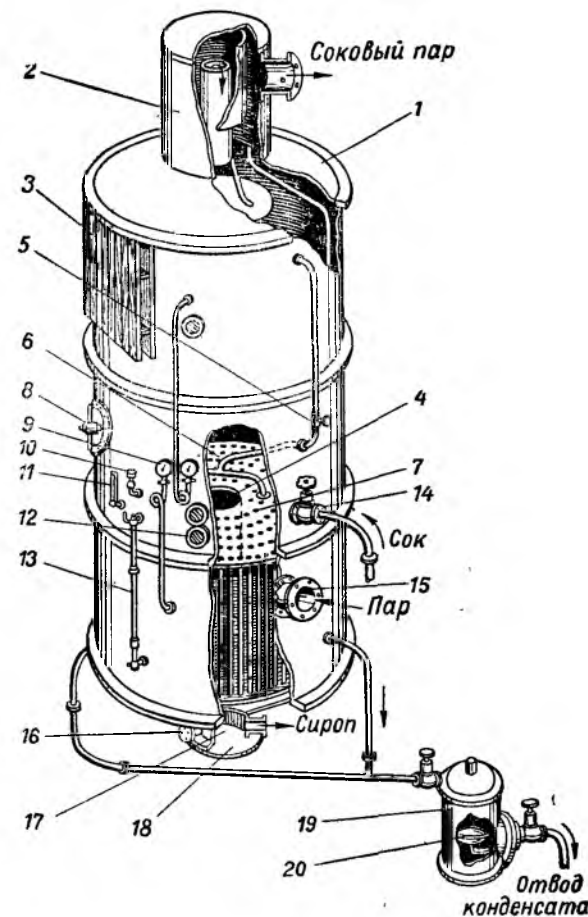


Рис. 47. Выпарной аппарат Роберта.

- 1 — корпус; 2 — ловушки; 3 — теплоизоляция; 4 — циркуляционная труба; 5 — аммиачная оттяжка; 6 — паровая камера; 7 — трубка; 8 — люк; 9 — манометр; 10 — масленка; 11 — термометр; 12 — смотровое стекло; 13 — сокоуказательное стекло; 14 — вход сока; 15 — вход пара; 16 — спускная коммуникация; 17 — выход сока; 18 — нижний люк; 19 — водоотводчик; 20 — поплавок.

Выпаривание воды производят путем нагревания сока в выпарных аппаратах (рис. 47). В настоящее время для этой цели применяются выпарные аппараты, представляющие собой желез-

ные котлы, в нижней части которых вертикально установлены трубки, открытыми концами развальцованные в отверстиях верхнего и нижнего днищ. Внутри этих трубок циркулирует кипящий сок, а между трубками находится греющий пар. Выпарная установка состоит из батареи таких выпарных аппаратов, работающих последовательно. Соковые пары, которые отводятся из предыдущего аппарата, идут на обогрев следующего аппарата. А сок непрерывно перетекает из аппарата в аппарат, постепенно сгущаясь. Чтобы такой процесс был возможен, необходимо, чтобы температура кипения сока в последующих аппаратах была ниже, чем в предыдущих. Если в одну цепь соединено четыре аппарата, то в первом аппарате сок кипит при 116—118°, а в четвертом около 60° при вакууме 600 мм рт. ст. В каждом последующем аппарате сок кипит при более низкой температуре, чем в предыдущем, за счет снижения давления. Работа по этому принципу является весьма экономичной: в 4-корпусном аппарате с помощью 1 кг пара выпаривается 3,8 кг воды.

Отделение завода, где сосредоточены выпарные аппараты, называется выпарной станцией. На выпарной станции сок, передвигаясь последовательно из аппарата в аппарат, концентрируется до содержания 65% сухих веществ (в основном, конечно, сахара). Из последнего аппарата сироп откачивается на сульфитацию.

При выпаривании происходят химические процессы с веществами, содержащимися в очищенном соке; при разложении аминокислот выделяется углекислый газ и аммиак; образующиеся при этом органические кислоты снижают общую щелочность, выпадают в осадок некоторые соли, сахар незначительно карамелизуется (пригорает), усиливается окраска сока. Поэтому полученный сироп (обычно с добавленным к нему раствором желтого сахара — клеровкой) обрабатывают сернистым газом с целью снижения цветности и фильтруют на механических фильтрах.

Обесцвечивание сока объясняется восстанавливающим действием сернистой кислоты, образующейся при взаимодействии сернистого газа с водой.

Уваривание сиропа и кристаллизация сахара

Очищенная смесь сиропа и клеровки поступает на продуктовую станцию, т. е. на уваривание и кристаллизацию с целью получения готового продукта — сахарного песка.

Уваривание производится в вакуум-аппаратах различного устройства. Типовым аппаратом в настоящее время является вертикальный вакуум-аппарат (рис. 48 и 49).

Аппарат менее чем на $\frac{3}{4}$ объема заливается сиропом. Нагревание его производится при помощи вертикальных труб, расположенных в нижней части аппарата и объединенных в две кольцеобразные секции, вставленные одна в другую (паровая камера). В середине центральной камеры установлена широкая циркуля-

ционная труба. Внутри труб циркулирует увариваемый сироп, а между трубами — греющий пар. Во время работы аппарата увариваемая масса циркулирует, двигаясь по кипящим трубкам вверх и опускаясь вниз по циркуляционной трубе и кольцевому промежутку между стенками аппарата и паровой камерой.

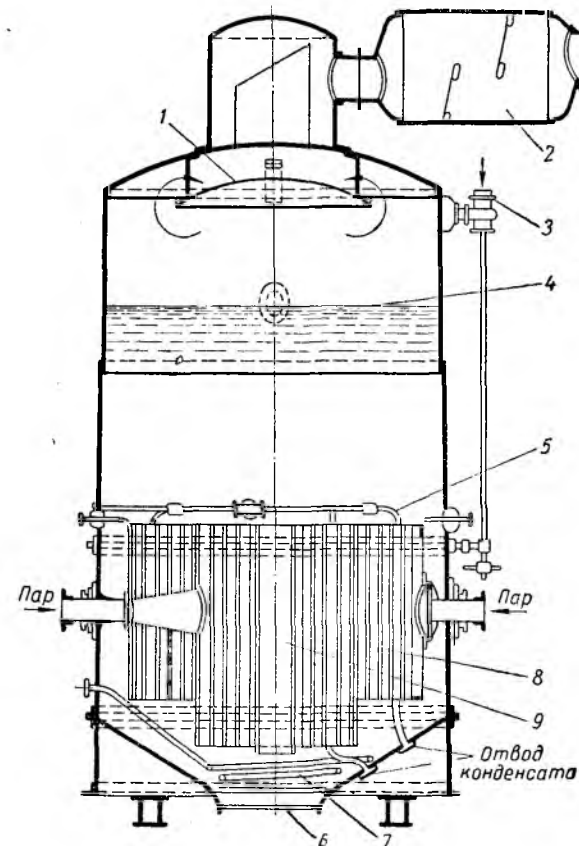


Рис. 48. Вакуум-аппарат с подвесной камерой.
1 — щит; 2 — ловушка; 3 — воздушный вентиль; 4 — максимальный уровень утфеля; 5 — аммиачная оттяжка; 6 — шибер; 7 — змеевик; 8 — нагревательные трубы; 9 — циркуляционная труба.

Уваривание производится под разрежением 640—700 мм рт. ст., которому соответствует температура кипения сиропа 75—78°. Продолжительность уваривания 2,5—3 часа. В результате уваривания сиропа получается так называемый утфель — смесь кристаллов сахара с межкристалльной жидкостью.

Уваривание сиропа в вакуум-аппарате является периодическим процессом и состоит из нескольких стадий. Вначале сироп сгу-

щается до получения пересыщенного раствора. Затем в вакуум-аппарат дается через пробный кран 100 г сахарной пудры (в 1 г сахарной пудры содержится около 15 млн. кристалликов). При этом в сиропе в течение 2—5 минут, кроме заданных с пудрой кристаллов, образуется много новых центров кристаллизации. Нарастивание кристалла ведется при уменьшенной степени пересыщенности, что достигается прибавлением в аппарат новых порций сиропа. При этом новые кристаллы не образуются, а образовавшиеся кристаллы растут более равномерно и до более или менее одинаковых размеров. Нарастивание кристалла ведут, пока вакуум-аппарат не заполнится. Последней стадией варки является гущение («отварка», «стягивание»)

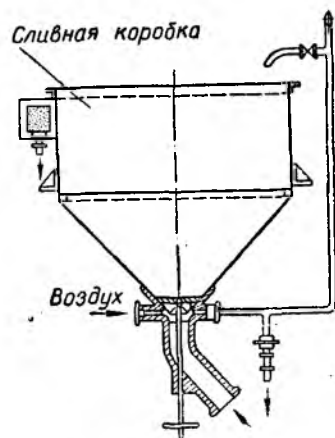


Рис. 49. Замочный чан.

путем выпаривания воды содержание сухих веществ в утфеле доводят до 92—92,5%. Такой продукт, содержащий примерно 84% сахара и 7% несхаристых веществ, называется утфелем первой кристаллизации (см. схему производства на стр. 124). Его направляют на центрифугу для отделения межкристаллического (маточного) раствора. Этот процесс называется фуговкой. Маточный раствор, процеживаясь сквозь сито центрифуги, стекает в виде оттека называемого зеленой патокой. Сахар в виде кристаллов остается в центрифуге. Чтобы получить белый сахарный песок, оставшийся в центрифуге сахар с прилипшим к его кристаллам оттеком, не прекращая работы центрифуги, промывают водой и пропаривают паром (пробеливают). При этом прилипший к кристаллам оттек смывается и растворяется часть сахара. Из центрифуги снова вытекает оттек, который называется белой патокой. Ее направляют в вакуум-аппарат первой кристаллизации на последние подкачки (вместо сиропа), а промытый сахар передается элеватором в сушильный барабан, где высушивается до содержания остаточной влаги 0,15%.

Высушенный сахарный песок сортируется по размерам кристаллов и после этого упаковывается в мешки и направляется потребителю.

Сахарный песок первого сорта должен содержать на сухое вещество не менее 99,75% сахарозы и не более 0,15% воды, 0,03% минеральных веществ и 0,05% редуцирующих веществ (глюкозы, фруктозы и т. п.) и должен иметь незначительную цветность.

Зеленая патока, получившаяся при фуговке первого утфеля, поступает на повторное уваривание и кристаллизацию в особых

вакуум-аппаратах. Получаемый при этом продукт называется утфелем второй кристаллизации, который после 20-часовой кристаллизации в мешалках-кристаллизаторах при охлаждении подвергается фуговке на центрифугах; при этом получается желтый сахар и маточный раствор—кормовая патока. Желтый сахар растворяется соком второй сатурации, и получившийся раствор (клеровка) направляется вместе с сиропом с выпарки на сульфитацию.

Выход сахара из свеклы, содержавшей около 18% сахара, составляет 13—15% к весу свеклы.

Сахарная промышленность, кроме сахарного песка, изготавливает также рафинад (кусковой сахар). Кусковой сахар называется рафинадом потому, что он получается из сахарного песка дополнительной его очисткой (рафинированием) путем многократной (обычно пятикратной) перекристаллизации и обесцвечивания насыщенных водных растворов сахарного песка активированным углем.

Получение сахара-рафинада или является самостоятельным производством и осуществляется на особых рафинадных заводах, или производится на свеклосахарных заводах путем углубленной очистки сиропа. В последнем случае заводы называются свеклорафинадными. В случае получения рафинада на особых заводах сахарный песок превращается в кусковой рафинад двумя путями: 1) отливкой в формы очищенного сиропа, полученного растворением песка и повторным увариванием до утфеля, и 2) прессованием полученного из утфеля влажного сахара-песка.

Осиовная задача при получении рафинада заключается в том, чтобы подвергнуть повторной очистке сахар-песок и превратить его в сплошную, достаточно прочную массу.

Эта задача осуществляется следующим образом. Сахар-песок растворяют в воде и полученный сироп фильтруют через густую ткань или гравий, обрабатывают костным или древесным активированным углем и перекристаллизовывают при уваривании утфеля в вакуум-аппаратах. Уваренный рафинадный утфель, содержащий 92,5—93% сухих веществ, разливают в формы. Утфель в формах охлаждается и застывает в мелкопористую массу. Застывший утфель пробеливается путем заливания клерсом, т. е. насыщенным раствором чистого рафинада. При заливке межкристаллическая патока вытесняется клерсом, который заполняет промежутки между кристаллами сахара и закристаллизовывается. Полученный таким образом сырой рафинад высушивается в камерных сушилках под вакуумом до содержания в нем влаги в 0,15%.

После охлаждения сухой сахар-рафинад вынимается из форм и поступает в разделочное отделение, где его распиливают на куски установленного размера. Таким путем получают так называемый литой рафинад.

Прессованный рафинад получается прессованием в особых прессах рафинадной каши (очищенный влажный сахарный пе-

сок). При этом получают бруски сахара, которые высушивают в вакуумных камерах или в тоннельных сушилках током горячего воздуха, охлаждаются и раскалываются на автоматических станках на кусочки требуемого размера.

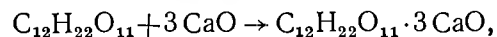
Метод получения рафинада путем прессования очень удобен, так как допускает высокую степень механизации; он весьма производительен и более гигиеничен. Потери сахара при обработке здесь небольшие, и выходы рафинада высокие.

Прессованный рафинад ничем не отличается по своему химическому составу от литого сахара-рафинада и весьма мало отличается от него по своим физико-механическим свойствам¹.

Использование отходов

Кормовая патока (меласса) является ценным отходом производства: она содержит 82% сухих веществ, из которых 48—50% представляют собой сахар и 32—34% несахара. Ее используют в качестве сырья на спиртовых или дрожжевых заводах для получения спирта или дрожжей. Из мелассы при особых условиях брожения можно наряду со спиртом получить также и глицерин.

В настоящее время на наших заводах кормовая патока используется для извлечения из нее сахара. Для этой цели кормовая патока разбавляется водой и полученный раствор обрабатывается известью. Образуется осадок — трикальций сахарата:



который отфильтровывается, промывается и растворяется в диффузионном соке.

Полученный раствор для извлечения из него сахара направляют на дефекацию свеклосахарного завода и обрабатывают дальше, как обычно.

Такая обработка кормовой патоки дает дополнительно значительные количества сахара.

Кроме кормовой патоки или мелассы, отходами свеклосахарного производства являются жом, диффузионная вода и фильтрпрессная грязь. Жом содержит около 6% сухих веществ и 94% воды. Он смешивается с водой, откачивается по трубам на водо-

¹ В настоящее время проводится работа по организации на Украине производств по выработке пищевой фруктозы. В качестве сырья намечено использовать земляную грушу (топинамбур) и ее гибрид с подсолнечником — топинамбур. В клубнях земляной груши содержатся полисахариды фруктозаны (инулин и др.), при гидролизе которых получается фруктоза. Процесс производства фруктозы сходен с процессом получения сахарозы из свеклы.

Фруктоза является ценным пищевым сырьем. Она обладает значительно более резко выраженным сладким вкусом, чем сахароза; прибавление ее в варенье и в конфеты предупреждает их засахаривание, а добавка ее в помады, пирожное и хлебные изделия предохраняет их от засыхания и черствения. Фруктоза придает приятный вкус ликерам.

отделители (решетки) и после отделения воды сваливается в жомовую яму (яма в земле, выложенная камнем и снабженная специальными канавами для отвода воды).

Жом представляет собой ценный корм для скота. Его можно скармливать скоту в свежем виде или после закисания, которое происходит при хранении в ямах (кислый жом). На некоторых заводах жом сушат в специальных сушилках, получая высококонцентрированный, транспортабельный и удобный для хранения корм. Влажность сушеного жома 10—12%. Количество абсолютно сухого жома составляет около 5% к весу свеклы. Около 50% сухого вещества жома составляют пектиновые вещества, что позволяет использовать жом также для получения пектинового клея.

Диффузионная вода, выгружаемая вместе с жомом из диффузоров, содержит около 0,1% сахара и не используется.

Фильтрпрессная грязь содержит соли фосфорной кислоты, имеет щелочную реакцию и применяется в качестве удобрения на кислых торфянистых почвах.

Из фильтрпрессной грязи можно также получить известь (регенерация фильтрпрессной грязи) путем обжига ее брикетов в особых кольцевых известково-обжигательных печах и снова применить для дефекации диффузионного сока.

Регенерацию фильтрпрессной грязи применяют при недостатке известняка, из которого на сахарных заводах обычно получают известь и двуокись углерода при обжиге его в шахтных известково-обжигательных печах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Сипягин и др. Технология крахмало-паточного производства, Пищепромиздат, 1950.
2. А. И. Востоков и И. П. Лепешки, Производство сахара из свеклы, Пищепромиздат, 1955.
3. И. М. Литвак, Технология свеклосахарного производства, Гостехиздат УССР, Киев, 1956.
4. Е. Борисов и И. Пятнова, О самом обыкновенном, изд. «Молодая гвардия», 1955.
5. П. М. Силин, Вопросы технологии сахаристых веществ, Пищепромиздат, 1950.

ПРОИЗВОДСТВА, ОСНОВАННЫЕ НА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРОЦЕССАХ

БРОЖЕНИЯ И ИХ РОЛЬ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Среди химических процессов, протекающих в природе, встречается большое количество таких, в которых принимают участие микроорганизмы. При помощи микроорганизмов происходит ассимиляция атмосферного азота клубеньковыми и почвенными бактериями, разрушение белковых веществ (гниение), разложение клетчатки отмирающих растений, окисление сероводорода и других сернистых соединений (серобактериями), окисление закисных соединений железа (железобактериями), окисление органических веществ в сточных водах, приводящее к их очистке, и т. д.

Среди этих биохимических процессов выдающаяся роль принадлежит брожениям.

Брожением называется процесс глубокого распада органических веществ, преимущественно углеводов, протекающий под влиянием микроорганизмов, т. е. при каталитическом действии особых белковых веществ, синтезируемых микроорганизмами и называемых ферментами.

Термин «брожение» применяют обычно к анаэробным процессам, т. е. к таким, которые совершаются без доступа кислорода из внешней среды. Аэробные процессы распада органических соединений в организмах, т. е. процессы распада, идущие с участием кислорода, относят к группе дыхательных процессов.

Процесс брожения и процесс дыхания служат одной и той же цели — дать организму энергию, необходимую для его жизнедеятельности. Брожение и дыхание находятся в самой тесной и глубокой связи. По своему химизму оба они включают в себя окислительно-восстановительные реакции, но при брожении, в отличие от дыхательных процессов, распад органического вещества не доходит до конечных продуктов окисления — углекислоты и воды, а останавливается на стадии образования более сложных соединений, еще богатых энергией. Энергетически процесс брожения менее выгоден, чем процесс дыхания.

Вопросы практического использования микробиологических процессов стали предметом особой отрасли науки — технической микробиологии.

На практике чаще всего используются ферменты, выделяемые одноклеточными организмами — бактериями или грибами. Ввиду разнообразия этих форм организмов и микробиологические процессы отличаются крайним разнообразием и находят весьма широкое применение в промышленности и в практической жизни: получение спирта; изготовление различных молочных продуктов: простокваши, кефира, ацидофилинового молока, сыра и т. п.; квашение капусты; получение уксусной, лимонной и молочной кислот, ацетона, бутилового спирта. Эти процессы имеют место при изготовлении волокон льна и конопли. Они играют большую роль в сельскохозяйственной практике: силосование растительных материалов, приготовление некоторых специальных кормов для животных (например, ацидофильных), обогащение кормов и удобрений азотистыми соединениями.

Многие из ферментативных процессов, например, образование спирта из сахара и уксуса из спирта, скисание молока, были известны задолго до возникновения химии как науки. Однако понадобилось весьма длительное время, чтобы выяснить природу этих явлений. Таинственные процессы превращений одних веществ в другие без участия каких-либо видимых воздействий создали почву для различных предположений. Считалось, например, что виноградный сок в силу присущих ему свойств самопроизвольно очищается с образованием истинного «духа вина» (спирта) и с выделением экскрементов в виде осадка (дрожжей). Дальнейшие наблюдения показали, что этот осадок обладает свойством вызывать энергичное брожение сладких растворов. Бельгийский ученый Ван Гельмонт (1648) назвал этот осадок ферментом. Голландский ученый Антоний Левенгук в 1680 году показал, что осадок состоит из мелких телец, и описал различные породы дрожжей. Появилась виталистическая теория брожения, утверждавшая, что химические превращения в данном случае непосредственно связаны с жизнедеятельностью организмов и обуславливаются участием особой жизненной силы. Лавуазье (1789) на основании количественных исследований отвергает эту теорию. Он рассматривает процесс превращения сахара в спирт, как химическую реакцию с участием дрожжей в качестве реагента. Изучение вопроса приблизилось к правильной точке зрения, когда стали считать, что в процессе брожения играют роль не сами дрожжи, а особые вещества, ими выделяемые. Однако исследования Пастера (1857), показавшего на многочисленных примерах, что брожение связано с жизнедеятельностью организмов, привели к победе виталистических взглядов и к их господству еще в течение двух десятилетий.

Первые факты, наносящие решительный удар виталистической теории брожения, были установлены русским врачом М. М. Массенной, которая в 1871—1872 годах опубликовала результаты своих опытов. Путем растирания дрожжей с горным хрусталем и фильтрования массы она получила сок, в котором не было

живых дрожжевых клеток, но который вызывал сбраживание сахаров в спирт и углекислоту. Спустя 25 лет (в 1897) эти опыты были повторены немецким ученым Э. Бухнером с теми же результатами. Позднее профессор А. Н. Лебедев (1911) разработал простые и надежные методы выделения ферментов в чистом виде и провел много опытов по бесклеточному брожению.

Работы Манассеиной, Бухнера и Лебедева положили конец виталистической теории брожения.

Таким образом, стала ясной роль ферментов как катализаторов, выделяемых живыми организмами. Наряду с термином «фермент» (от латинского *fermentatio* — так обозначали процессы, идущие с выделением газов), предложенным Пастером, появился не более удачный термин «энзим» (греч. «в дрожжах»). Оба эти термина сейчас являются равнозначными.

В настоящее время прочно установилось мнение, что ферменты являются биологическими катализаторами, действие которых подчиняется общим законам для каталитических процессов. Необходимо, однако, считаться с некоторыми особенностями каталитического действия этих веществ, являющихся в отличие от других катализаторов сложными белковыми частицами (обычно связанными еще с другими веществами небелкового характера).

Главнейшие особенности действия ферментов, отличающие их от неорганических катализаторов, заключаются в следующем.

1. Действие их весьма специфично: каждый фермент катализирует одну какую-нибудь реакцию и применительно к очень узкому кругу веществ. Так, например, гидролиз одинаковых по составу и близких по строению дисахаридов сахарозы и мальтозы в моносахариды происходит с помощью различных ферментов (соответственно сахаразы и мальтазы). По выражению немецкого ученого Э. Фишера, фермент должен подходить к веществу, как ключ к замку. Одноклеточные микроорганизмы, способные синтезировать небольшое количество энзимов, могут катализировать лишь небольшое число реакций, поэтому для каждой реакции нужен особый вид микроорганизмов (бактерий). Более сложные организмы — типа грибов, плесеней — могут выделять несколько ферментов, и при их участии идет несколько процессов. В высших организмах ферменты могут синтезироваться в любых частях организма. Академик Бах считает, что в одной клетке может содержаться до 1000 различных ферментов, из которых каждый выполняет свою специфическую функцию, т. е. катализирует одну какую-нибудь реакцию.

2. Ферменты действуют весьма эффективно при сравнительно низких температурах (20—40°). В организмах с чрезвычайной легкостью осуществляются такие реакции, которые вне организма идут с трудом. Так, например, чтобы превратить сахар в воду и углекислый газ, надо подвергнуть его действию высокой температуры в присутствии кислорода, т. е. сжечь; чтобы разложить

белки на аминокислоты или жиры на глицерин и кислоты, надо нагревать с водой эти вещества в присутствии сильных кислот, в то время как в организмах эти реакции осуществляются очень быстро и в более мягких условиях.

3. Достаточно присутствия весьма небольших количеств фермента, чтобы резко увеличить скорость реакции. Так, например, фермент амилаза, осаживающий крахмал, обнаруживает заметную каталитическую активность при разведении 1:1 000 000. Пероксидаза — фермент, катализирующий окисление многоатомных фенолов (пирогалол, гваякол и др.), оказывает заметное действие при разведении 1:5 000 000.

4. Важной особенностью ферментов является их повышенная чувствительность к действию внешних условий (лабильность): температуры, концентрации водородных ионов, действия окислителей и восстановителей, ничтожных примесей других веществ. Это становится понятным, если учесть, что ферменты являются белками. Находясь в коллоидном состоянии, молекулы белков особенно чувствительны к влиянию внешней среды.

Оптимальной температурой для действия ферментов является 40—50°. При более низких и более высоких температурах интенсивность действия ферментов снижается. При температурах, близких к 100°, происходит денатурация белка и полное прекращение деятельности фермента. В сухих растительных и животных материалах ферменты менее чувствительны к действию температуры.

Сильно действующим фактором является активная кислотность среды. Каждый фермент, как правило, проявляет свое действие в довольно узких пределах значения рН. Различные ферменты сильно отличаются друг от друга по оптимальным для них величинам рН.

5. Помимо температуры и рН, большое влияние на активность ферментов оказывает присутствие некоторых веществ. Одни из них являются активаторами, т. е. усиливают действие ферментов, другие являются ингибиторами, т. е. угнетающе действуют на ферменты и при достаточных концентрациях полностью прекращают их действие (синильная кислота и другие яды, соли галогеноводородных кислот и др.).

Характеризуя ферменты как биологические катализаторы, необходимо отметить, что процессы брожения в живых клетках и при использовании ферментов в изолированном состоянии после выделения их из живой клетки качественно отличны друг от друга. Находясь в живом организме, белковые частицы — ферменты связаны с другими белковыми и небелковыми частями протоплазмы; они участвуют в функциях целого организма, что и создает иные условия для проявления их химических свойств.

Биологическое значение процессов брожения, как было сказано, заключается в том, что, являясь процессами экзотермическими,

ми, они доставляют организмам энергию, необходимую для их жизнедеятельности.

Русские ученые — микробиологи и биохимики — внесли большой вклад в изучение теоретических вопросов процессов брожения и в дело внедрения этих процессов в промышленную практику.

Основоположителем научной ферментологии по справедливости может считаться русский академик К. С. Кирхгоф, который впервые описал и правильно понял процесс превращения крахмала в сахар под действием диастаза зерна (1814).

Вопросы ферментации разрабатывали в дальнейшем профессор Харьковского университета А. И. Ходнев (1818—1883), профессор Киевского университета Н. А. Бунге (1842—1914), профессор Московского университета Н. Н. Любавин (1845—1918).

За годы советской власти созданы многочисленные научно-исследовательские институты по изучению биохимических процессов и их использованию в пищевых производствах. Созданы научные основы хранения зерна (академик А. Н. Бах, А. И. Опарин, Б. Л. Исаченко, В. Л. Кретович), разрабатывались вопросы бродильных производств (Н. Н. Иванов, Д. Н. Климовский, С. В. Лебедев), вводились новые технические усовершенствования. На основе изучения процессов брожения с помощью плесневых грибов (В. С. Буткевич, С. П. Костычев, А. Ф. Лебедев, Н. Н. Иванов) организованы производства лимонной кислоты и других продуктов. Созданы промышленные предприятия для производства антибиотиков — пенициллина и стрептомицина.

ПРОИЗВОДСТВО СПИРТА

Исторические сведения

Спиртовое брожение сахаристых веществ было первым микробиологическим процессом, который стал широко использоваться человеком для приготовления пищевых продуктов и напитков.

Со свойствами этилового спирта, прежде всего с его опьяняющим действием, люди познакомились гораздо раньше, чем выделили его в чистом виде. Существуют многочисленные легенды о случаях действия на человека этого «духа вина» (*spiritus vini*). Но имеются также исторические сведения о том, что напитки, содержащие спирт, были известны в самой глубокой древности. Вино и крепкое пиво в Армении умели готовить еще в IV веке до нашей эры. Виноградарством и виноделием в период до нашей эры занимались в Грузии, на юге Украины, по берегам Черного и Азовского морей, по берегам Днепра, Буга и Днестра. Алхимикам Александрии (Египет) в начале нашей эры, по-видимому, были известны перегонные аппараты, и они умели получать алкоголь («жизненную воду» — *aqua vitae*) из перебродивших жидкостей. По более достоверным сведениям этиловый спирт впервые был получен при перегонке вина в XII столетии.

Чистый безводный спирт был получен лишь в 1796 году русским академиком Т. Е. Ловицем путем обработки ректификата жженой известью.

Различные квасы, браги, пиво, меды в больших количествах готовились у нас на Руси с незапамятных времен и в разнообразном ассортименте. Историки считают, что уже в XII веке на Руси существовало винокурение, т. е. получение спирта сбраживанием сахаристых веществ с отгонкой концентрированных растворов спирта. Со времен Петра I винокурение и виноторговля стали использоваться как источник государственного дохода. Заводчики и новаторы в деле развития техники винокурения уважались правителями, как «ревнительные сыны отечества», пекущиеся о пользе государственной. Такой «патриотизм» подкреплялся огромными прибылями, получаемыми владельцами винокуренных заводов, в большинстве случаев крупными помещиками, использовавшими собственное зерно, дрова и дешевую рабочую силу — бедноту из своих и окрестных деревень. Все это способствовало развитию винокуренного производства. Однако до XIX века техника винокурения была весьма примитивной. В начале XIX века появились крупные перегонные установки с использованием водяного пара для обогрева перегонных кубов. Пар затем стал применяться и для технологических целей, например для распаривания зерна. Совершенствовались навыки в обращении с культурами дрожжей.

Основным сырьем вплоть до конца XIX века служило различное зерно — в первую очередь рожь и ячмень. В 1867 году доля картофеля составляла всего 9,1% от общего количества сырья, затраченного на винокурение, а в 1893—1894 годах она достигла уже 76%.

Развитие техники спиртового производства повлекло за собой развитие научных исследований в этой области, способствовавших в свою очередь дальнейшим усовершенствованиям в практике производства спирта. Русские инженеры внесли многочисленные усовершенствования в процесс эксплуатации оборудования, привозимого из-за границы, а также дали много новых изобретений как в области аппаратуры, так и в установлении режимов деятельности дрожжей. Наши ученые много сделали для разработки научных основ технологии производства спирта. Большое значение имела работа Д. И. Менделеева «О соединении спирта с водой» (1865), его работы по физической химии и на экономические темы. Профессор Л. Н. Шишков разработал методы контроля производства и защиты от вредных микроорганизмов. В области контроля производства и изучения химизма брожения большое значение имеют работы А. Г. Дорошевского, М. Г. Кучерова, И. И. Канонникова, А. А. Колли, А. А. Вериги и др.

В советское время научно-исследовательские работы приняли плановый и систематический характер. То обстоятельство, что спирт из предмета деятельности «монополюшки» превратился в

сырье для химической промышленности, которого потребовалось колоссальное количество, вызвало развитие мощных и совершенных производств с использованием новых, синтетических методов получения спирта. Восстановление и дальнейшее развитие спиртовой промышленности производилось на основе расширения и реконструкции старых заводов и организации новых спиртовых предприятий.

Сырьем для получения спирта методом брожения могут служить любые продукты, содержащие крахмал или сахар: зерно злаков, мучнистые плоды и стебли других растений, корнеплоды, картофель, отходы свеклосахарного производства, сульфитные шелока¹ (стр. 52).

Наиболее целесообразным и экономически выгодным является производство спирта из кормовой патоки и из картофеля. На примере производства спирта из картофеля мы познакомимся с промышленными процессами осахаривания крахмала и сбраживания сахаров.

Получение спирта из картофеля

Производство спирта из картофеля включает в себя следующие основные стадии: 1) приготовление солода (солодоращение), 2) разваривание крахмалистого сырья, 3) затириание (осахаривание крахмала картофеля), 4) сбраживание сладких растворов, 5) выделение спирта из сброженных растворов (перегонка бражки), 6) очистка спирта (ректификация).

Приготовление солода

Солодом называют проросшие, сладковатые на вкус зерна злаков: ячменя, пшеницы, ржи, овса или проса.

Задачей солодоращения является накопление ферментов, необходимых в дальнейшем для осахаривания крахмала и для расщепления белковых веществ с целью получения низкомолекулярных азотистых веществ, необходимых в дальнейшем для питания дрожжей.

Для получения солода отсортированное и очищенное от пыли и грязи зерно замачивается водой в специальных замочных чанах. Замочные чаны представляют собой металлические сосуды, у которых верхняя часть цилиндрическая, а нижняя конусообразная (рис. 49). Отверстие внутри конусообразной части закрывается сеткой, в низу конуса находится труба, по которой подводится вода.

Зерно, помещенное в чан, сначала промывается водой, протекающей снизу вверх. Во время промывания зерно перемещается струей воздуха, направляемой также снизу вверх. Промывание производят до тех пор, пока не будет вытекать чистая вода.

¹ Получение спирта сбраживанием гидролизата (продукта гидролиза полисахаридов древесины) является предметом особой отрасли промышленности — гидролизной промышленности.

После этого зерно оставляют на несколько часов под водой; затем воду спускают и оставляют мокрое зерно стоять некоторое время без воды, т. е. при соприкосновении с воздухом. Такая воздушно-водяная замочка с чередующимся наполнением чана водой и ее удалением продолжается до тех пор, пока зерно не достигнет влажности в 42—44%. Продолжительность замачивания зависит от температуры воды и от качества зерна. Ячменное зерно при температуре 10—13° замачивается в течение двух суток, рожь — одни сутки.

Поглощение воды происходит за счет заполнения водой воздушных пространств между тканями зерна и за счет набухания коллоидных веществ (в первую очередь крахмала). Набирая воду, зерно пробуждается к жизни, и в нем начинаются физические и химические процессы, необходимые для осуществления первичных процессов жизнедеятельности — растворение и диффузия различных веществ (в первую очередь ферментов и углеводов). Кроме того, при замачивании зерно промывается и из оболочек частично удаляются горькие и красящие вещества. Зерно увеличивается в объеме и делается мягким. В таком виде оно готово для проведения следующей операции — проращивания.

Задачей технологического оформления этого процесса является обеспечение зерну условий для жизнедеятельности — наличия воды, кислорода и требуемой температуры — при возможно более полном угнетении нежелательных процессов, например развития плесени.

Проращивание зерна производится в солодовнях различного типа. Токовые солодовни — это просторные, невысокие, слабо освещенные помещения (свет задерживает образование амилазы) с гладким цементным полом, на который насыпается грядками намоченное зерно слоем в 25 см толщиной. В помещении поддерживается определенная температура с таким расчетом, чтобы зерно имело в первые семь дней постоянно понижающуюся температуру от 24 до 13°. Проращивание продолжается 10 дней, причем в последние три дня температура солода поддерживается в 13°. Для лучшего доступа воздуха и для того, чтобы избежать повышения температуры вследствие происходящих дыхательных процессов, зерно через каждые 8 часов перелопачивают, т. е. переворачивают массу зерна при помощи механических приспособлений или вручную при помощи лопат. Перед перелопачиванием зерно поливают водой из леек.

Пневматические ящичные солодовни представляют собой цементные ящики с ложным ситовым дном, через которое в массу зерна в ящике периодически пропускается охлажденный и увлажненный (кондиционированный) воздух. Перемешивание зерна производится с помощью механических ворошителей.

Барабанные пневматические солодовни представляют собой вращающиеся металлические барабаны, внутри которых помещается зерно, через слой которого тем или иным способом про-

дувается кондиционированный воздух. Перемешивание зерна достигается вращением барабана.

По истечении срока прорастания у зерен образуются так называемые ростки, т. е. пучок корней, длиной в 1,5—2 раза превышающий длину зерна, и зачаток стебля (зародышевый листок), который обычно не выходит из-под оболочки. Такое проросшее зерно, накопившее амилазу (диастаз) и другие ферменты, а также некоторое количество сахара за счет гидролиза крахмала и поэтому сладковатое на вкус, носит название зеленого солода¹.

Для осахаривания картофельной массы применяется, как правило, смесь из ячменного, овсяного и просяного солодов или ржаного, овсяного и просяного. 100 кг хлебного зерна дают в среднем 140 кг зеленого солода, который в размолотом виде используется на следующей стадии производства для осахаривания крахмала исходного сырья (картофеля).

Осахаривание крахмала

Подготовка исходного сырья (картофеля) к осахариванию заключается в том, что его тщательно отмывают от грязи и разваривают.

Тепловая обработка крахмалистого сырья посредством водяного пара имеет целью разрушить стенки клеток клубня картофеля, перевести крахмальную массу в раствор, чтобы был в наибольшей степени облегчен доступ амилазы солода к крахмалу.

На большинстве отечественных спиртовых заводов тепловая обработка картофеля (а также и другого крахмалистого сырья) производится в три стадии. Первая стадия — запаривание, т. е. нагревание до 60—95° в течение 30—35 минут, осуществляется в предразварниках — стальных цилиндрических сосудах с конусообразной нижней частью. Нагревание картофельной массы производится посредством введения в аппарат водяного пара. При запаривании крахмал набухает. Благодаря деятельности амилотических ферментов образуется некоторое количество сахаров.

Из предразварника картофельная масса непосредственно через короткий патрубок перегружается в основной аппарат — разварник, где происходит следующая стадия — разваривание.

Разварники представляют собой конусообразные сосуды (рис. 50) емкостью в 2,4, или 3,6, или 4,8 м³, вмещающие соответственно 1,65, или 2,5, или 3,3 т картофеля. Стенки сосуда сделаны из листовой стали и рассчитаны на давление 5 ат. К нижней узкой части сосуда привинчивается выдувная камера, т. е. железная коробка с трубами для выпуска пара, разваренной массы и накопившейся в разварнике воды.

Закрыв после окончания загрузки загрузочный люк, вытесняют из разварника воздух продуванием пара снизу вверх, за-

¹ Зеленого не в смысле цвета, а в смысле его свежести, незрелости.

крывают верхний клапан и начинают подавать снизу горячий пар из парового котла. За 10—15 минут поднимают давление до

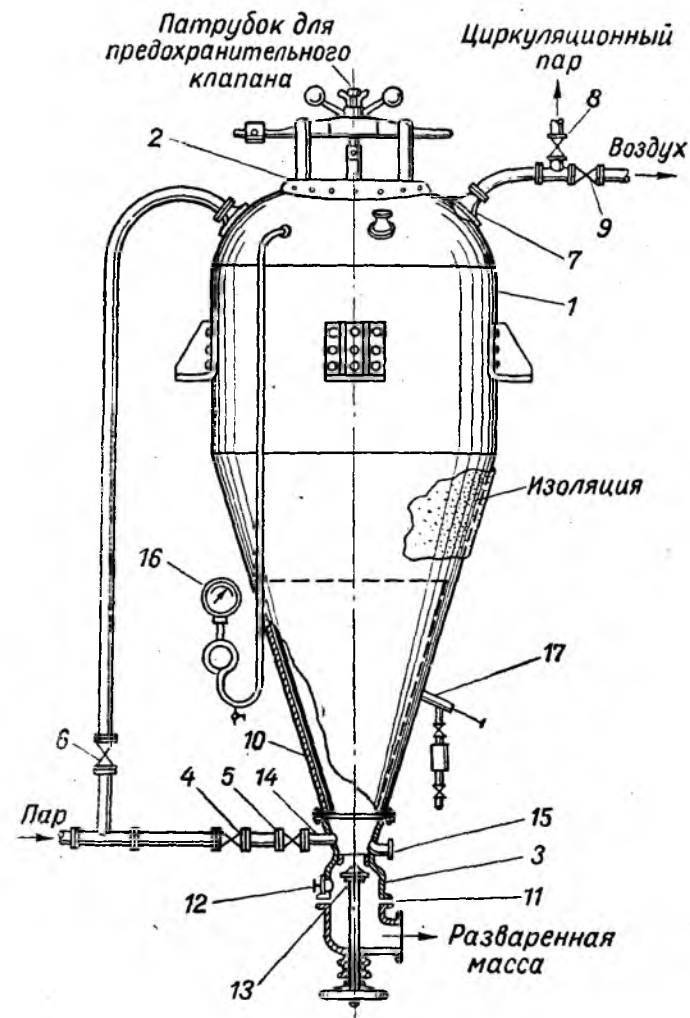


Рис. 50. Разварник.

1 — корпус; 2 — загрузочный люк; 3 — выдувная коробка; 7 — патрубок для отвода воздуха и паров; 10 — предохранительная гильза; 11 — решетка для измельчения сырья и задержания посторонних примесей; 12 — люк выдувной коробки; 13 — конический клапан; 14 — патрубок для ввода пара; 15 — патрубок для отвода конденсата; 16 — манометр; 17 — пробоотборник; 4, 5, 6, 8, 9 — клапаны.

2—2,5 ат и температуру до 120—135°, а затем быстро поднимают давление до 3,5—4 ат и температуру до 145—155° и поддерживают эти условия в течение 20—30 минут.

При разваривании происходит частичное растворение крахмала, пентозанов и пектиновых веществ, содержащихся в картофеле, а вновь образовавшиеся сахара (глюкоза, фруктоза и сахароза) претерпевают различные химические превращения — изомеризации, дегидратации, в результате чего образуются оксиметилфурфурол и другие вещества, присутствие которых нежелательно. При взаимодействии фурфурола и оксиметилфурфуrolа с аминокислотами образуются так называемые меланоидины — темноокрашенные вещества, придающие сваренной массе светло-коричневый или темно-коричневый цвет.

По окончании разваривания массу из разварника давлением пара переводят (выдувают) в выдерживатель. Находящаяся под давлением в разварнике масса при открывании клапана с силой устремляется через узкую щель; встречая на своем пути решетку, расположенную в выдувной коробке ниже отверстия клапана, картофельная масса размельчается и освобождается от посторонних примесей. Проникшая ранее под давлением внутрь клеток вода вследствие снижения давления при выдувании быстро превращается в пар, взрывая изнутри оболочку клетки. Подвергнувшийся частичной клейстеризации крахмал вытекает из клеток, и картофельная масса превращается в однородную жидковатую кашу.

Кашеобразная смесь из крахмала и вновь образовавшихся веществ выдувается из заварника в выдерживатели — цилиндрические сосуды с конусообразным днищем, спускным устройством и соответствующими клапанами, вентилями и трубопроводами. Здесь она доваривается при давлении 0,2—0,5 ат и температуре 105—107° в течение 40—50 минут. Кроме того, выдерживатель выполняет роль запасного резервуара для накопления разваренной массы, роль смесителя разных партий сырья и роль сепаратора, т. е. приспособления для отделения пара от разваренной массы.

Полужидкая масса из выдерживателя направляется на затирание.

Затиранием¹ называют процесс смешения крахмалистой массы с солодом, т. е. приготовление так называемого затора. В более широком смысле под затиранием понимают весь процесс обработки крахмалистой массы: собственно затирание, осахаривание и дальнейшую обработку сладкого затора, т. е. все операции до задания дрожжей.

Эти операции осуществляются в варочно-заторном отделении, главной целью работы которого является превращение крахмала в мальтозу под влиянием фермента амилазы, накопленного в солоде.

В спиртовой промышленности СССР принята полунепрерывная схема работы варочно-заторного отделения, по которой оса-

харивание производится в две ступени. Разваренная масса подается в осахариватель I ступени (рис. 51), представляющий собой цилиндрический чан со сферическим дном, снабженный мешалкой (3) и трубчатым змеевиком — холодильником. Сюда же подается первая порция солода в виде молока (т. е. в виде взвеси тонко измельченного солода в воде). Осахаривание происходит при температуре 60—61° в течение 15—20 минут.

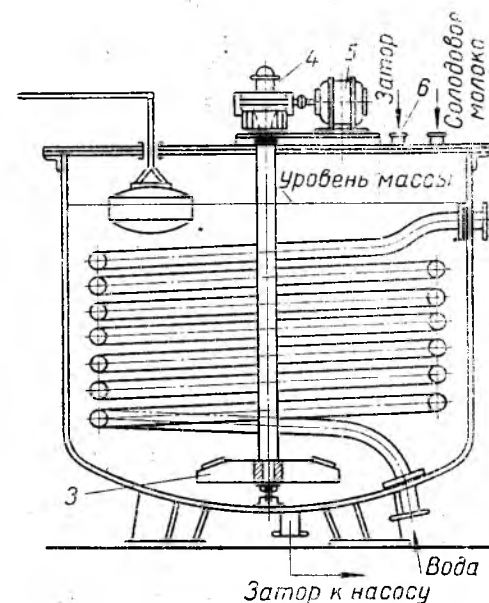
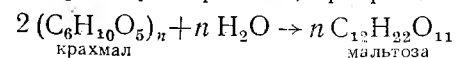


Рис. 51. Осахариватель I ступени

Из осахаривателя I ступени затор подается в осахариватель II ступени, представляющий собой трубчатый змеевик. Сюда же подается вторая порция солодового молока (70—90% всего количества). Затор циркулирует по трубам при температуре 56—58°. Продолжительность осахаривания в этом аппарате около двух минут.

Под действием солода крахмальный клейстер разжижается. Амилаза солода гидролизует крахмал, превращая его в мальтозу.



Однако такое превращение является неполным: только 75—80% крахмала превращается в мальтозу, остальные 25—20% крахмала гидролизуются лишь до декстринов, которые осахариваются в бродильных чанах. Для того чтобы осахаривание могло там произойти, необходимо, чтобы осахаренный раствор, подаваемый на брожение, еще содержал достаточно активный фермент — амилазу.

¹ Термин «затирание» остался от старого способа растирания муки с водой вручную деревянными гребками, применявшегося в винокурении.

Процесс осахаривания в целом является полунепрерывным, так как разваривание производится периодически, а затирание непрерывно. На рисунке 52 представлена общая схема этого процесса.

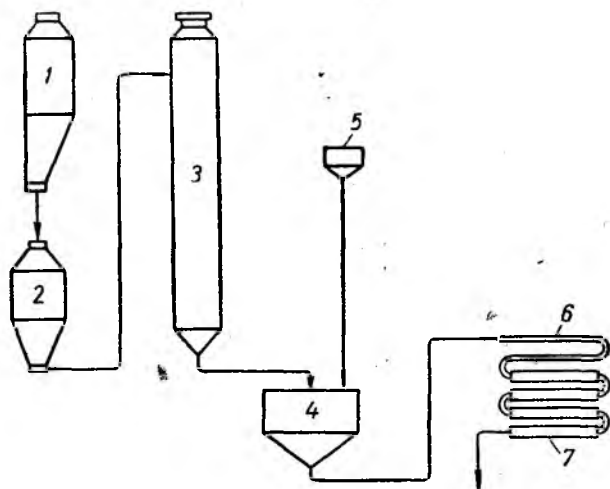


Рис. 52. Схема варочно-заторного отделения.

1 — предразварник; 2 — разварник; 3 — выдерживатель; 4 — осахариватель I ступени; 5 — чанок с солодом; 6 — осахариватель II ступени; 7 — теплообменник.

Из второго осахаривателя затор поступает для охлаждения в змеевиковый теплообменник, а оттуда перекачивается насосами в бродильное отделение, где осуществляется главный процесс спиртового производства — спиртовое брожение.

Спиртовое брожение

В самом общем виде процесс спиртового брожения выражается следующим уравнением:



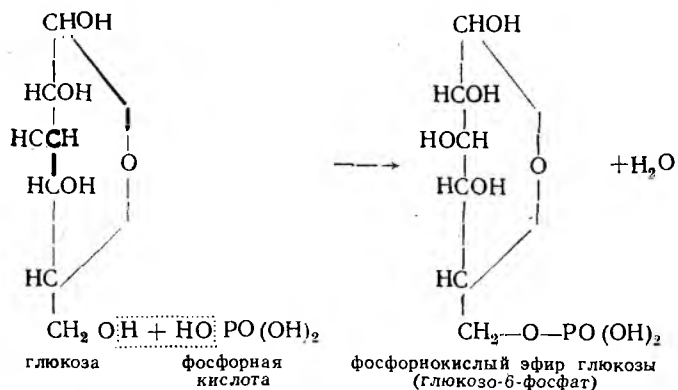
На самом деле процесс является чрезвычайно сложным и протекает в несколько стадий с образованием различных промежуточных продуктов. Не все детали этих превращений выяснены с достаточной точностью. Однако благодаря усилиям многих ученых химизм спиртового брожения представляется в настоящее время в достаточно достоверном виде.

Спиртовому брожению под влиянием ферментов, синтезируемых дрожжами, способны подвергаться только некоторые гексозы, в частности глюкоза¹. Таким образом, дисахариды и другие

¹ Из сахаров спиртовому брожению подвергаются только *d*-глюкоза, *d*-манноза, *d*-галактоза и *d*-фруктоза; *l*-формы этих гексоз, другие гексозы и пентозы спиртовому брожению под действием ферментов дрожжей не подвергаются.

более сложные сахара должны сначала превратиться в моносахариды, с которых и начинается собственно брожение, т. е. превращение сахара в спирт. В заторном чане содержится в основном дисахарид мальтоза, которая под влиянием фермента мальтозы превращается в глюкозу.

Первой реакцией в цепи превращений, имеющих место в спиртовом брожении, является образование эфира глюкозы и фосфорной кислоты:

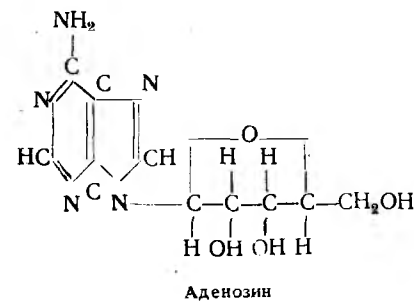


Фосфорная кислота в свободном виде в организме не может встречаться, так как является сильной кислотой. Она находится в виде соединения с аденозином, который способен связывать один, два и три остатка фосфорной кислоты и снова их отщеплять.

Таким образом, эфиры аденозина являются акцепторами (т. е. принимающими веществами) и донорами (т. е. отдающими веществами, поставщиками) фосфорной кислоты¹.

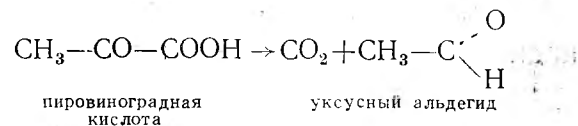
Путем дальнейших процессов фосфорилирования и изомеризации образуется двойной фосфорнокислый эфир фруктозы (1,6 — дифосфорфруктоза), который затем распадается с обра-

¹ Аденозин способен связывать в виде эфира один, два и три остатка фосфорной кислоты, давая соответствующие эфиры:

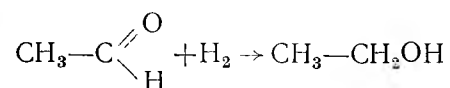


Аденозин

зованием двух веществ с тремя углеродными атомами в молекуле (фосфодиоксиацетон и фосфоглицериновый альдегид). Эти вещества в результате окислительно-восстановительных процессов дают фосфорнокислые эфиры глицерина и глицериновой кислоты. Первый из этих веществ дефосфорилируется и дает глицерин, который уже дальше не участвует в процессе спиртового брожения, а находится в бродильной жидкости в виде побочного продукта, а второй (фосфорнокислый эфир глицериновой кислоты) превращается в пировиноградную кислоту, которая в результате декарбонирования расщепляется на уксусный альдегид и двуокись углерода.



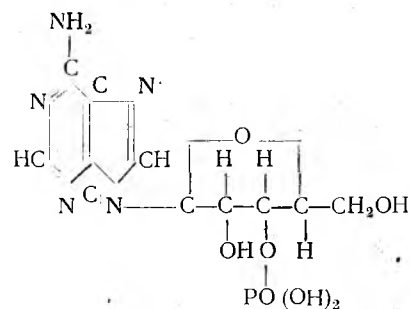
Двуокись углерода является конечным продуктом брожения, а уксусный альдегид восстанавливается в этиловый спирт (второй конечный продукт брожения):



Водород, конечно, не находится в организмах в свободном виде, а передается при помощи ферментов от соответствующих соединений при окислительно-восстановительных процессах, играющих большую роль в процессе брожения.

В этой сложной цепи превращений участвует целый ряд фер-

адеозинмонофосфат (АМФ), адеозиндифосфат (АДФ) и адеозинтрифосфат (АТФ). Строение моноэфира (АМФ), выделенного из дрожжей, выражается формулой:



Этот моноэфир, называемый адениловой кислотой, связывая еще один или два остатка фосфорной кислоты, и является, собственно, акцептором фосфорной кислоты. Образующиеся при последовательной этерификации адеозиндифосфат (АДФ) и адеозинтрифосфат (АТФ) способны отщеплять остатки фосфорной кислоты, являясь, таким образом, донором последней.

ментов, содержащихся в дрожжах и катализирующих каждый свою специфическую реакцию¹.

В итоге всех этих превращений выделяется теплота в количестве 28 ккал/г-мол глюкозы. Эта теплота используется дрожжами для поддержания жизненных процессов. В этом заключается биологический смысл процесса спиртового брожения сахаров.

Дрожжи, как известно, являются одноклеточными растительными микроорганизмами, относящимися к классу грибов. Они не обладают способностью синтезировать органические вещества, как это делают зеленые растения, а живут и размножаются на готовых питательных средах, содержащих сахара. Существуют различные виды и расы дрожжей, отличающиеся внешним видом, различным действием на сахара, т. е. вырабатывающие различные комплексы ферментов, и различными требованиями к условиям существования (кислотность, состав питательной среды и т. д.), т. е. развивающиеся на различных средах. Так называемые дикие дрожжи часто встречаются в природе. Их зародыши всегда находятся в воздухе (в пыли), и спиртовое брожение происходит так часто, что следы спирта всегда находятся в воздухе (в виде паров) и в почвенных водах.

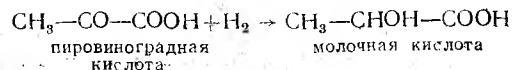
На спиртовых заводах применяют различные расы дрожжей вида *Saccharomyces cerevisiae*. Это культурные дрожжи, т. е. формы, выведенные искусственным путем и приспособленные к выработке больших количеств ферментов в производственных условиях.

Кроме сахара, дрожжи для своего питания нуждаются еще в азотистых веществах, так как около половины веса сухого вещества дрожжей приходится на белки. Обязательным является далее присутствие в питательной среде минеральных солей.

Дрожжи способны проявлять жизнедеятельность при температурах от 3 до 40°. Оптимальной является температура в 33°. Они лучше размножаются в слабокислой среде (рН=4—5), присутствие щелочи их сильно угнетает.

Присутствие спирта также действует на дрожжи угнетающе. При концентрации спирта в 5% дрожжи перестают размножаться. Наиболее активные дрожжи и применяемых в спиртовом производстве способны выносить концентрации спирта в 15—16%. Дальнейшее повышение содержания спирта действует и на эти дрожжи губительно.

¹ Интересно отметить, что процессы, имеющие место при спиртовом брожении, начиная с глюкозы и кончая образованием пировиноградной кислоты, происходят аналогичным образом в мышцах животных и человека и служат источником энергии для работы мышц. Этот процесс носит название гликолиза и заканчивается образованием молочной кислоты:



Дрожжи вводятся в бродильный чан в виде суспензии, т. е. в смеси с водой или в сахарном заторе. Затор, полученный из картофеля или зерна, содержит 11—13% мальтозы и 3—4% декстринов — продуктов неполного осахаривания крахмала. Кроме того, в нем содержится около 3—5% нерастворимых веществ клетчатки (кожура и пр.), белков, жиров и др.

Задачей сбраживания является превращение декстринов в мальтозу, превращение мальтозы в глюкозу, и, главное, превращение глюкозы в спирт.

Доосахаривание декстринов происходит в бродильном чане под действием амилазы солода, имеющегося в заторе, гидролиз мальтозы до глюкозы — под действием содержащейся там же мальтозы. Образование этилового спирта из глюкозы происходит под влиянием комплекса ферментов, известного под названием зимазы и вырабатываемого дрожжами.

Методы сбраживания по аппаратурному оформлению разделяются на периодические, полунепрерывные и непрерывные.

При периодическом способе весь процесс брожения проводится в одном сосуде — бродильном чане, который после окончания брожения опорожняется и затем снова заполняется.

Главное требование к устройству и обслуживанию бродильных чанов заключается в том, чтобы обеспечить наилучшие условия для развития в них дрожжей. Эти требования сводятся к следующему: наличие гладкой, легко промываемой внутренней поверхности, чтобы в ее неровностях не могли размножаться бактерии; обеспечение возможности поддержания постоянной температуры, чему способствует плохая теплопроводность стенок или изоляционные приспособления и приспособления для регулирования температуры.

Чаще всего применяются вертикальные, герметически закрываемые чаны, сделанные из стали, емкостью до 225 м³, цилиндрической формы со сферическими днищем и крышкой (рис. 53).

Кроме приспособления для загрузки затора, выгрузки перебродившей жидкости (бражки) и отвода углекислого газа, у бродильного чана устанавливается аппарат, в котором пары спирта, уходящие вместе с углекислым газом, поглощаются водой (спиртовая ловушка). Внутри чана помещаются змевики для регулирования температуры, а на дне барботер для перемешивания массы воздухом. Температура затора до начала брожения около 20°.

Вначале углекислый газ выделяется слабо. (Первые порции его растворяются в бродильной жидкости.) Температура медленно поднимается до 24—25°. Этот первый, спокойный, период брожения называется взбраживанием. Главным процессом здесь является размножение дрожжей (конечно, начинаются и химические процессы). Продолжительность периода взбраживания может быть различна в зависимости от первоначальной температуры затора. Если эта температура являлась 18—20°, то спокойный

период брожения продолжается около 12 часов. После того как температура поднимется до 27—28°, начинается главное брожение, которое по внешним признакам (интенсивность и направление движения раствора, количество пены и ее вид) может выглядеть различно. При хорошем, здоровом виде брожения выделяющийся в большом количестве и поднимающийся углекислый газ приводит бражку в движение. Сверху видно, как поверхностные слои бражки передвигаются из стороны в сторону («бродят»). Это явление и послужило поводом для наименования всего процесса брожением. На поверхности появляется пена из желтоватых белых пузырей, содержащих дрожжевые клетки.

В период главного брожения происходит энергичное превращение мальтозы в спирт. Выделяется тепло, и раствор необходимо охлаждать, чтобы сохранять оптимальную температуру (27,5°). Главное брожение продолжается в течение 20—24 часов при температуре 27—29°.

После периода бурного брожения наступает третий период — дображивание, во время которого происходит окончательное осахаривание декстринов и дображивание остального количества глюкозы. Дображивание длится 24—36 часов при температуре 25—27°.

Когда в бродящем растворе содержание спирта достигнет 5%, размножение дрожжей прекращается. Однако накопившиеся дрожжи продолжают жить, и концентрация спирта в бражке доходит до 7—10%. При концентрации спирта в 11% жизнедеятельность дрожжей полностью прекращается.

Брожение считается законченным, если в течение 4 часов не наблюдается заметного уменьшения содержания несброженных веществ и заметного увеличения содержания спирта.

В процессе сбраживания сахар никогда не исчезает из раствора полностью: в бражке всегда остаются несброженные сахара и декстрины в количестве до 1 г на 100 мл бражки.

В последнее время для сбраживания патоки, сульфитных щелоков и других сахаристых растворов, а также крахмалистых заторов начинают применять полунепрерывные и непрерывные методы.

Полунепрерывные методы заключаются в том, что процесс главного брожения проводится непрерывно, т. е. без разгрузки бродильных чанов (бражка переливается из одного чана в другой) а процесс дображивания периодически. При этом сокращаются сроки брожения за счет устранения периода взбраживания и меньшей длительности главного брожения. Здесь необходимо применение антисептиков, так как имеется большая возможность занесения посторонних микроорганизмов.

В непрерывных методах все стадии брожения осуществляются непрерывно. Процесс расчленяется на отдельные этапы, каждый из которых проводится в отдельных аппаратах. Затор переливается из одного сосуда в другой.

Полученный после сбраживания мутный раствор называется **бражкой**. Состав бражки очень сложен. Помимо основного продукта — этилового спирта, в ней содержатся многие другие вещества — побочные продукты процесса, а также образовавшиеся в результате параллельно протекающих самостоятельных химических реакций.

Кроме этилового спирта, среди продуктов брожения находятся бутиловый и амиловый спирты, глицерин, янтарная кислота, искусный альдегид, низшие одноосновные карбоновые кислоты, их сложные эфиры и другие вещества.

О количествах главнейших веществ, содержащихся в бражке, дает представление таблица 10.

Таблица 10
Главнейшие вещества, образующиеся при спиртовом брожении глюкозы

№	Название	Формула	Температура кипения °С	Количество в г на 1000 мл бражки
1	Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,3	70—100
2	Глицерин	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	290	5—6
3	Изоамиловый спирт	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	132,1	0,194— —0,207
4	Вторично — бутил-карбинол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	129,4	
5	Изобутиловый спирт	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	108,1	
6	Пропиловый спирт	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	97,2	
7	Уксусный альдегид	CH_3-CHO	20,8	0,018—0,021 следы
8	Янтарная кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Плавится при 182°	—

Выделение и очистка спирта

Как было указано, содержание этилового спирта в перебродившем растворе (в бражке) составляет 7—10% объемных. Выделение его производится путем перегонки бражки в специальных брагоперегонных аппаратах довольно сложного устройства. При этом получают спирт-сырец, т. е. жидкость, содержащую 88% (объемных) спирта и примеси высших спиртов (сивушные масла) и некоторых количеств альдегидов, эфиров, а также метилового спирта (не более 0,13%).

Существуют брагоперегонные аппараты, выделяющие сивушные масла и дающие 94—95-процентный спирт-сырец. Спирт-сырец может использоваться для технических целей (в производстве синтетического каучука, для сжигания в горелках, в качестве растворителя и т. д.), а также подвергается очистке с целью получения спирта-ректификата.

Очистка спирта-сырца производится путем перегонки на ректификационных аппаратах с предварительной химической очисткой.

Химическая очистка заключается в обработке спирта-сырца слабым раствором марганцовокислого калия для окисления альдегидов и непредельных соединений и раствором щелочи для омыления сложных эфиров и удаления кислот. Затем сырец перегоняется на перегонных аппаратах, устройство которых достигло весьма большого совершенства. Таким образом получают спирт-ректификат, содержащий 95,5—96,2% (объемных) спирта и очень немного примесей. Для получения еще более чистого спирта (например, для водочных изделий) ректификат подвергают повторным перегонкам. Так получают спирт высшей очистки.

Безводный (абсолютный) спирт перегонкой водных растворов получить нельзя, так как спирт с водой образуют азеотропную систему: смесь из 95,6% спирта и 4,4% воды (по весу) выкипает при температуре 78,15° (нераздельно кипящая смесь). Пока в перегоняемой жидкости содержатся и спирт и вода, будет перегоняться в первую очередь смесь этих веществ.

Нераздельно кипящей смеси не получается при перегонке под глубоким вакуумом (0,0525 *ата*), но этот метод неудобен для промышленного использования.

Применение нашел метод тройных, нераздельно кипящих смесей. К ректификату добавляется бензол. При перегонке такой смеси сначала отходит пар, содержащий 18,5% (весовых) этилового спирта, 74% бензола и 7,5% воды. С этим паром уходит вся вода, а затем перегоняется абсолютный (безводный) спирт.

Абсолютный этиловый спирт представляет собой прозрачную бесцветную жидкость со специфическим запахом и острым, жгучим вкусом. Он жадно притягивает воду из окружающей среды, чем и объясняется его обжигающее действие на слизистые оболочки полости рта и желудка. Он действует как яд на живые существа и является поэтому хорошим антисептиком. При смешивании спирта с водой происходит сильное разогревание смеси и уменьшение объема: 50 объемных частей безводного спирта и 50 частей воды дают при смешивании 96,4 объема; содержание спирта в такой смеси будет 51,9% объемных. Смеси спирта с водой имеют меньший удельный вес, чем вода, причем определенному удельному весу смеси соответствует определенный процентный состав и температура кипения. На этом основан способ определения содержания количества спирта в смеси с водой при помощи специально отградуированных спиртомеров. (Наличие в смеси спирта с водой других веществ, конечно, искажает показания спиртомера.)

Качественной реакцией на этиловый спирт является йодоформная реакция: образование кристалликов йодоформа при действии йода в щелочной среде (необходимо отметить, что эту реакцию дают также ацетон, альдегиды и некоторые другие вещества).

Этиловый спирт является важнейшим продуктом, широко используемым в промышленности и в быту. Он потребляется более чем в 100 отраслях народного хозяйства. Он служит основным сырьем для целого ряда химических производств — синтез каучу-

ка, диэтилового эфира, растворителей (сложные эфиры, хлороформ), уксусной кислоты. Спирт используется при изготовлении бездымного пороха, искусственного шелка, в парфюмерии, лакокрасочной промышленности, ликеро-водочном производстве, фармацевтической промышленности.

Теоретически из каждых 100 кг глюкозы должно образоваться 51,14 кг (64,8 л) спирта (считая на безводный), а из 100 кг крахмала — 72 л спирта. На практике получают 60—65 л, т. е. около 80—90% от теоретически возможного. Если считать, что картофель содержит в среднем 20% крахмала, то, значит, средние выходы спирта из 100 кг картофеля составляют практически на заводе 11—13 л (считая на абсолютный спирт).

Побочные продукты и отходы

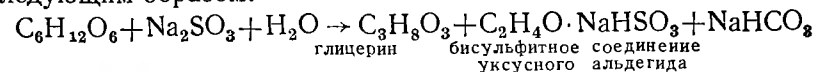
Углекислый газ (двуокись углерода) в технологическом смысле является таким же основным продуктом, как и этиловый спирт. На каждые 100 кг сахара (глюкозы) образуется 48,86 кг углекислого газа.

На крупных заводах имеются специальные установки для улавливания двуокси углерода. Из бродильных чанов ее направляют в сборники (газгольдеры), промывают водой, очищают при помощи активированного угля, раствора марганцовокислого калия и сжатием с помощью компрессоров сгущают в жидкость, которая накачивается в стальные баллоны и поступает потребителям.

При открывании вентиля баллона вытекающая струйкой двуокись углерода теряет так много тепла на процесс испарения, что застывает в подставленном сосуде в снегообразную массу, известную под названием сухого льда, который так широко используется для целей охлаждения в пищевой промышленности и в других областях. Кроме того, двуокись углерода используется в качестве исходного продукта в некоторых органических синтезах.

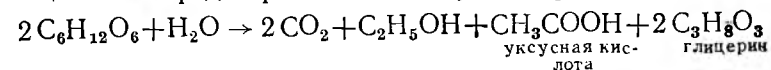
Из побочных продуктов в более заметных количествах получают глицерин и уксусный альдегид.

Образованию глицерина способствует щелочная среда и добавление в бродильный раствор сернистокислого натрия. Если при обычном спиртовом брожении глицерин образуется в количестве 2—3%, считая на сброженный сахар, то в присутствии сернистокислого натрия выходы его доходят до 23% от теории. Уравнение реакции образования глицерина в общем виде можно изобразить следующим образом:

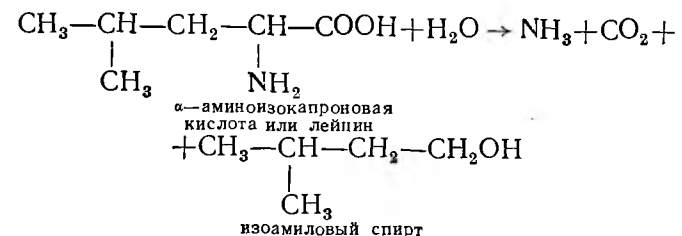


Это направление процесса брожения используется в промышленности для получения глицерина.

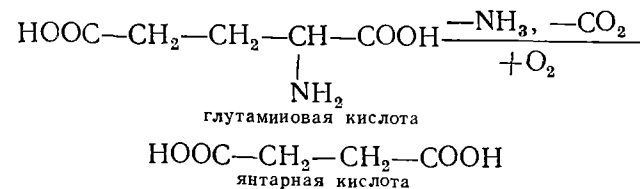
В щелочной среде происходят следующие реакции:



Сивушные масла и янтарная кислота не являются в строгом смысле побочными продуктами спиртового брожения сахаров. Под сивушными маслами понимаем смесь спиртов — изоамилового, вторично-бутилкарбинола, изобутилового и пропилового и некоторых количеств уксусной, масляной, капроновой и каприловой кислот и их эфиров. Указанные спирты образуются из аминокислот, возникающих в свою очередь при разложении растительных белков и дрожжей при действии ферментов, содержащихся в дрожжах. Схему процесса можно изобразить на примере образования изоамилового спирта из лейцина:



Сивушное масло используется в виде смеси (например, при определении жира в молоке), а также может быть разделено перегонкой на индивидуальные спирты. Из этих спиртов получают сложные эфиры, которые употребляются в качестве растворителей и идут на приготовление лаков и эссенций. Из двухосновных аминокислот подобным образом получают двухосновные кислоты, например янтарная:



Янтарной кислоты образуется около 0,5—0,7% к весу сброженного сахара.

Остаток от бражки после отгонки из нее спирта называется бардой. Она состоит из 91—93% воды и 7—9% сухого остатка, в состав которого входят ценные кормовые азотистые и жировые вещества.

Все составные части барды, за исключением целлюлозы, полностью усваиваются животными, поэтому барда является ценным кормом. Недостатком барды как корма является малая концентрация в ней питательных веществ; чтобы получить достаточное питание, животным приходится принимать много воды, а это вредно отражается на здоровье животного, а иногда и просто недопустимо. (Конечно, параллельно с бардой животным дают и сухие корма.) Повысить содержание питательных веществ (сухого

остатка) в барде можно путем ее фильтрования и высушивания.

Фильтрованием в особых аппаратах отделяют жидкую часть от шелухи. Фильтрат упаривают до образования густой массы, которую смешивают с шелухой и высушивают. Таким образом получают сухую барду с влажностью 10% и с содержанием 35—37% азотистых веществ. Такая барда является весьма ценным кормом.

Иногда скоту скармливают и менее концентрированную барду с содержанием сухого остатка в 30—35%. Ее получают удалением значительной части воды из сухой барды путем фильтрации (конечно, при этом теряются растворенные в воде питательные вещества).

В заключение можно отметить, что с экономической точки зрения производство спирта из пищевого сырья является нецелесообразным. Д. И. Менделеев был прав, когда говорил, что «хлебное винокурение, отнимая пищу от людей, дает ее скотам в испорченном виде» и «истинным успехом винокурения» является получение спирта из непищевого сырья.

В директивах по шестому пятилетнему плану XX съезд партии поставил задачу полностью прекратить использование пищевого сырья в производстве спирта для технических целей.

ПИВОВАРЕНИЕ

Основные химические процессы, имеющие место при производстве пива, те же самые, что и при производстве этилового спирта из крахмалистых веществ. Но так как целью пивоваренного производства, в противоположность спиртовому производству, является не получение определенного вещества, причем по возможности в наиболее чистом виде, а напиток, в котором обязательно содержится смесь веществ, то эти процессы дополняются другими и в целом они более разнообразны.

Это разнообразие обуславливается прежде всего сложным химическим составом зерна — основного исходного продукта для получения пива. Химический состав зерна зависит от сорта, происхождения и климатических условий произрастания того или иного злака. В состав зерна ячменя, наиболее часто употребляемого в производстве пива, входят следующие вещества (в среднем в % к весу зерна):

вода	14,5	клетчатка	5
крахмал	54,0	минеральные вещества	2,5
белок	9,5	прочие безазотистые и экстрактивные вещества	12,0
жир	2,5		

Кроме того, в состав зерна входят в небольших количествах гуммиобразные, пектиновые, дубильные и горькие вещества. При содержании влаги меньше 10% зерно теряет свою жизнеспособность.

Разберем процессы производства пива в той последовательности, в какой они осуществляются на производстве.

Приготовление солода

Качество солода имеет решающее значение для придания пиву необходимых свойств: вкуса, цвета, стойкости, пенности, содержания экстрактивных веществ и т. д.

Процесс приготовления зеленого солода описан в разделе о производстве спирта (стр. 148). В пивоваренном производстве зеленый солод подвергается дополнительной обработке.

По окончании срока прорастания солод высушивается. Целью сушки является удаление некоторых специфических запахов, свойственных зеленому солоду, придание ему большей стойкости при хранении, а также накопление некоторых ароматных и красящих веществ, образующихся в результате химических процессов, происходящих при сушке.

Сушка производится в особых вертикальных камерах в два или три этажа, называемых солодосушилками, или овинами. Эти камеры перегорожены двумя или тремя горизонтальными решетчатыми перегородками и снабжены нагревательными приспособлениями (печи, калориферы, трубы). На решетки насыпается солод слоями толщиной 15—30 см, который механически передается с верхних решеток на нижние. Снизу вверх через решетки продувается подогретый воздух.

Температура на первой, верхней, решетке около 30°, а на последней, нижней, около 75°. При выгрузке солода камера охлаждается и солод, поступивший на освободившуюся нижнюю решетку, также охлаждается до 32°. Здесь он постепенно прогревается до 75—80°. Через каждые 12 часов этот цикл (охлаждение и постепенный подъем температуры) повторяется, так что на каждой решетке солод находится в течение 12 часов, причем он все время механически перемешивается.

Сушка солода является одной из важнейших стадий производства, так как качество солода определяет качество и вкус пива. При повышении температуры (при сушке) и при удалении влаги в проросшем зерне происходят значительные изменения. Влажность солода постепенно уменьшается от 45 до 4%. Он изменяет свой объем, вес, цвет, запах и вкус.

Вначале в зерне при повышении температуры интенсивно идут различные ферментативные процессы: крахмал превращается в сахар, начинают расщепляться белки, и образуется некоторое количество аминокислот, а также могут гидролизироваться жиры и жироподобные вещества (например, фосфатиды). При повышении температуры до 70° ферментативные процессы прекращаются, но зато усиленно происходят реакции взаимодействия между продуктами распада указанных сложных веществ — моносахаридами, аминокислотами и органическими кислотами. В результате этих реакций и образуются вкусовые и красящие вещества, о которых

упоминалось выше и которые определяют качество пива. Важное значение имеют физико-химические изменения углеводов и белков зерна. Частичная коагуляция белковых веществ придает солоду необходимую прочность, но большое количество коллоидов (белковая стекловидность) нежелательно, так как затрудняет дальнейшие операции с солодом.

При сушке значительно снижается ферментативная способность солода (диастатическая сила).

Аппараты для сушки солода могут быть различного устройства, отличного от описанного. Режим сушки также несколько изменяется в зависимости от сорта приготавливаемого солода, а следовательно, и от сорта получаемого из него пива.

Высушенный солод поступает в железные барабаны, где при помощи особых приспособлений «отбиваются» ростки. Удаление их необходимо, так как они придают пиву горький, неприятный вкус¹.

Солод, лишенный ростков, подвергается «вылежке» в течение месяца. За это время происходят процессы «дозревания» солода: повышается способность к набуханию, уменьшается хрупкость, увеличивается количество растворимых азотистых и минеральных веществ, повышается кислотность, т. е. исчезают специфические недостатки, свойственные свежесушеному солоду. Влажность солода повышается до 5—6%. Больше повышение влажности, а также более интенсивное развитие ферментативных процессов (особенно окислительных) нежелательно.

Вылежавшийся солод дает в дальнейшем более рыхлые дробины, через которые лучше фильтруется сусло.

Из 100 кг сортированного ячменя получается 75—80 кг готового сухого солода, вес которого при хранении увеличивается до 78—83 кг.

Затирание

Сухой, вылежавшийся солод размалывается на вальцовых мельницах и подается затем в заторные чаны, где смешивается с водой. Смесь воды и солода — однородная тестообразная масса — называется затором, а самый процесс приготовления затора и его выдерживание в определенных условиях — затиранием. Целью затирания является растворение имеющихся в солоде растворимых веществ, окончательное ферментативное расщепление крахмала (осахаривание) и белков и извлечение в водный раствор всех способных растворяться веществ (так называемого экстракта). Главными процессами являются осахаривание крахмала под действием амилазы и растворение образующихся сахаров.

¹ Ростки содержат около 30% белковых веществ и значительные количества витаминов и являются весьма полезным кормом для скота. Они используются как питательный материал для дрожжей в дрожжевом и спиртовом производстве, а также для выработки целебных витаминных препаратов.

Процесс затирания производится следующим образом. Размолотый солод засыпается в заторные чаны, в которые налита вода из расчета 4 гкл воды на 100 кг солода.

Заторные чаны представляют собой большие железные цилиндрические сосуды с плоским или слегка вогнутым дном. Смесь (затор) перемешивается при помощи пропеллерной мешалки. Затор нагревается в чанах до 50—52° при помощи паровых рубашек или обогревающих змеевиков, по которым циркулирует горячий пар.

Затор находится в заторном чане около четырех часов. В течение этого времени температуру затора доводят постепенно до 75° путем кипячения отдельной порции затора в особых отварочных котлах и вливания ее затем в остальную (некипящую) часть затора. Таких отварок делают обычно две, а иногда три или одну.

При нагревании затора происходят важные процессы. Основным из них является клейстеризация крахмала: при повышении температуры разрываются оболочки крахмальных зерен, крахмал набухает и образуется крахмальный клейстер. В таком виде крахмал гораздо легче подвергается действию амилазы. Кроме того, происходит коагуляция белковых веществ и различные реакции между органическими соединениями, приводящие к образованию красящих и вкусовых веществ. Кипячение по частям производится с той целью, чтобы не уничтожить сразу активности всей амилазы и других ферментов.

По окончании отварок весь затор, нагретый до 70—75°, перекачивается в фильтрационный чан для отделения затора на растворимую в воде часть (дробины) и почти прозрачный раствор — сусло.

Фильтрационные чаны представляют собой железные цилиндрические сосуды с плоским дном. Над обычным дном на расстоянии 30—40 мм от него расположено ложное дно в виде сита с щелевидными или круглыми отверстиями такого размера, чтобы они пропускали через себя жидкость, но задерживали дробины. Оседающие на сите дробины образуют фильтрационный слой, через который фильтруется сусло под давлением слоя жидкости. Процесс фильтрации дополняется промыванием дробины горячей водой с целью извлечь из нее последние остатки веществ, могущих раствориться в воде. Для промывания дробин берется половинное количество воды от взятого для приготовления затора.

Сусло представляет собой водный раствор сахаров, белковых и других органических, а также и минеральных веществ.

Варка сусла

Отфильтрованное пивное сусло поступает по трубам в сусловарочный котел, где подвергается кипячению в течение двух часов в присутствии хмеля.

Смысл применения хмеля заключается в экстрагировании в процессе пивоварения из хмелевых шишек (женские соцветия)

душистых, горьких и дубильных веществ, придающих пиву приятный горьковатый вкус и особый аромат и подавляющих развитие микроорганизмов, т. е. препятствующих возникновению посторонних видов брожения (кроме основного спиртового, осуществляемого с помощью дрожжей). Хмель, кроме того, увеличивает пеноустойчивость и стойкость пива при хранении, а также в некоторой мере обуславливает окраску пива. При кипячении уничтожаются ферменты и таким образом достигается полная стерилизация сусла. Очень важным обстоятельством является свертывание (коагуляция) белков при кипячении, которые затем удаляются в виде хлопьевидного осадка. Коагуляция белков улучшает вкус и цвет пива и способствует достижению прозрачности. Кроме того, при кипячении удаляется значительное количество воды (которую необходимо было вводить для лучшей промывки дробины) и устанавливается стандартная концентрация составных частей пива.

Хмель кладется от 100 до 500 г на 1 гкл сусла (от 0,8 до 1,5 кг хмеля на 100 кг солода) в зависимости от сорта пива. Хмель кладется обычно порциями в несколько приемов в продолжение варки.

После варки хмель и часть свернувшихся при варке белков отделяют путем процеживания горячего сусла через хмелевой сепаратор — цилиндрический сосуд с ситчатым дном. Пропущенное через хмелеотделитель сусло насосами перекачивается на холодильные тарелки для охлаждения.

Отваренное с хмелем пивное сусло представляет собой сложную полидисперсную коллоидную систему, в которой имеются и молекулярно растворенные вещества (главным образом сахара). Вся эта смесь веществ, экстрагированных водой из солода и хмеля, носит название экстракта. Сусло содержит от 11 до 20% экстракта. Состав экстракта сусла выражается следующими числами:

I. Углеводы:

а) сырая мальтоза (мальтоза, глюкоза, фруктоза)	60—68%
б) сахароза	5—8%
в) пентозаны	2—4%
г) декстрины	18—26%
II. Сырой белок	4—6%
III. Зола	около 2%

Кроме указанных веществ, в сусле содержатся горькие кислоты, смолы из хмеля (хмелевые смолы), дубильные вещества, незначительные количества эфирных масел из хмеля, гуммиобразных веществ и инозита.

При охлаждении сусло обогащается кислородом (из воздуха), который необходим в дальнейшем для развития дрожжей, а также освобождается от некоторых веществ, находящихся в горячем сусле во взвешенном состоянии и оседающих при охлаждении. Это главным образом белковые вещества.

Холодильные тарелки представляют собой плоские прямоугольные железные сосуды площадью от 30 до 130 м² с закругленными боковыми стенками высотой 20—35 см. Защитой железа от коррозии являются отложения на дне и стенках, так называемый пивной камень.

В одном из углов тарелки имеется отверстие для сливания сусла, отстойных масс и промывных вод.

Сусло слоем в 20—30 см находится на тарелках около двух часов, пока оно не охладится до 60°. При этом должна быть обеспечена достаточная аэрация поверхности сусла, что достигается обычно просто хорошим проветриванием помещения.

Пивное сусло с температурой ниже 50° представляет собой благоприятную среду для развития различных микроорганизмов, наличие которых может вызвать постороннее брожение и испортить пиво. Чтобы избежать этого, необходимо охладить сусло по возможности быстро и в наиболее стерильных условиях. Поэтому окончательное охлаждение сусла до начальной температуры брожения производится в так называемых оросительных холодильниках.

Оросительные холодильники представляют собой сооружение 2—3 м высотой и 2—5 м длиной, состоящее из большого количества медных труб диаметром в 5 см. Внутри по трубам циркулирует холодная вода. Сверху из желоба с мелкими отверстиями льется сусло, которое омывает последовательно все трубы от верхней до нижней (принцип противотока). Пройдя оросительную систему, сусло охлаждается до 3—4°, и в таком виде оно готово для сбраживания¹.

Сбраживание сусла

Из оросительных холодильников сусло сливается по трубам в чаны для брожения.

Химизм и технологические принципы процессов брожения описаны в главе о производстве спирта.

Основным процессом при сбраживании сусла является также спиртовое брожение сахаров. Кроме того, при этом протекают и другие процессы. В результате этого резко изменяется состав сусла и оно превращается в пиво.

В качестве возбудителей спиртового брожения в пивоварении также применяются дрожжи. На 1 гкл сусла задается в среднем 0,5 л дрожжей высокой концентрации.

В практике различают две стадии брожения — главное брожение и дображивание. Главное брожение производится в открытых брадильных чанах при температуре 5—10° и продолжается в те-

¹ Во избежание внесения инфекции на некоторых заводах охлаждение сусла производят при помощи различных приспособлений в закрытых резервуарах.

чение 6—10 суток в зависимости от качества сусла (главным образом от концентрации в нем сахара).

В начале брожения в 1 мл сусла содержится около 1 млн. дрожжевых клеток, а в конце брожения, когда закончится размножение дрожжей, около 3 млн.

Процесс брожения сопровождается выделением тепла, поэтому жидкость разогревается. При низовом брожении допускается повышение температуры до 9—10°. Сусло некоторое время выдерживают при максимальной температуре, а затем постепенно температуру понижают при помощи трубчатых холодильников, помещенных внутри бродильных чанов.

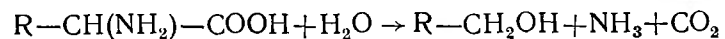
При брожении происходит не только образование спирта, но и другие химические процессы, а также физико-химические изменения во всей коллоидной системе сусла. Растворимость хмелевых смол и белковых веществ понижается, и они коагулируют с образованием пены и осадка. Образование пены связано с выделением пузырьков углекислого газа. Стойкость пены повышается благодаря присутствию большого количества пенообразователей, которыми являются альбумозы, пептоны, горькие вещества хмеля, пектиновые вещества.

Такие вещества, как этиловый спирт, сложные эфиры, высшие спирты и летучие кислоты, наоборот, препятствуют пенообразованию (являются пеногасителями).

Начальное сусло имеет рН=5,3—5,6, а молодое пиво 4,2—4,6.

Кислотность во время брожения увеличивается приблизительно в 10 раз за счет образования органических кислот (молочная, янтарная и др.) и резко снижается содержание экстрактивных веществ (например, с 11,5% в начальном сусле до 4,2% в пиве на шестые сутки брожения).

Спиртовому брожению сопутствуют процессы гидролиза белков с образованием аминокислот, главным образом лейцина и изолейцина, при декарбоксилировании и дезаминировании которых по схеме



получают соответственно изоамиловый спирт и вторично-бутилкарбинол. Таким же путем происходит превращение и других аминокислот в соответствующие высшие спирты.

Путем дезаминирования аминокислоты превращаются в карбоновые кислоты. Совместное присутствие спиртов и кислот приводит к образованию сложных эфиров. Таким образом создается характерный аромат (букет) пива.

Бродильные чаны размещаются в бродильном подвале — чистом сухом помещении с хорошей вентиляцией. Температура воздуха в нем поддерживается около 6—8°.

Бродильные чаны представляют собой открытые цилиндрические или прямоугольные сосуды высотой около 2 м, изготовленные из дерева, металла или бетона, емкостью от 25 до 300 гкл. Чаны

закрываются крышками с приспособлениями для отвода углекислого газа. Немного выше дна чана имеется отверстие для спуска молодого пива, а на дне — отверстие для удаления дрожжей.

По окончании главного брожения получается молодое пиво, еще не готовое к употреблению. Для окончания процесса броже-

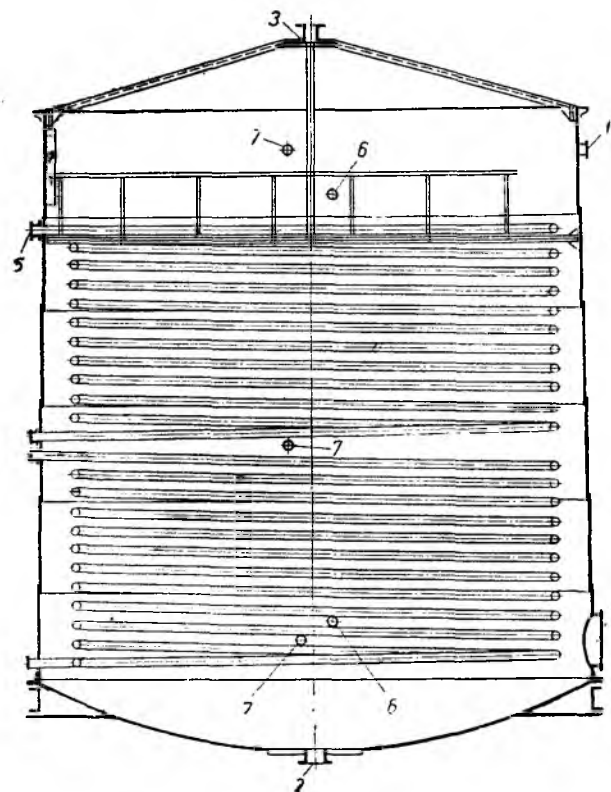


Рис. 53. Закрытый бродильный чан.

1 — патрубок для приема сусла; 2 — патрубок для спуска готовой бражки, промывных вод и впуска пара; 3 — патрубок для отвода углекислоты; 4 — люк для удаления углекислоты при мойке чана; 5 — люк для осмотра и дезинфекции чана; 6 — термометры; 7 — пробные краны.

ния и осветления молодое пиво перекачивается в огромные металлические закрытые сосуды (танки), находящиеся в так называемом лагерном подвале. Емкость танков 700—1400 гкл. Здесь пиво выдерживается при температуре 1—2° в течение 21—90 суток в зависимости от сорта пива (жигулевское — 21 сутки, ленинградское — 3 месяца). В этой стадии медленно дображиваются небольшие количества сахара, пиво осветляется и насыщается углекислым газом.

Молодое пиво содержит 0,2% углекислоты, а готовое 0,35 — 0,40%.

Букет усиливается, и пиво приобретает свой характерный вкус. Готовое пиво по трубам переливается в разливочное отделение, где оно при помощи специальных машин разливается в бочки или бутылки. Разлив пива производится под тем же давлением, какое было в танке, чтобы не потерять углекислоты. Температура также не должна резко изменяться.

Разлив пива сопровождается его фильтрацией для достижения должной степени прозрачности. Фильтрация производится также под давлением при помощи рамных фильтров. В качестве фильтрующего материала применяют очищенную хлопчатобумажную массу и асбест. Последний, выполняя роль фильтра, является еще и хорошим адсорбентом. При фильтрации задерживаются различные частицы, находившиеся в пиве во взвешенном состоянии (дрожжевые клетки, частицы белков и хмелевых смол) и некоторые высокомолекулярные вещества (например, азотистые окрашенные вещества). Состав пива несколько изменяется и ослабляется его окраска.

Для улучшения качества пива на заводах производят еще дополнительное насыщение его углекислотой. Этот процесс называется карбонизацией и производится обычно два раза: 1) по окончании главного брожения перед перекачкой в лагерный танк и 2) перед разливом. Иногда карбонизация осуществляется и на других стадиях производства. Процесс карбонизации заключается в пропускании углекислого газа тонкими струйками в охлажденное пиво, находящееся под давлением.

В готовом пиве содержится около 90% воды, 3,5% спирта, 4—6% экстрактивных веществ и 0,35% углекислоты.

Главную часть экстракта составляют углеводы. Это декстрины, мальтоза и незначительные количества пентоз. Кроме того, в пиве находятся гуммиобразные вещества, пентозаны и продукты карамелизации углеводов. Азот-содержащими веществами пива являются белки и продукты их гидролиза — альбумозы, пептоны, аминокислоты, а также некоторое количество солей аммония. Другими органическими веществами, входящими в состав пива, являются дубильные, горькие и красящие вещества, глицерин (0,2—0,3%) и кислоты: молочная, янтарная, щавелевая и яблочная.

Питательная ценность пива обуславливается наличием спирта (который почти целиком окисляется в организме человека до CO_2 и H_2O), углеводов и белковых веществ. Экстрактивные вещества усваиваются организмом человека почти полностью. В итоге 1 л пива дает от 400 ккал для светлых сортов пива и до 800 ккал для темных (портер). (Суточная потребность человека 3000—3500 ккал.)

Благодаря содержанию углекислого газа, небольших количества этилового спирта, различных экстрактивных веществ и витаминов пиво является приятным и полезным освежающим напитком.

Оно помогает пищеварению, являясь хорошим эмульгатором пищи, способствует правильному обмену веществ и повышает общий тонус организма человека.

Использование побочных продуктов

Улавливание двуокиси углерода. При главном брожении образуется большое количество двуокиси углерода, которую необходимо улавливать и использовать. Улавливание двуокиси углерода требует проведения процесса брожения в закрытых чанах. Исследования показали, что закрытое брожение не отражается на жизнедеятельности дрожжей. Брожение протекает нормально, и получается хорошее пиво.

Чаны закрытого брожения снабжаются крышками с приспособлениями для отвода газа (трубы с кранами). Углекислый газ пропускается при помощи компрессоров через скрубберы (цилиндрические сосуды), наполненные коксом и орошаемые водой. Промытый таким образом газ направляется в газгольдер, а оттуда через смолотделитель на очистительную батарею, состоящую из колонок, из которых одна орошается 1-процентным раствором марганцовокислого калия для удаления примесей органических веществ, другая водой, а остальные заполнены хлористым кальцием для осушки газа и активированным углем для адсорбции паров органических веществ. После очистки двуокись углерода накачивают в стальные баллоны, где она сжимается до жидкого состояния и в таком виде поступает в продажу. На каждый гектолитр выпускаемого пива можно получить около 2 кг двуокиси углерода.

Использование пивных дрожжей

В процессе пивоварения получается большое количество дрожжевой массы, т. е. живых и отживших дрожжевых грибков в смеси с белковыми и другими органическими веществами, осевшими из пива. На 1 гкл готового пива получается примерно 2 кг жидких дрожжей.

Пивные дрожжи богаты витаминами (особенно группы В и D) и являются полезным питательным и целебным продуктом. Отпрессованные, промытые и подсушенные дрожжи используются для непосредственного потребления населением.

Избыточные количества дрожжевой массы без очистки в подсушенном виде идут на корм скоту.

ПОЛУЧЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(уксуснокислое брожение)

Уксусная кислота относится к числу важнейших пищевых кислот. В качестве продукта скисания вина она известна человеку с самой глубокой древности и долгое время была единственной из-

вестной органической кислотой. С уксусной кислотой связывалось понятие о кислом вообще, т. е. всякая кислотность объяснялась наличием уксуса. Отсюда произошло и название «уксус» от греческого слова «оксус», что значит *кислый*.

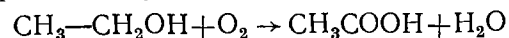
Еще во времена алхимиков она была получена сухой перегонкой дерева (древесный уксус). В концентрированном виде она была получена в 1700 году Сталем; химический состав ее был установлен в 1814 году Берцелиусом. Она была первой органической кислотой, полученной синтетически (Кольбе, 1845).

Уксусная кислота широко встречается в природе: в растениях в свободном виде и в виде солей и эфиров; в выделениях животных — моче, желчи, испражнениях; она часто образуется при гниении и брожениях, связанных с окислительными процессами, и встречается в кислом молоке, сыре, прогорклом масле и других несвежих продуктах.

Синтетическими способами получения уксусной кислоты являются: 1) окисление этилового спирта кислородом воздуха и 2) получение из ацетилена по реакции Кучерова через ацетальдегид. Значительные количества технической уксусной кислоты получают путем сухой перегонки дерева (стр. 21) и сбраживанием жидкостей, содержащих спирт.

Этим последним путем получают главным образом пищевой уксус, т. е. водные растворы уксусной кислоты, содержащие небольшие количества других веществ (спирты, альдегиды, эфиры), придающих пищевому уксусу некоторые дополнительные вкусовые качества.

Сбраживание этилового спирта в уксусную кислоту производится различными видами (около 20) аэробных бактерий из семейства *Acetobacter*. Химизм процесса заключается в окислении спирта кислородом воздуха:



Есть основания полагать, что процесс идет через промежуточную стадию образования уксусного альдегида.

Для использования брожения в производственных целях необходимо иметь бактерии определенной расы и создать оптимальные условия для их жизнедеятельности.

Бактерии, способные сбраживать этиловый спирт в уксусную кислоту, встречаются в природе во всех продуктах, содержащих сахар, особенно на плодах и в различных растительных соках. Но для производства уксуса используют не эти дикие бактерии, а чистые культуры бактерий. Такими культурами являются искусственно выведенные новые расы, или штаммы, микробов, работающие более интенсивно в нужном направлении, переносящие большие концентрации спирта и кислоты и свободные от других микроорганизмов, могущих вызвать нежелательные химические процессы.

Для интенсивной и направленной в желательную сторону деятельности микроорганизмов их нужно обеспечить необходимыми питательными веществами. Уксуснокислые бактерии не могут развиваться на субстрате, содержащем только этиловый спирт: необходимо наличие питательных органических веществ — углеводов, азотистых соединений и минеральных солей. Из минеральных солей обычно используют сульфаты и кислые фосфаты калия, кальция и железа.

Увеличение концентрации спирта в бродильной среде вредно действует на жизнедеятельности бактерий. Максимальным пределом концентрации спирта для большинства бактерий является 8—10%.

Некоторые виды бактерий прекращают свою деятельность при концентрации спирта в 5%, а некоторые выносят концентрации до 15%.

Уксусная кислота по мере ее накопления оказывает на бактерии еще более угнетающее действие, чем спирт. Верхние границы допустимых концентраций лежат для разных видов бактерий в пределах от 2 до 10%. Другие кислоты, а также щелочи действуют еще более отрицательным образом.

Вредным является также присутствие в спирте значительных количеств сивушных масел.

Оптимальной температурой является 32—34°.

Концентрация кислорода, необходимого для процесса брожения, не имеет существенного значения. Обычно используют воздух, который должен соприкасаться с бродильными растворами по возможности на большей поверхности.

По технологическому оформлению способы производства уксуса делятся на две группы — медленные и скорые.

По старому (медленному) способу изготовления уксуса исходят из каких-либо соков, содержащих сахар. Для их получения используют различные сорта винограда, яблок, апельсины; можно также употреблять зерна кукурузы, ячменя, ржи и овса, предварительно подвергшиеся осахариванию. Сок сначала сбраживают в бочках при добавлении дрожжей, а затем в отфильтрованную от неосахарившейся массы спиртовую жидкость вносят культуру бактерий или закваску из уксуса. Когда достигнута нужная кислотность (8—10%), брожение прекращается, уксус фильтруется и разливается в бутылки.

Процесс брожения в этом случае длится месяцами.

Этот способ приготовления уксуса в нашей стране почти не имеет распространения.

Скорый непрерывный способ получения уксуса заключается в том, что бродильным раствором орошают буковые стружки, помещенные в деревянные чаны. Чаны (рис. 54) обычно изготовляют из дерева (лучше всего из дуба), а иногда из железобетона с кислотоупорной футеровкой внутри. Они бывают диаметром около 0,9 м внизу и 1 м вверху и высотой около 2,5 м. Внизу

имеется ложное дно с отверстиями для стекания уксуса, который поступает далее на настоящее дно и оттуда собирается в баки для готового продукта. Здесь же, в нижней части чана, под ложным дном имеются отверстия для поступления свежего воздуха, который засасывается в чан естественной тягой или при помощи вентиляторов.

После установления режима работы чана сверху через деревянное сито или через отверстия в трубках сегнера колеса (для равномерного орошения стружек) разбрызгивается бродильный раствор. В качестве бродильного раствора, который называется

суслом, берется водный раствор спирта (4%) и уксусной кислоты (0,7%), в который добавляются минеральные соли. На 1 м³ стружки заливается 70 л этого раствора в сутки. Температура в чане (около 33°) поддерживается путем регулирования температуры воздуха в помещении завода. Из нижней части чана непрерывно вытекает готовый уксус, т. е. 9—12-процентный раствор уксусной кислоты с примесью 0,1—0,2% спирта и очень небольших количеств других веществ (сложных эфиров, альдегидов и др.), улучшающих вкус и запах пищевого уксуса.

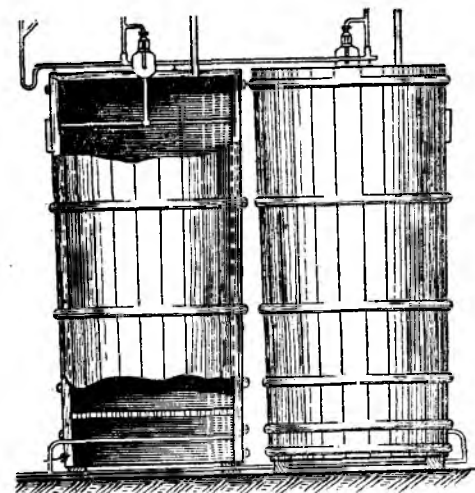


Рис. 54. Чаны для получения уксусной кислоты.

Для освобождения от мути (осветления) его фильтруют через ткани и слои песка. При наличии устойчивой мути последнюю устраняют прибавлением белковых веществ: желатина, белка куриного яйца, рыбьего клея — и затем фильтруют. При появлении затхлого запаха раствор обрабатывают углем.

Производительность окислительных чанов составляет около 3 кг уксусной кислоты (в пересчете на 100-процентную) на 1 м³ стружки в сутки. Выходы уксусной кислоты составляют 70—80% на взятый спирт.

Описанное производство уксуса представляет собой типичный непрерывный процесс, и при правильном режиме чаны могут бесперебойно работать многие годы (до 40—50 лет) без замены стружек.

В настоящее время этот метод производства заменяется другим, более прогрессивным — циркуляционным методом, который

отличается от старого непрерывного тем, что раствор кислоты и спирта пропускается через стружки во много раз быстрее. Порция раствора, пройдя через стружки, снова разбрызгивается в верху чана и проходит через стружки, т. е. непрерывно циркулирует. Эта циркуляция продолжается до тех пор, пока концентрация кислоты не достигнет 9—10%, а содержание спирта снизится до 0,3—0,4%. После этого раствор сливается и начинается новый цикл. Питательная смесь имеет здесь иной состав: около 1% уксусной кислоты и 10% спирта. Этот раствор подается в количестве 50 л в час на 1 м³ стружки.

Циркуляционный метод является более производительным, так как стружка лучше орошается. Кроме того, при обращении с одним и тем же раствором его можно перед введением в чан подогреть или охладить, т. е. в этом случае легче регулировать температуру.

В воздухе, отходящем из окислительного чана, содержится некоторое количество паров спирта и уксусной кислоты. Эти вещества улавливают, пропуская отходящий воздух через холодильники-конденсаторы.

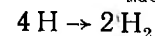
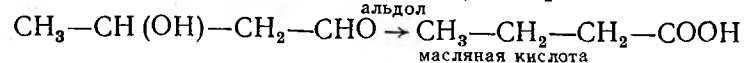
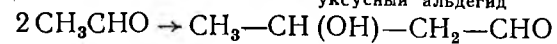
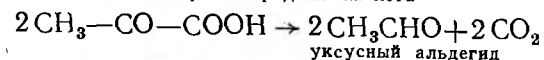
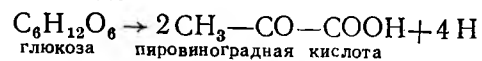
ПОЛУЧЕНИЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

(маслянокислое брожение)

Маслянокислым брожением называется процесс образования масляной кислоты из углеводов и некоторых карбоновых кислот при участии микроорганизмов. Из углеводов образуются гексозы и пентозы, а из кислот — молочная и пировиноградная. Этот вид брожения был открыт Пастером в 1861 году и сыграл большую роль в историческом развитии учения о брожениях.

Возбудителями брожения являются бактерии из рода *Granulobater* (*Gr. Saccharobutyricum* или *Gr. lactobutyricum* и др.).

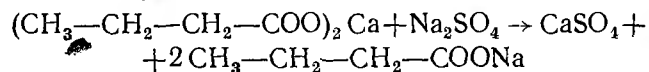
Химизм маслянокислого брожения может быть выражен следующими уравнениями:



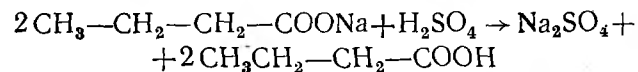
В качестве побочных продуктов образуются: уксусная кислота, углекислый газ и водород.

Для получения масляной кислоты в промышленном масштабе в качестве исходных материалов используют крахмал или какие-либо сахара. Крахмал кипятят с водой, затем прибавляют солод, молоко, вареное мясо и мел. Смесь оставляют стоять на несколько

недель при температуре 30—40°. Жидкость после брожения содержит 4—5% масляной кислоты в виде ее кальциевой соли. Свободную кислоту выделяют и очищают по Шапошникову следующим образом. Жидкость нагревают для свертывания белков и обрабатывают глауберовой солью или содой:



Осадок гипса отделяется декантированием, а затем фильтрованием на фильтрпрессе. Полученный таким образом раствор натриевой соли упаривается и затем обрабатывается серной кислотой:



Масляная кислота всплывает на поверхность; ее отделяют от раствора глауберовой соли и без дальнейшей очистки направляют на этерификацию, после чего полученный эфир очищается перегонкой.

Концентрированный раствор глауберовой соли снова используется для взаимодействия с кальциевой солью масляной кислоты, так что здесь не теряются ни сама глауберова соль, ни масляная кислота, которая содержится в ее растворе.

В последнее время рекомендуют для получения масляной кислоты использовать остатки спиртовых и сахарных производств, богатые азотистыми соединениями (в частности аминокислотами). Этот способ основан не на брожении, а на дезаминировании аминокислот, которое осуществляется при действии дрожжей в присутствии солей алюминия. Получается смесь кислот, из которой перегонкой выделяются уксусная, пропионовая и масляная кислоты.

Масляная кислота применяется главным образом в виде своих эфиров со спиртами: этиловым, бутиловым и амиловым. Эфиры эти применяются как растворители, а также в кондитерском и парфюмерном производствах благодаря их приятному фруктовому запаху. В виде сложного эфира с глицерином масляная кислота входит в состав коровьего масла в количестве 4—6% (откуда и была впервые выделена Шеврелем в 1814 году).

Возбудители маслянокислого брожения могут приносить большой вред во многих практически важных процессах. Их деятельность обуславливается прогоркание масла, простокваша, сыра и других продуктов. Вследствие широкой распространенности в природе и стойкости спор по отношению к внешним влияниям эти возбудители всегда могут попасть в пищевые продукты и вызвать образование небольших количеств масляной кислоты, которая чувствуется вследствие ее неприятного вкуса.

Маслянокислое брожение клетчатки имеет большое значение в круговороте углерода в природе.

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

(молочнокислое брожение)

Молочнокислое брожение было известно человечеству с очень давних времен и использовалось для получения кислых молочных и растительных пищевых продуктов. Процессы молочнокислого брожения играют выдающуюся роль в житейской практике. На них основано приготовление таких пищевых продуктов, как простокваша, сметана, творог, сыр, кефир, кумыс и другие молочные изделия, а также высококачественных кормов для скота путем силосования картофельной ботвы, соломы, стеблей подсолнечника и других грубых растительных материалов. Квашение капусты, огурцов и других продуктов, приготовление консервов и различных маринадов основано на защитном действии молочной кислоты от вредных микроорганизмов, могущих вызвать другие брожения (например, маслянокислое), приводящие к порче продуктов.

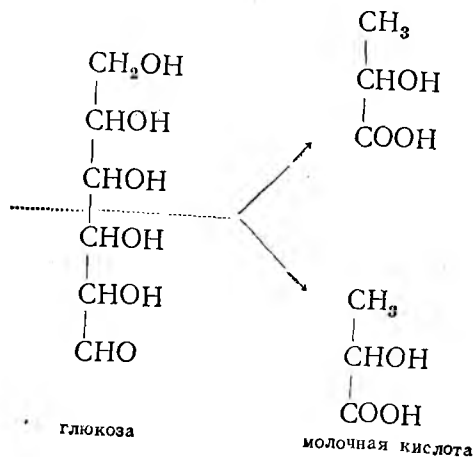
Бактерий, способных образовывать молочную кислоту из различных продуктов, на которых они развиваются, известно очень много. Наиболее типичными представителями этого типа микроорганизмов, которые используются в производстве, являются *Streptococcus lactis*, встречающиеся в молоке, бактерии рода *Betacoccus*, встречающиеся в растительных продуктах, *Lactobacterium bulgaricum* и особенно *Termobacterium cereale*, иначе называемые бактериями Дельбрюка (*Bacterium Delbruckii*).

Биологический характер молочнокислого брожения был впервые установлен Пастером в 1857 году.

На примере этого брожения Пастер впервые наблюдал анаэробный процесс.

В промышленности молочная кислота получается сбраживанием различных сахаров, главным образом глюкозы, мальтозы и лактозы.

Схема молочнокислого брожения может быть выражена следующим уравнением:



Происходит разрыв молекулы глюкозы на две части, сопровождающийся окислительно-восстановительным процессом.

В процессе образования молочной кислоты из моносахаридов повторяются те же стадии химических превращений, какие имеют место при спиртовом брожении (см. стр. 154), кончая стадией образования пировиноградной кислоты. Последняя здесь не декарбоксилируется, как при спиртовом брожении, а принимает водород от восстановленной формы козимазы и превращается в молочную кислоту. Однако возможны и другие толкования химизма молочнокислого брожения.

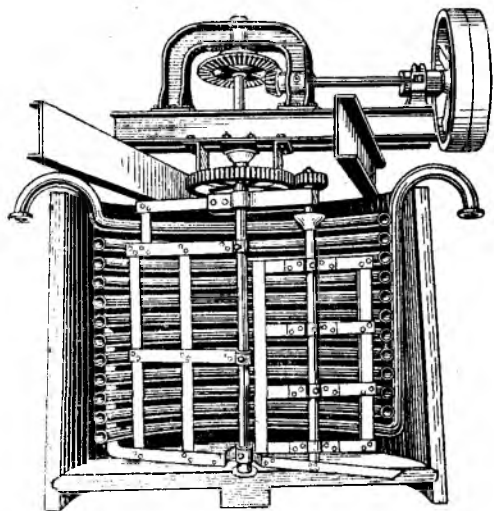


Рис. 55. Бродильный чан.

Наличие в происходящих процессах большого количества промежуточных веществ, способных к различным реакциям, создает возможности для протекания побочных реакций, и поэтому основному процессу образования молочной кислоты сопутствуют процессы образования других веществ: этилового спирта, двуокиси углерода, уксусной кислоты, муравьиной кислоты, водорода и др. Количество этих веществ изменяется в зависимости от вида микроорганизма и условий среды.

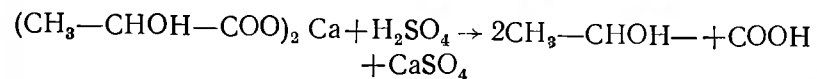
Исходными материалами для производства молочной кислоты в промышленности являются крахмал, кормовая патока, молочная сыворотка и любые другие продукты, содержащие способные сбраживаться углеводы.

При работе с крахмалом он предварительно осахаривается соломом, после чего к сладкому затору, содержащему 10—11% мальтозы, прибавляется чистая культура бактерий.

Брожение производят в деревянных чанах (рис. 55), снабженных мешалкой, медным змеевиком для регулирования температу-

ры и трубами для загрузки и выгрузки бродильных растворов. Брожение происходит при 50°. Бактерии Дельбрюка относятся к числу термофильных бактерий. Путем направленного отбора они приспособлены для жизни при сравнительно высокой температуре (50°), при которой процессы сбраживания протекают весьма интенсивно. Образующуюся молочную кислоту периодически нейтрализуют мелом при непрерывном размешивании смеси. Мел вносят в бродильные чаны 3—4 раза в сутки в виде тонко размолотого сухого порошка или мелового молока. Весь цикл брожения продолжается 7—10 дней с тем, чтобы несброженного сахара осталось не более 0,5—0,7%.

После этого бродильная жидкость нагревается до 80—90° для уничтожения бактерий и осаждения белков. Горячую жидкость фильтруют и затем дают ей остыть. Выделяется кристаллический осадок молочнокислого кальция, который отделяется от маточного раствора при помощи центрифуг или на фильтрпрессах. Осадок затем растворяется в возможно меньшем количестве воды, и раствор обрабатывается разбавленной серной кислотой:



Осадок гипса отфильтровывают и получают приблизительно 10-процентный раствор молочной кислоты, который затем подвергается дальнейшей обработке для получения более чистой кислоты.

Главнейшими методами очистки являются: перекристаллизация кальциевой соли, обесцвечивание растворов активированным углем и экстрагирование кислоты органическими растворителями. Примеси солей тяжелых металлов, могущих попасть в растворы, вследствие разъедания аппаратуры, удаляют осаждением их желтой кровяной солью.

«Сырая» молочная кислота 18—20-процентной концентрации упаривается в вакуум-аппаратах до концентрации в 50—80%, фильтруется и сливается в сборники для товарного продукта.

Молочная кислота брожения является рацемическим соединением правовращающей и левовращающей форм α — оксипропионовой кислоты. Это бесцветная сиропообразная жидкость, разлагающаяся при нагревании с образованием различных продуктов дегидратации. С большим трудом кристаллизуется под вакуумом в кристаллы, расплавляющиеся на воздухе ранее достижения температуры плавления чистой рацемической кислоты (18°).

Молочная кислота выпускается в продажу еще в виде так называемой пастообразной 70-процентной молочной кислоты, т. е. в виде густой или вполне застывшей массы. Такую массу (пасту) получают путем превращения части молочной кислоты (около 10%) в кальциевую соль, которая и образует твердый каркас. Для получения соли в кислоту добавляют мел в количестве 4%

к весу кислоты. В таком виде молочную кислоту легче хранить и транспортировать на большие расстояния.

Молочная кислота применяется в кожевенном производстве для декальцинирования (удаления извести) кож. Молочнокислый натрий и молочнокислая сурьма служат протравами при крашении тканей. В медицине молочная кислота служит для прижигания тканей органов и для введения в организм металлов в виде их солей (молочнокислые соли железа при малокровии, кальция — при рахите, магния — как слабительное, соли стронция, висмута и др.).

Большое применение молочная кислота имеет в пищевой промышленности, где она может заменять лимонную кислоту, например, в производстве конфет, безалкогольных напитков и т. п.

Она содержится во всех кислых пищевых продуктах. В ацидофильном молоке, кефире, кумысе и подобных продуктах содержание ее достигает одного процента.

Рекомендованное И. И. Мечниковым введение в организм кислых молочных продуктов основано на губительном действии молочной кислоты на болезнетворные бактерии.

Консервирование растительного сырья (квашение овощей, силосование кормов) также основано на угнетающем действии молочной кислоты на другие виды бактерий.

Производство молочной кислоты было организовано в нашей стране только после Октябрьской революции. Основой для организации производства послужили исследовательские работы, выполненные под руководством профессора В. Н. Шапошникова.

Интересно отметить, что синтетические методы получения молочной кислоты в промышленности еще не освоены и биохимический способ ее производства является единственным рентабельным способом.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

(лимоннокислое брожение)

Лимонная кислота широко распространена в растительном мире. Особенно много ее содержится в соке гранатов (до 9%) и в мякоти незрелых лимонов (до 6—7%), откуда она легко может быть выделена в виде средней кальциевой соли, плохо растворимой в холодной воде и хорошо растворимой в горячей. Она содержится также наряду с другими кислотами в плодах и листьях многих других растений — в мандаринах, апельсинах, клюкве (до 1,3%), крыжовнике, шиповнике, черной смородине, в листьях махорки и др.

Лимонная кислота находит применение при крашении тканей и в ситцепечатании, в медицине (соль железа), а главным образом в пищевой промышленности при приготовлении напитков и кондитерских изделий для улучшения их вкуса.

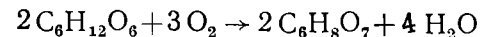
В прежнее время единственным способом производства лимонной кислоты было выделение ее из лимонов. В тридцатых годах текущего столетия был освоен промышленный способ получения лимонной кислоты микробиологическим путем из патоки; с этого времени этот способ является главным в производстве.

Большой интерес представляет производство лимонной кислоты из листьев махорки, где она находится в соединении с никотином. Содержание кислоты составляет в среднем около 7,5%, а иногда доходит до 14% к весу сухих листьев. Этот способ был предложен советским ученым академиком А. А. Шмуком в тридцатых годах текущего столетия.

Микробиологический способ получения лимонной кислоты был освоен в начале 30-х годов текущего столетия на основании работ В. С. Буткевича и С. П. Костычева, а в 1935 году был пущен первый завод (в Ленинграде).

Исходным материалом для получения лимонной кислоты являются сахаристые вещества. Под влиянием ферментов, выделяемых некоторыми видами плесневых грибов, сначала дисахариды расщепляются до моносахаридов (глюкоза, фруктоза), которые затем окисляются до лимонную кислоту.

Химизм превращения моносахаридов (глюкозы) в лимонную кислоту сложен и не выяснен с достаточной достоверностью. В общем виде этот процесс может быть выражен следующим уравнением:



Возбудителями процесса являются плесневые грибки вида *Aspergillus niger* из класса сумчатых грибов и семейства аспергилловых.

Процесс может быть осуществлен двумя способами, различными по технологическому оформлению: поверхностным и глубинным. В первом случае грибок разводится на поверхности питательного раствора, а во втором случае — во всей его массе.

Поверхностный способ. Исходным сырьем служит обычно сахароза (сахарный песок), но могут быть использованы и другие содержащие сахар продукты, например, кормовая патока.

Процесс производства из сахара заключается в следующем. Бродильный раствор, т. е. 15-процентный водный раствор сахара с добавлением небольших количеств минеральных солей NH_4NO_3 , NH_4Cl , KH_2PO_4 , $MgSO_4$ и очень небольшого количества солей Zn и Mn, разливается в кюветы — мелкие четырехугольные сосуды длиной 6,7 м, шириной 1,5 м, с высотой бортов 7 см (т. е. с общей площадью в 10 м²), сделанные из нержавеющей кислотоупорной стали и покрытые изнутри лаком.

Высота слоя раствора в кюветах 2 см, следовательно, на 1 м² площади находится 20 л раствора.

Таким образом, в каждый кювет заливается около 200 л раствора. Раствор засеивается спорами грибка *Aspergillus niger*,

приготовленными в специальном отделении завода, и кюветы переносятся в камеры бродильного отделения. Камера представляет собой прямоугольное, правильной формы, закрытое помещение с кирпичными стенами, покрытыми изнутри цементом и лаком.

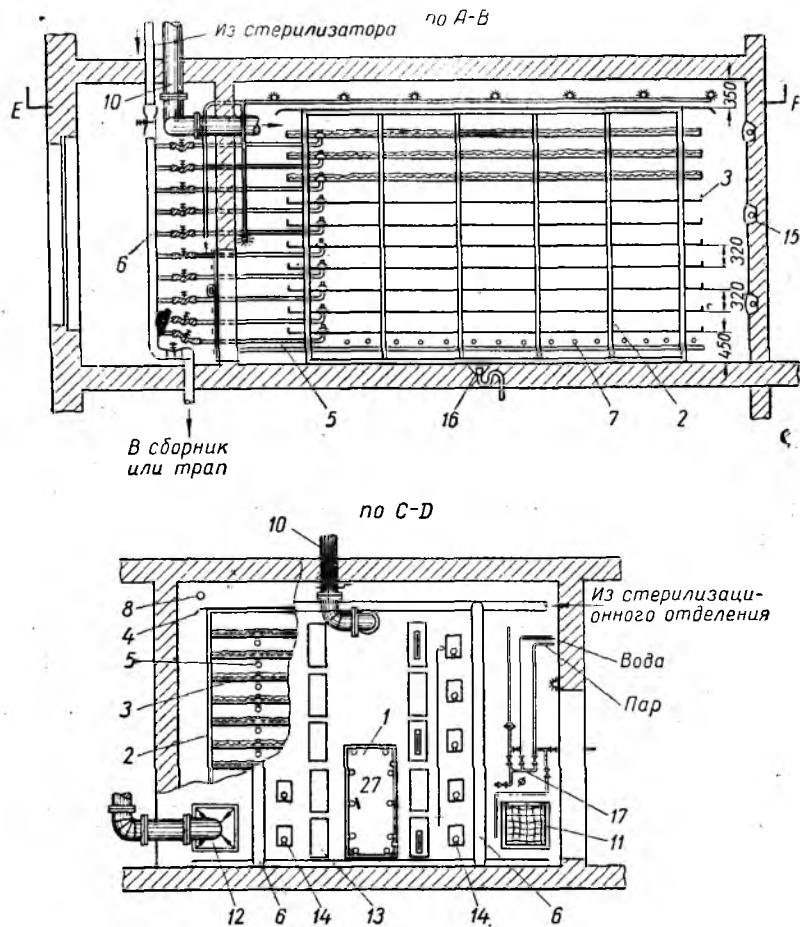


Рис. 56. Бродильная камера.

1 — дверь; 2 — стеллажи; 3 — кюветы; 4 — металлическая крыша; 5 — патрубок для налива и слива раствора; 6 — стояк продуктовой линии; 7, 8 — форсунки; 10 — труба для отвода воздуха; 11 — вентиляционное окно; 12 — труба для подачи воздуха; 13 — смотровые окна; 14 — осветительные окна с электролампочками; 15 — водонепроницаемые плафоны; 16 — труба для отвода воды; 17 — смеситель, из которого подается вода в форсунки.

В камерах установлены железные стеллажи (2), на каждом из которых по 10 кювет (3) с растворами (рис. 56).

В камерах имеются приспособления для вентиляции (11), для фильтрации поступающего туда воздуха, для регулирования температуры (водяные души-оросители и подводы пара). Кюветы

расположены одна ниже другой в 10 этажей. К каждой из них подведена труба, по которой наливаются и сливаются растворы.

В обслуживании камер устанавливается строжайший санитарный режим, так как для успешной работы требуются чистые культуры и стерильность всей аппаратуры, материалов и воздуха. Соблюдение этих условий является решающим в успехе работы завода. В камерах поддерживается температура в 32° , определенная степень влажности и освещенности (сильное освещение вредно). Аэрация, т. е. снабжение чистым воздухом, осуществляется путем нагнетания в камеры насосами воздуха, пропущенного через специальные стерильные фильтры.

Споры грибка начинают быстро давать молодые организмы, которые размножаются на поверхности, накапливая мицелий в виде тонкой вуалеобразной пленки. При температуре $34-36^{\circ}$ через 40—42 часа вырастает достаточно большая пленка, и питательный раствор из-под нее сливают и заменяют бродильным раствором.

Начинается интенсивный процесс образования лимонной кислоты. Грибная пленка с площадью в 1 м^2 в хороших условиях выделяет около 500—600 г, а в некоторых случаях до 800 г и больше лимонной кислоты в сутки.

На время брожения камера закрывается, процесс управляется по приборам (на современных заводах автоматически), наблюдение ведется через смотровые стекла. Температура в камере во время брожения 32° . Через определенные промежутки времени раствор, в котором почти закончилось брожение, сливается в сборник для кислотных растворов и под пленку гриба наливается свежий раствор сахара. Количество сливаний (8—12) зависит от интенсивности работы гриба. Весь цикл брожения продолжается 14—16 суток.

По окончании цикла после сливания сброженного раствора пленку гриба снимают с кювет и отправляют в запарники, где повторными кипячениями и отмывкой извлекают оставшуюся в мицелии кислоту.

Растворы после брожения содержат 2—6% кислот в пересчете на лимонную кислоту. 90—92% от общей титруемой кислотности приходится на лимонную кислоту, 6—4,5% на глюконовую и 4—3,5% на щавелевую. Остаточное содержание сахара 5—8%. С 1 м^2 площади кювет получается до 0,5 кг лимонной кислоты в сутки. Эти растворы направляют в химический цех для выделения чистой лимонной кислоты. Бродильную камеру и всю аппаратуру тщательно дезинфицируют и готовят для следующей зарядки.

Выделение чистой кислоты производится следующим образом. Сброженный раствор из сборников поступает в нейтрализатор — бак из кислотоупорной стали, снабженный барботером для нагревания содержимого острым паром и механической мешалкой.

Нагретый до кипения раствор кислот нейтрализуется очищенным мелом. При этом образуются кальциевые соли лимонной, глюконовой и щавелевой кислот.

Выделение лимонной кислоты основано на различной растворимости кальциевых солей лимонной и других кислот. Глюконово-кислый кальций хорошо растворим в холодной и горячей воде, лимоннокислый кальций лучше растворяется в холодной воде и плохо в горячей, а щавелевокислый кальций практически нерастворим. Таким образом, соли лимонной и щавелевой кислот выпадают в осадок, а глюконовокислый кальций и сахар остаются в растворе. Осадок отфильтровывается на нутч-фильтре и затем обрабатывается серной кислотой в особых реакторах.

Осадок, состоящий из гипса, щавелевокислого кальция и некоторых примесей, остается на нутч-фильтрах, а фильтрат, содержащий лимонную кислоту, двукратно упаривается для полного отделения гипса.

Раствор лимонной кислоты после отделения гипса поступает на кристаллизацию, которая производится в особых аппаратах — кристаллизаторах, представляющих собой котлы емкостью 1000 л из хромоникелевой стали, снабженные рубашками для охлаждения котла, мешалками и патрубками для загрузки и выгрузки.

Выпавшие при охлаждении раствора кристаллы отжимаются на центрифуге и подсушиваются в сушильных камерах при температуре не выше 35°, чтобы не вызвать потери кристаллизационной воды; из водных растворов лимонная кислота выкристаллизовывается с одной молекулой кристаллизационной воды: $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

Высушенные кристаллы лимонной кислоты просеиваются на механическом сите для отделения от случайных механических примесей, после чего кислота поступает на склад.

Маточные растворы, полученные при выпариваниях, фильтрации и центрифугировании, очищают от примесей посторонних солей и пускают в обработку для извлечения содержащейся в них лимонной кислоты.

Глубинный способ производства лимонной кислоты заключается в том, что размножение и рост гриба происходят во всей массе, по всей глубине жидкости.

Бродильный раствор, т. е. раствор сахара с добавкой солей, засеянный спорами гриба, наливается в цилиндрический бак с мешалками — ферментатор. При помощи мешалок раствор непрерывно перемешивается. Снизу через барботер интенсивно пропускается воздух. Регулирование температуры производится при помощи водяной рубашки. Процесс брожения протекает в течение 8—10 суток при температуре 30—33°.

По окончании процесса гриб убивается кипячением раствора, мицелий отделяется на фильтрпрессе и обрабатывается, как было описано, для выделения лимонной кислоты. Раствор поступает в

химический цех для выделения кислоты теми же методами, что и при поверхностном способе.

При правильном ведении процесса выходы лимонной кислоты составляют 60—80 кг на 1 м³ исходного раствора. Само собой разумеется, что и здесь должны соблюдаться все предосторожности против попадания посторонней микрофлоры.

Глубинный способ производства имеет ряд преимуществ перед поверхностным. Здесь больше возможностей для механизации процесса и осуществления механического управления, что позволяет лучше соблюдать стандартные условия и полностью исключает такие трудоемкие работы, как съемка гриба и мытье камер. Все это позволяет увеличивать мощность производства и его производительность. В настоящее время большинство предприятий работает по поверхностному методу, но он все более вытесняется глубинным методом.

Ацетоно-бутиловое брожение

Образование бутилового спирта при спиртовом и при маслянокислом брожениях было замечено еще в XIX веке. Но как новый вид брожения ацетоно-бутиловое брожение было подробно изучено только в начале XX века. Однако оно быстро нашло свое место в промышленности ввиду большой потребности в ацетоне и бутиловом спирте, особенно увеличившейся в период мировой войны 1914—1918 годов.

Интерес к тому или другому из этих продуктов изменялся в связи с изменениями в потребности. Вначале все внимание было направлено на получение ацетона, необходимого при производстве взрывчатых веществ, а бутиловый спирт не находил себе достаточного применения. Когда же было обнаружено, что бутиловый спирт является лучшим растворителем для нитроцеллюлозных лаков, военная промышленность стала требовать его в меньших количествах, чем ацетон.

И в настоящее время еще значительная часть потребности в ацетоне и бутиловом спирте покрывается за счет процессов брожения.

Исходным материалом для сбраживания является различное крахмалсодержащее растительное сырье: картофель, кукуруза, рис, рожь и др. Материал хорошо измельчается и проваривается в воде. Затор, содержащий 8—10% сухого материала (например, кукурузной муки), помещается в большие закрытые металлические чаны и заражается специальными культурами бактерий — *Bacillus butylicus*, *Bacillus acetobutylicus*, *Granulobacter butylicus* и др.

Брожение производится при 37—38°. Наблюдается обильное выделение газов — водорода и двуокиси углерода, которое через сутки достигает своего максимума, а затем резко снижается.

В виде газов выделяется около $\frac{2}{3}$ сбраживаемого материала; выход газов достигает 65—67% от веса углеводов, а выход ацетона и спирта вместе составляет лишь 33—35%.

В перебродившей бражке содержится около 2% по весу полезных веществ, из которых около 60% приходится на бутиловый спирт, 30% на ацетон и 10% на этиловый спирт.

Эти вещества разделяются и очищаются фракционированной перегонкой.

В растворе содержатся также небольшие количества масляной, уксусной, муравьиной и некоторых других кислот, которые не утилизируются.

Процессы ацетоно-бутилового брожения близки к процессам маслянокислого брожения. Однако здесь происходит потребление образующихся кислот, и они не накапливаются в значительных количествах.

Накопление бутилового спирта в концентрациях, превышающих 1%, сильно тормозит процесс брожения, а при содержании бутилового спирта в 1,5% брожение останавливается. Исходя из этих расчетов и берут концентрации углеводов в исходной смеси (5,5—6%). Если образующийся спирт удалять по мере его накопления экстрагированием касторовым маслом или другими растворителями (В. Н. Шапошников и М. Н. Бехтерева), то можно работать с заторами, содержащими до 30% крахмала.

Получение ацетона брожением налажено в СССР в 1935 году на основе работ В. Н. Шапошникова с сотрудниками. Советские инженеры А. Л. Малченко и И. С. Логоткин разработали непрерывные способы сбраживания крахмалсодержащих продуктов в ацетон и бутиловый спирт (1940).

Дальнейшие усовершенствования в деле получения этим путем ацетона и бутилового спирта должны заключаться в интенсификации процесса сбраживания и в использовании для этой цели различного непищевого сырья: кормовой патоки, гидролизатов древесины, отходов сельского хозяйства, сыворотки от производства сыра и т. п.

Работы в этом направлении с успехом ведутся в нашей стране (лаборатория профессора В. Н. Шапошникова).

Ацетон находит очень широкое применение. Он используется в производстве лаков, при получении ацетилцеллюлозы (ацетатный шелк) и нитроцеллюлозы (бездымный порох), органического небьющегося стекла, киноплёнок, целлулоида. Ацетон применяется в качестве растворителя ацетиленов при хранении его в баллонах (ацетоном пропитывают пористые материалы, например асбест). При помощи ацетона извлекают смолы из натурального каучука (каучук в ацетоне не растворяется), эфирные масла из растительных материалов, витамины, жиры и лекарственные вещества из растений (для извлечения пищевых веществ применяется очень чистый ацетон). Ацетон служит исходным продуктом для получения многих химических продуктов: иона (духи

«Диамен»), сульфоната (снотворное средство), хлороформа, йодоформа.

Нормальный бутиловый спирт применяется в качестве растворителя (особенно в производстве лаков), для получения сложных эфиров (тоже растворители) и других продуктов органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Шапошников, Техническая микробиология, «Советская наука», 1947.
2. С. И. Пронин, Амилотические ферменты и их роль в пищевой промышленности, Гизлегищепром, 1953.
3. «Использование микроорганизмов для переработки сельскохозяйственного сырья и кормов». Труды Всесоюзного научно-исследов. института сельскохозяйственной микробиологии, т. 12, вып. II, 1953.
4. В. Л. Кретович, Основы биохимии растений, «Советская наука», 1952.
5. Д. Н. Климовский и В. И. Стабников, Технология спирта, Пищепромиздат, 1955.
6. И. Я. Веселов и М. А. Чукмасова, Технология пивоварения, Пищепромиздат, 1955.
7. М. Г. Анненков, Производство уксуса, Пищепромиздат, 1951.
8. Г. И. Журавский и др., Производство пищевых кислот, Пищепромиздат, 1953.

ГЛАВА VI

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИРОВ

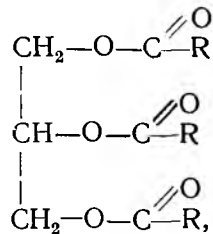
Общая характеристика жиров

Жиры наряду с белками и углеводами представляют собой одну из основных групп веществ, входящих в состав животных и растительных организмов. По химическому строению жиры являются сложными эфирами, в построении молекул которых участвует один и тот же трехатомный спирт-глицерин и предельные или непредельные кислоты алифатического ряда, содержащие четное количество углеродных атомов (от 4 до 24).

Из насыщенных кислот в образовании жиров принимают участие чаще всего стеариновая и пальмитиновая, а из непредельных — олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты; гораздо реже встречаются такие кислоты, как лауриновая, миристиновая, арахиновая и эруковая. В редких случаях в состав жиров входят оксикислоты, например рицинолевая, входящая в состав касторового масла¹.

Строение и физические свойства кислот, принимающих участие в построении молекул жира, даны в таблице 11.

Строение молекулы жира в общем виде выражается формулой:



где R — обозначает углеводородный радикал в остатке какой-либо кислоты (например, C₁₇H₃₅ — для стеариновой кислоты или C₁₇H₃₃ — для олеиновой). Как правило, радикалы содержат неразветвленные углеродные цепи.

Являясь обычно полными (тройными) эфирами глицерина, жиры носят еще название триглицеридов жирных кислот. Необходимо, однако, подчеркнуть, что в состав одной и той же молекулы

¹ Выражение «в состав жира входят кислоты», употребляемое для краткости, надо понимать, конечно, в том смысле, что в состав жира входят остатки кислот — CO—R, участвующих в образовании молекулы жира.

Таблица 11

Строение и физические свойства главнейших жиробразующих кислот

№	Название кислоты	Формула строения	Эмпирическая формула	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Удельный вес при темпера-
1	Каприловая	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	C ₈ H ₁₆ O ₂	16,7	237	0,910
2	Каприновая	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	31,6	268	0,889
3	Лауриновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	48	225/100 мм	0,869
4	Миристиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	59,3	200/100 мм	0,853
5	Пальмитиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	63,1	271/100 мм	0,849
6	Стеариновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	69,6	291/110 мм	0,847
7	Арахиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	77	205/1 мм	0,824
8	Олеиновая	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	14	285/100 мм	0,900
9	Линолевая	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH = CHCH ₂ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-9,5	229/16 мм	0,903
10	Линоленовая	CH ₃ CH ₂ CH = CHCH ₂ CH = CHCH ₂ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-11	230/17 мм	0,914
11	Рицинолевая	CH ₃ (CH ₂) ₉ CHONCH ₂ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	5	226/10 мм	0,954
12	Эруковая	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH = CH(CH ₂) ₁₁ COOH	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	33	281/30 мм	0,860

обычно входят остатки разных кислот, т. е. R могут быть различными.

Природные жиры представляют собой смеси глицеридов различных кислот. Например, в жире молока наряду с главными составными частями — глицеридами пальмитиновой, миристиновой, стеариновой и олеиновой кислот — содержатся в небольшом количестве глицериды низших жирных кислот: масляной, капроновой, каприловой и каприновой.

Кроме главной составной части — смеси сложных эфиров, природные жиры всегда содержат примеси других веществ — остатки белков, углеводов и солей (из клеточного сока растений), стерины и стериды, воски, фосфатиды, витамины, ферменты и продукты их распада¹. Растительные жиры могут еще содержать небольшие количества каротина, хлорофилла, ксантофилла, а также эфирных масел. Многие из перечисленных примесей мешают дальнейшей переработке жиров, способствуют их порче при хранении, и поэтому их необходимо предварительно удалить, что достигается очисткой, или так называемой рафинацией.

Жиры образуются в каждом животном и растительном организме. У животных они содержатся в тканях почти всех органов, но особенно усиленно накапливаются в подкожной ткани и в брюшной полости. В растениях жировые вещества откладываются в семенах, но в небольших количествах встречаются в листьях, корнях и коре.

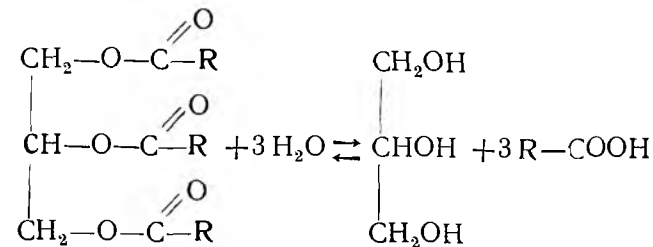
В составе и строении животных и растительных жиров принципиальной разницы нет, но, как правило, растительные жиры содержат в составе своих молекул больше остатков ненасыщенных кислот и поэтому плавятся при более низких температурах, а при обыкновенных условиях представляют собой более или менее вязкие жидкости. Растительные жиры обычно называют маслами².

¹ Стеринами, или стеролами, называют циклические спирты, в основе строения которых лежит ядро гидрофенантрена (например, холестерин). Стериды — сложные эфиры этих спиртов с кислотами. В состав восков входят главным образом высшие спирты. Фосфатиды — жироподобные вещества, являющиеся также сложными эфирами глицерина, в состав молекул которых входят остатки фосфорной кислоты. Ферменты в своей основе состоят из белков. Витамины — физиологически активные вещества разнообразного химического состава и строения, наличие которых в крайне малых количествах в пище необходимо для нормальной деятельности организма человека и животных. Многие витамины входят в состав ферментов (в качестве составных частей протетических групп или коферментов).

² К маслам относятся любые не смешивающиеся с водой жидкости, обладающие несколько повышенной вязкостью. По химическому составу и свойствам это могут быть совершенно различные вещества. Так, бывают минеральные масла (нефтяные, каменноугольные), представляющие собой смеси углеводородов, синтетические смазочные масла различного химического состава (например, фторпроизводные); эфирные масла растений представляют собой смеси большого числа различных веществ, главным образом терпенов. Жиры представляют собой особую группу маслянистых веществ. Таким образом, ни в коем случае нельзя отождествлять понятия «жир» и «масло».

Главнейшие особенности в физических свойствах жиров — это нерастворимость в воде, меньший по сравнению с водой удельный вес и большей частью отсутствие четкой температуры плавления ввиду наличия в составе жира глицеридов различного строения.

Из химических свойств наиболее характерным является способность гидролизаться с образованием глицерина и кислот (омыление):



Реакция омыления протекает быстрее и полнее при участии щелочи, так как в этом случае вместо свободных кислот образуются их соли (R—COONa) и реакция становится необратимой. Получаемые соли высших карбоновых кислот называются мылами (поэтому реакция и получила название «омыление»).

Для химической характеристики жиров на практике определяют следующие показатели.

1. Число омыления — количество миллиграммов KOH, идущее на омыление 1 г исследуемого жира. Низкое число омыления указывает на наличие в жире значительного количества неомыляемых примесей. Кроме того, число омыления дает представление о величине молекулярного веса кислот, входящих в состав жира, так как чем больше их молекулярный вес, тем меньше пойдет щелочи на омыление одной и той же навески жира различного состава.

2. Кислотное число — количество миллиграммов KOH, затрачиваемое на нейтрализацию свободных кислот, содержащихся в 1 г жира.

3. Йодное число — количество граммов йода, присоединившееся к 100 г исследуемого жира. Йодное число характеризует степень ненасыщенности жира, т. е. содержание в нем непредельных кислот.

В народнохозяйственной практике жиры используются главным образом в качестве пищевых продуктов, а также подвергаются более или менее сложным химическим превращениям.

В жироперерабатывающих химических производствах используются главным образом растительные жиры: подсолнечное, конопляное, льняное, хлопковое, кедровое, туиговое, соевое, горчиное, кукурузное, оливковое, кокосовое, пальмовое, касторовое и другие масла. Используются также жиры рыб и морских живот-

ных¹. Описание способов использования их целесообразно расположить по степени сложности химических превращений, которым жир подвергается.

ПРОИЗВОДСТВО ОЛИФ, ЛАКОВ, ЛИНОЛЕУМА

Многие растительные масла находят непосредственное промышленное применение в производстве кроющих материалов (олиф, лаков, красок), промасливающих материалов в текстильной промышленности, для пропитывания строительных материалов (например, бетонов), в кожевенном производстве, в производстве пластмасс, в фармации и парфюмерном производстве.

Производство олиф. Наиболее распространенным методом предохранения металлов, дерева и других строительных материалов от разрушения является покрытие их масляными красками. Последние представляют собой суспензии красящего вещества в масле, причем защитное действие зависит именно от масла. Роль масла заключается в том, что оно после нанесения на поверхность предмета подвергается процессам окисления и полимеризации, в результате чего образуется пленка, стойкая к действию атмосферных агентов. Превращение жидкого масла в твердую пленку носит название «высыхание».

Способность к высыханию зависит от строения кислот, входящих в состав жира, и характерна не для всех масел. Такие масла, как льняное, конопляное, перилловое, ореховое, относятся к так называемым высыхающим маслам, так как они содержат много глицеридов высоконепредельных кислот — линолевой и линоленовой. За счет двойных связей этих кислот и происходят главным образом процессы окисления и полимеризации, приводящие к образованию стойких пленок.

Такие масла, как оливковое, арахисовое, рапсовое, сурепное, горчичное, не высыхают, а только загустевают на воздухе, так как они содержат мало глицеридов высоконепредельных кислот; они и называются невысыхающими.

Подсолнечное, хлопковое, кукурузное, соевое, рыжиковое масла занимают промежуточное положение: они дают мягкие, часто липкие пленки, более легкоплавкие и растворимые. Такие масла называются полувсыхающими.

Для высыхания масел в их натуральном состоянии требуется несколько суток. Для ускорения высыхания и образования более стойких пленок к натуральному маслу добавляют вещества, ускоряющие процессы окисления и полимеризации, так называемые сиккативы, или сушки. Такими веществами являются соли кобальта, марганца и свинца, кислот жирного ряда, нафтенных

или смоляных. На практике используют обычно смеси нескольких из указанных солей.

Ускорению высыхания способствует также нагревание масла и пропускание через него воздуха при повышенной температуре. Все эти процедуры (добавление катализатора — сиккатива, продувка воздухом и нагревание) способствуют образованию перекисных соединений, которые согласно теории А. Н. Баха являются инициаторами окислительных и полимеризационных процессов.

Жировые масла, которым путем указанной обработки и введения катализаторов придана способность к быстрому высыханию, называются олифами. Если скорость высыхания пленки одного из наиболее быстро высыхающих масел — льняного — равна 3—5 суткам, то олифа из льняного масла высыхает в течение нескольких часов.

Для приготовления олиф используют высыхающие и полувсыхающие масла, а также рыбий жир и жир морских млекопитающих (ворвань).

Процесс изготовления олиф сводится к следующему. Поступившее на завод сырье несколько очищается путем отстаивания и фильтрации и подается на варку. Варка производится в больших котлах с мешалками и приспособлениями для продувания воздуха. Котел обогревается водяным паром. Температура масла поднимается в течение 1 часа до 100°, затем в течение 3,5—4 часов масло постепенно нагревается до 140° до прекращения вспенивания, причем все время продувается воздух. Затем продувание воздуха прекращается и вносится сиккатив.

Сиккативы готовятся путем смешивания продутого масла с соединениями свинца (окись свинца, или глет PbO, свинцовый сурик Pb₃O₄, уксуснокислый свинец), марганца (пиролюзит MnO₂, уксуснокислый или сернокислый марганец), кобальта (гидрат закиси, уксуснокислый кобальт), цинка (ZnO) и кальция (CaO (OH)₂, CaCl₂).

Для различных масел применяют сиккативы различного состава. Обычно в них содержатся соединения 2—3 металлов с таким расчетом, чтобы каждого металла содержалось 0,04—0,08% к весу олифы. (Кальция берется меньше — около 0,012%).

После введения сиккатива олифу перемешивают и перекачивают в отстойники, где она отстаивается в течение двух суток для отделения взвешенных примесей. Иногда ее фильтруют.

Имеются и другие варианты метода приготовления олиф.

При обработке масел кислородом воздуха, особенно при повышенных температурах, необходимо считаться с тем обстоятельством, что окислительные процессы, которые при этом происходят, являются процессами сильно экзотермическими и при перегреве возможно воспламенение масла (самовозгорание сложных в кучу масляных тряпок или пакли может произойти именно по этой причине).

¹ Успешная работа советских китобойных флотилий в Антарктиде и на Дальнем Востоке дает стране большие количества китового жира, являющегося одним из основных видов сырья для гидрогенизационной промышленности.

При нанесении олифы (вместе с краской) на поверхность предмета глицериды окисляются по двойным связям в остатках кислот, давая соединения типа перекисей. Как исходные глицериды, так и вновь образовавшиеся продукты окисления вступают в реакции коиденсации и полимеризации. Сложная смесь этих полимеров, из которых состоит защитная пленка, получила название оксинов.

Пленки из льняного масла называются линоксинами. Это твердая, эластичная масса, не набухающая в воде и практически нерастворимая в обычных растворителях.

В качестве защитных покрытий используют также специально приготовленные смеси из растительных масел, растворителей и природных или синтетических смол или битумов¹. Такие смеси называют масляными лаками.

Из природных смол используют главным образом копал² и продукты этерификации канифоли, из синтетических — фенолоальдегидные смолы (искусственный копал).

Для получения лака масло нагревают до 280—290° («уплотняют»), сплавляют со смолами, охлаждают до 170° и разбавляют полученный сплав каким-нибудь растворителем (бензином, скипидаром), взятым в количестве 40—45% от веса сплава. При разбавлении в смесь прибавляют сиккативы. Полученный таким образом раствор очищают фильтрацией или центрифугированием и оставляют стоять (выдерживают).

Свойства лака зависят от качества исходного масла и смолы, а также от соотношения их количеств. На 1 часть смолы берут от 1 (и менее) до 5 частей масла.

Масляные лаки применяются чаще всего для приготовления эмалевых масляных красок. При высыхании таких лаков получается твердая пленка, устойчивая к действию атмосферы.

На свойстве льняного масла окисляться под действием кислорода и превращаться в твердый (желатинообразный) продукт основано производство линолеума. Для его приготовления линоксин (окисленная олифа) сплавляется с копаловыми смолами и канифолью, образуя так называемый линоксинный цемент. Последний смешивается с пробковой или древесной мукой и красителем. Полученная масса подогревается, наносится на холст и уплотняется на нем при помощи горячих каландров. Полученный

¹ Битумами в широком смысле слова называют природные органические вещества, растворимые в органических растворителях (в смеси спирта с бензолом, в хлороформе и др.). В более узком смысле под битумами подразумевают составные части или продукты переработки каменного угля, нефти, сланцев и торфа, обладающие твердой или вязкой консистенцией и растворимые в указанных растворителях.

² Копалом называют природные ископаемые смолы, являющиеся, по видимому, продуктами окисления эфирных масел, которые долгое время находились в земле.

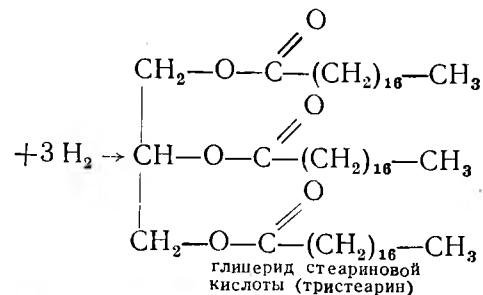
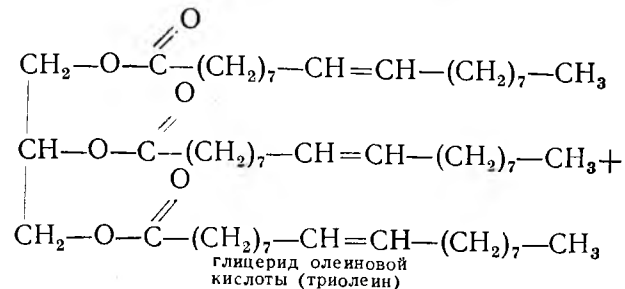
Искусственными копалами называют фенолальдегидные смолы, эфиры канифоли и т. п.

в виде листов материал окрашивается с одной стороны противогнилостной масляной краской. Линолеум является прекрасным материалом для покрытия полов, лабораторных и кухонных столов и т. п. Он прочен, трудно поддается истиранию, стоек по отношению к кислотам, но не стоек к действию щелочей.

В настоящее время материалы типа линолеума изготавливаются на основе глифталевых или полихлорвиниловых смол, полиизобутилена, нитроцеллюлозы и других пластмасс. В качестве наполнителя обычно применяют асбестовую муку.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ

Реакция гидрогенизации жиров заключается в присоединении водорода по месту двойных связей в радикалах ненасыщенных кислот с образованием глицеридов насыщенных кислот. Таким образом, например, из глицерида олеиновой кислоты получается глицерид стеариновой кислоты:

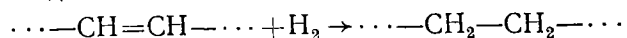


Практический смысл этой реакции заключается в том, что из жидких жиров получают твердые. Таким образом, представляется возможность растительные жиры, природные ресурсы которых гораздо богаче, превратить в твердые жиры, аналогичные животным жирам, которые являются более ценными в качестве пищевых продуктов и сырья для промышленности.

В разработке вопросов теории и практики гидрирования жиров многое сделано русскими учеными. Профессором С. А. Фокиным было показано, что наиболее активными катализаторами

реакции гидрогенизации жиров являются металлы группы платины (особенно палладий и платина), и впервые в мире был осуществлен процесс гидрогенизации жиров в присутствии этих катализаторов. Им же была разработана технология производства на никелевом катализаторе, предложенном в 1905 году французскими учеными Сабатье и Сандереном. В 1909 году в Нижнем Новгороде был пущен первый в мире гидрогенизационный завод, работой которого руководил инженер Вильбушевич, разработавший конструкции многих аппаратов, применяющихся на гидрогенизационных заводах. В советское время производство отвержденных жиров (саломаса) значительно расширено и проводятся научно-исследовательские работы по усовершенствованию процессов гидрогенизации.

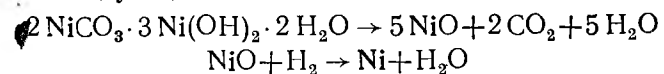
Реакция гидрирования является простейшей химической реакцией присоединения:



Однако и с теоретической стороны и при осуществлении ее в производстве имеется ряд особенностей, которые необходимо учитывать.

Главное заключается в создании условий для работы катализатора.

Катализатором является мелко раздробленный никель. Процесс его изготовления заключается в следующем. На раствор сернокислой соли никеля действуют содой, причем образуется основная углекислая соль. Эту соль нагревают в атмосфере водорода до 250°. При этом происходит восстановление металлического никеля по следующей схеме:



Процесс восстановления обычно производят непосредственно в автоклаве, где происходит гидрирование; высушенные углекислые соли смешиваются на вальцах с маслом, и полученную жидкую пасту загружают в горячее масло, находящееся в автоклаве, куда затем подается и водород. Никель образуется в реакционной массе в виде мелкого порошка черного цвета и начинает действовать как катализатор.

Иногда соли высушивают путем нагревания в масле и получают темно-зеленую, почти черную массу (краску), которую и загружают в масло. Иногда никель наносят на какой-нибудь инертный носитель — трепел, кизельгур и т. п. При изготовлении катализатора обычно к никелевой соли прибавляют сернокислую медь, с которой происходят те же реакции, что и с сернокислым никелем. Медь способствует снижению температуры процесса восстановления никеля.

Процесс приготовления катализатора — ответственная и сложная операция; она описывается в специальных курсах. За-

дача состоит в том, чтобы придать частицам металла определенное кристаллическое строение с максимально развитой поверхностью, свободной от всяких посторонних веществ, т. е. обеспечить высокую активность катализатора.

Оптимальной температурой для работы восстановленных никелевых гидрирующих жиры катализаторов является 180—200° в зависимости от качества водорода и жиров.

Способы получения водорода для гидрирования описаны в курсах технологии жиров или в специальных руководствах. На заводах используют хорошо очищенный водород, получаемый по железо-паровому способу, или очень чистый электролитический водород.

Химические процессы при гидрировании жиров не сводятся только к насыщению непредельных кислотных радикалов жира. Под действием водорода претерпевают изменения и другие составные части жира: стерины восстанавливаются до гидроароматических углеводородов; восстанавливаются витамины А и Д и полностью теряют свою биологическую ценность (витамин Е сохраняется); гидрируются фосфатиды и могущие образоваться при расщеплении жиров непредельные углеводороды; окрашенные вещества (например, каротин) при восстановлении теряют свою окраску; многие пахнущие вещества теряют свой специфический запах.

Наличие большого количества примесей и продуктов распада в рапсовом и сурепном маслах, в жире рыб и морских животных является причиной того, что эти жиры гидрируются с большим трудом.

На скорость реакции гидрирования, конечно, оказывает влияние и химическое строение кислот, входящих в состав жиров, т. е. длина углеродной цепи и порядок расположения двойных связей. Как правило, быстрее гидрируются кислоты с меньшим количеством углеродных атомов в молекуле. Чем больше в молекуле жира двойных связей, тем быстрее, естественно, идет поглощение водорода. Исследователями отмечается определенная ступенчатость в порядке насыщения двойных связей и в отдельных случаях избирательное действие катализатора.

Повышение давления эффективно увеличивает скорость присоединения водорода.

Как и при всяком гетерогенном процессе, важное значение имеет тщательное перемешивание реакционной массы, обеспечивающее наилучший контакт между реагирующими веществами (газообразным водородом и жидким жиром) и твердым катализатором.

Гидрогенизация жира осуществляется в автоклавах, размещенных в автоклавном отделении гидрогенизационного цеха завода. (Другие отделения этого цеха являются вспомогательными: в них производится подготовка водорода, приготовление катализатора, очистка водорода.)

Автоклав представляет собой цилиндрический сосуд (рис. 57), сделанный из кислотоупорной стали и покрытый толстым слоем (10 см) термозоляционного материала. Емкость его рассчитана на загрузку 5—6 т жира; сверху автоклав имеет пространство, заполняемое водородом, высотой 1—1,5 м. Внутри автоклава имеются трубы, подводящие водород в нижнюю его часть. Около барботера, которым заканчивается труба, установлена мешалка (7), благодаря быстрому вращению которой водород распределяется мельчайшими пузырьками в жире со взвешенными в нем частичками катализатора. Для подогревания масла и для охлаждения саломаса внутри автоклава размещены змеевики (5 и 6). Автоклав рассчитан на работу под давлением (рабочее давление внутри аппарата до 3 ат).

Контрольно-измерительные приборы (термометры, манометры) смонтированы на доске, укрепленной около аппарата и на самом аппарате.

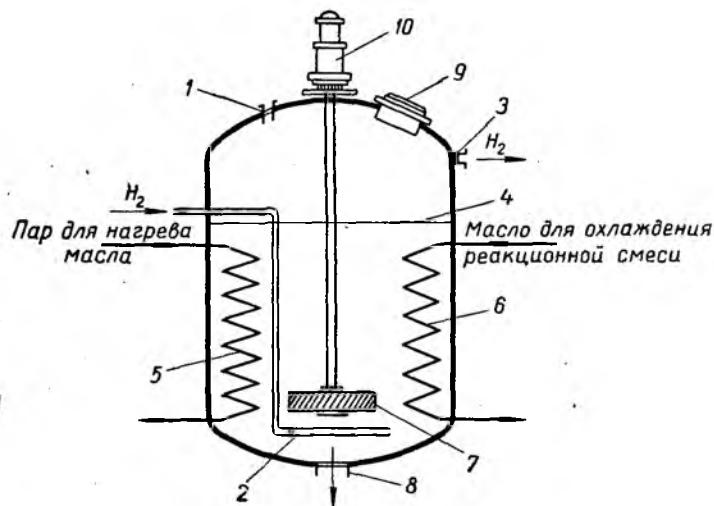


Рис. 57. Автоклав для гидрирования жиров.

1 — патрубок для впуска масла и катализатора; 2 — барботер для водорода; 3 — патрубок для отвода избыточного водорода; 4 — уровень масла в автоклаве; 5 — система змеевиков для нагрева масла; 6 — система змеевиков для охлаждения саломаса; 7 — мешалка; 8 — слив саломаса; 9 — люк; 10 — редуктор.

Работа по периодическому методу производится следующим образом. Перед началом работы автоклав и подводящие трубы продуваются водородом так, чтобы в них совершенно не осталось воздуха; затем в автоклав загружается рафинированный, т. е. очищенный обработкой щелочью и высушенный, жир и нагревается до 160—200° (иногда нагрев производится в специальных подогревателях). Загружается суспензия катализатора в

масле. Катализатор берется из расчета 0,5—1 кг металла на 1 т жира. После этого дают сильную струю водорода и пускают в ход мешалку. Подаваемый в автоклав водород не успевает полностью вступить в реакцию, и его избыток непрерывно отводится из аппарата. Подача водорода производится под давлением при помощи компрессоров.

Реакция гидрирования является экзотермической, и о ходе процесса судят по повышению температуры. При опасности перегрева пускают в ход холодильные приспособления. Допускаемая степень перегрева зависит от качества обрабатываемого жира и от активности катализатора. Хорошие растительные жиры (льняное, хлопковое, конопляное, подсолнечное масла) на медно-никелевых катализаторах гидрируют при температуре около 200°, а рыбы жиры и ворвань при 200—230°.

Продолжительность гидрогенизации зависит от качества жира, температуры, активности катализатора и требуемой степени гидрогенизации. В среднем она составляет 3—5 часов с момента достижения указанной выше температуры.

По достижении необходимой степени насыщения жир из автоклава спускают в приемники. Получается полужидкая в теплом виде темно окрашенная масса, которая называется саломасом. Его охлаждают при перемешивании (чтобы не осел катализатор) до 120—140° и перекачивают на фильтрпрессы для отделения катализатора. Иногда катализатор отделяют отстаиванием. До отфильтровывания горячий жир нигде не соприкасается с воздухом.

Гидрогенизацию считают законченной, когда гидрогенизат (саломас) достигает требуемой температуры плавления (31—36° для пищевых саломасов и 42—48° для технических).

Отфильтрованный саломас перекачивают в хранилища — большие железные чаны, а иногда в расплавленном виде он перекачивается или поступает самотеком в железнодорожные или автоцистерны.

Теоретически вес саломаса должен быть больше веса исходного жира за счет присоединения водорода, но так как этот привес незначителен, то на практике вес полученного продукта меньше, чем исходных: выходы снижаются вследствие потерь масла при рафинировании (на образование побочных продуктов), в промывных водах и в отходящей, так называемой катализаторной, грязи.

Выходящий из автоклава водород подвергается очистке. Сначала от него отделяются капли масла в особых каплеуловителях, затем он промывается водой в скрубберах, иногда еще просушивается едким натром. Очищенный водород снова идет в гидрогенизационный аппарат. Циркуляция водорода может продолжаться до тех пор, пока он не загрязнится настолько, что заметно уменьшится скорость гидрирования. В циркулирующем водороде содержание водорода должно быть не меньше 90%.

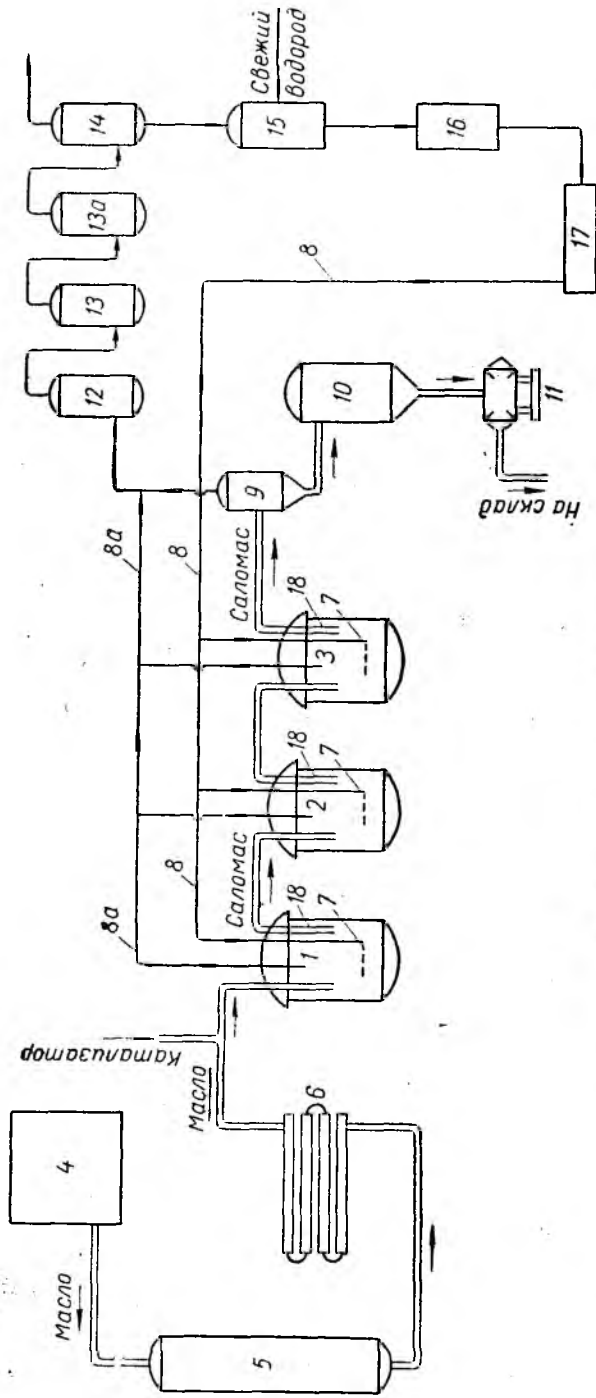


Рис. 58. Схема непрерывной гидрогенизации жиров.

1, 2, 3 — автоклавы; 4 — бак; 5 — сборник горячего масла; 6 — теплообменник; 7 — барботер; 8 — линия подачи водорода; 8а — линия отходящего водорода; 9 — газоотделитель; 10 — сборник саломаса; 11 — фильтрпресс; 12 — ловушка; 13 и 13а — скрубберы; 14 — каплеотделитель; 15 — смеситель; 16 — фильтры; 17 — осушитель.

На получение 1 т пищевого саломаса расходуется 45—50 м³ водорода.

Отделенный от саломаса отработанный катализатор снимается с фильтрующей ткани и направляется, если он еще достаточно активен, для повторного использования или на регенерацию.

Различные сорта саломасов идут на приготовление маргарина и на технические нужды, т. е. производство мыла и глицерина.

За последние годы гидрогенизационные заводы нашей страны переоборудуются для работы по непрерывному методу. На рисунке 58 представлена принципиальная схема непрерывной гидрогенизации жиров.

Масло, подлежащее гидрированию, заливается в бак (4) в количестве, обеспечивающем суточную потребность. Отсюда оно через счетчик, сборник горячего масла (5) и теплообменник (6) подается насосами в нижнюю часть автоклава (1).

Охлаждение масла в автоклавах производится путем введения холодного масла в змеевики, вделанные внутрь автоклавов (на схеме змеевики не показаны). Нагретое в змеевиках масло поступает в сборник горячего масла. Регулирование температуры и потоков масла производится автоматически. В случае перегрева масла автоматически включаются дополнительные водяные холодильники.

Вместе с маслом в автоклав подается катализатор. Масло, прошедшее в автоклаве (1) первую стадию гидрирования, непрерывно подается вместе с катализатором во второй автоклав (2) при помощи газлифта, т. е. давлением подаваемого по трубам водорода. Таким же образом реагирующая смесь подается и в третий автоклав (3). Из третьего автоклава продукт гидрирования газлифтом направляется в газоотделитель (9), а оттуда в сборник саломаса (10).

Контроль за процессом гидрирования осуществляется путем анализа проб, отбираемых в соответствующих точках движения реакционной массы по линии газлифтов.

Из сборников саломаса смесь готового саломаса с катализатором направляется под давлением водорода через теплообменник на фильтрпрессы (11). Отфильтрованный саломас с фильтрпрессов передается на склад готовой продукции.

Водород для гидрирования подается по общей линии (8) отдельно в каждый автоклав и входит в масло через барботер (7). Не вступивший в реакцию водород выходит из верхней части автоклава и поступает в общую циркуляционную линию (8а).

Водород, вышедший из автоклава, проходит регуляторы давления, поступает в ловушки (12) для улавливания брызг жира. унесенных из автоклава, затем в водяной и щелочной скрубберы (13 и 13а) для поглощения двуокиси углерода и растворимых в воде веществ и затем в каплеотделитель (14). Из каплеотделителя он поступает в смеситель (15), где смешивается со свежим водородом, поступающим из газгольдера. Из смесителя водород

через систему фильтров (16) и осушитель (17) снова поступает в трубы для подачи в автоклавы.

Таким образом, водород непрерывно циркулирует по системе, частично расходуясь на процесс гидрогенизации с пополнением этой затраты за счет добавления свежего водорода. Однако с течением времени циркулирующий водород загрязняется постепенно накапливающимися трудно удаляемыми примесями, например метаном и окисью углерода; скорость гидрирования снижается, и тогда приходится удалять циркуляционный водород и продувать всю систему аппаратов свежим водородом.

Введение непрерывного метода гидрогенизации жиров значительно увеличивает производительность аппаратов; качество выпускаемого саломаса также повышается, а себестоимость снижается.

ПРОИЗВОДСТВО МАРГАРИНА

Маргарином называют пищевой жировой продукт, представляющий собой смесь гидрогенизированных высококачественных растительных и животных жиров и некоторых других питательных, вкусовых и красящих веществ. Как и сливочное масло, маргарин представляет собой жироводную эмульсию смешанного типа — «жир в воде» и «вода в жире».

Основным сырьем для приготовления маргарина являются пригодные в пищу растительные жиры — подсолнечное, хлопковое, соевое, кукурузное и другие масла и жиры морских млекопитающих (китов, дельфинов и др.) и рыб. Эти жидкие жиры путем гидрирования превращаются в твердые и в таком виде идут на приготовление маргариновых смесей. Для выработки некоторых сортов столовых маргаринов применяется говяжье, баранье и свиное сало. Добавками, имеющими питательное значение, являются молоко, сливочное масло и яичный желток. Молоко добавляется в сквашенном виде и служит для придания маргарину молочнокислого вкуса и аромата, свойственного сливочному маслу. Сливочное масло в количестве до 25% вводится в состав столовых, так называемых сливочных маргаринов. Яичный желток прибавляется в качестве эмульгатора¹. Так как эмульгирующее действие зависит от присутствия в желтке фосфатидов, в частности лецитина, то белок иногда заменяют лецитином, выделяемым из желтков. В последнее время с успехом используют искусственные эмульгаторы, получаемые, например, нагреванием триглицерина (продукт конденсации молекул глицерина) с растительным маслом. Для придания маргарину светло-желтого цвета в него вводят растворимые в жирах естественные (а за границей и искусственные) красящие вещества, например каротин (крася-

¹ Эмульгаторами называются вещества, придающие устойчивость эмульсии. Они образуют на поверхности капелек дисперсной фазы адсорбционный слой, препятствующий слиянию капелек, т. е. разрушению эмульсии.

щее вещество моркови) или красящее вещество семян растения анатто, произрастающего в южных странах. В последнее время начинают применять красители, получаемые из шиповника и облепихи. Для придания запаха, свойственного сливочному маслу, добавляют диацетил ($\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$) в количестве 0,001—0,003 г на 1 т маргарина. Чтобы еще больше приблизить свойства маргарина к свойствам сливочного масла, прибавляют витамины А и Д (витамин Е сохраняется при обработке жиров).

Для улучшения вкуса добавляется некоторое количество сахара и соли.

Аппаратурное оформление производства маргарина несложно. Тщательно рафинированные жиры и молоко, предварительно подогретые, подаются в смеситель — луженый железный котел емкостью в 2000 л с пароводяной рубашкой. Сюда же вводятся в определенной последовательности остальные составные части маргарина. Смесь тщательно перемешивается с помощью пропеллерных мешалок, затем поступает в эмульсатор — аппарат, в котором из жиров и молока получается высокодисперсная эмульсия. Эмульсия подается далее на холодный барабан, с которого сходит в виде маргариновой стружки. Последняя попадает в бункер и затем в шнековую месильную машину, из которой готовый маргарин поступает на расфасовку и упаковку.

Хорошо приготовленный маргарин представляет собой ценный пищевой продукт, по своей калорийности и усвояемости не уступающий сливочному маслу. Для сравнения приводим таблицу состава сливочного масла и маргарина.

Таблица 12
Состав сливочного масла и маргарина (в %)

Составные части	Сливочное масло	Маргарин
Жир	82—84	82—84
Белки	0,5—0,7	0,5—1,0
Углеводы	0,3—0,7	0,5—1,0
Соль и зола	0,1—2,0	0,2—2,0
Лецитин	0,05	0,75
Вода	до 15,0	до 15,0

Калорийность жиров сливочного масла 8800—9300 ккал/кг, а калорийность жиров маргарина 9450—9800 ккал/кг.

В России маргарин путем облагораживания животного сала начали изготавливать с 1873 года в Петербурге. Но начало широкого развития производства маргарина относится к 30-м годам.

Методы производства и качество маргарина в настоящее время трудно сравнить с тем, что было до революции, и даже с тем, что было 10—15 лет тому назад. Выпускаемый в настоящее время маргарин представляет собой вполне гигиенический, легко усваиваемый организм питательный продукт, обладающий хорошими вкусовыми качествами и достаточной биологической ценностью.

ПРОИЗВОДСТВО ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ГЛИЦЕРИНА

Производство указанных веществ основано на способности жиров гидролизываться (см. стр. 193).

Особенностью этой реакции является то, что она обратима, и, значит, для того чтобы сдвинуть равновесие в правую сторону, т. е. для получения хороших выходов глицерина и кислот, надо брать по возможности больше воды и создать условия для выведения из сферы реакции глицерина и кислот. Ускорению реакции способствуют повышение температуры и наличие катализаторов, каковыми являются ионы водорода и ионы гидроксила. Скорость гидролиза жиров зависит также от их состава. Жиры, в состав которых входят более низкомолекулярные кислоты, гидролизуются быстрее. Насыщенные кислоты отщепляются легче, чем ненасыщенные с тем же числом углеродных атомов.

Методы расщепления жиров

Возможны следующие способы расщепления¹ жиров: 1) с помощью серной кислоты, 2) с помощью окислов цинка, кальция или магния, 3) с помощью фермента липазы, 4) путем переэтерификации действием метилового спирта (вместо глицеринового эфира получают метиловые эфиры кислот, входивших в состав жира, а глицерин освобождается), 5) с помощью серной кислоты и «контакта Петрова» и 6) безреактивный метод расщепления, в котором в отличие от первых пяти применяется только вода. Из этих методов на заводах Советского Союза применяются главным образом два последних, которые и будут в дальнейшем описаны.

Сущность реактивного, или контактного, метода расщепления жиров заключается в нагревании жиров в присутствии разбавленной серной кислоты и так называемого контакта Петрова, т. е. 40-процентного раствора сульфокислот, получающихся сульфированием нафтяных углеводородов, содержащихся в определенных нефтяных погонах, при обработке их олеумом. Роль этого реагента заключается в том, что: во-первых, он способствует образованию эмульсии жира, во-вторых, способствует проникновению воды в массу жира, так как, растворяясь в жирах (особенно хорошо в присутствии свободных жирных кислот, образующихся при расщеплении жира), он увлекает за собой воду, в-третьих, он служит поставщиком ионов водорода (являющихся катализаторами), так как сульфокислоты хорошо диссоциируют в водных растворах.

Процесс расщепления осуществляется в железных цилиндри-

¹ Технический термин «расщепление», являющийся синонимом термина «гидролиз», является несколько условным, так как молекулы жира не просто расщепляются, а остатки глицерина и кислот присоединяют при этом к себе какие-либо химические частицы. (Обычно элементы воды, т. е. H и OH.)

ческих чанах с коническим дном. Внутренние стенки чана футерованы кислотоупорными материалами. Чан снабжен патрубками для загрузки реагентов и выгрузки продуктов реакции.

Процесс расщепления ведут в три фазы. В чан загружают глицериновую воду, полученную во второй фазе процесса и содержащую 13—16% глицерина. Введением острого пара доводят воду до кипения, после чего загружают контакт, а затем жир и смесь кипятят, пока не разложится 70% всего жира (по анализу на кислотность). По окончании кипячения смесь в чане отстаивается в течение часа. Этим заканчивается первая фаза процесса. Отстоявшуюся воду, содержащую глицерин (нижний слой), спускают в приемники и накапливают для выделения из нее глицерина. После этого к смеси в чане добавляют воду, слитую после третьей фазы, и продолжают кипячение. Достигают расщепления 85% жира и после отстаивания опять сливают глицериновую воду. Этим заканчивается вторая фаза. Перед третьей фазой в чан вводят сконденсированную из пара воду и кипятят в продолжение 4—6 часов. При третьей фазе расщепления вводится необходимое количество серной кислоты. Процент расщепления жира должен быть не меньше 92%. После отстаивания спускают сначала глицериновую воду, а затем жирные кислоты.

При емкости чанов в 16—20 м³ общая продолжительность процесса расщепления составляет 26—38 часов, из которых на кипячение приходится 18—30 часов. На получение 1 т технического глицерина расходуется около 147,5 кг контакта Петрова (изготовленного из газойля), 130 кг серной кислоты (считая на H₂SO₄) и 130 кг 60-процентной извести для нейтрализации глицериновых вод.

За последние годы контактный метод вытесняется безреактивным методом расщепления жиров, сущность которого сводится к тому, что жир гидролизуеться при действии только воды под давлением около 25 ат и при повышенной температуре, без затраты других реактивов. Этот метод введен в производство советскими инженерами П. В. Науменко, М. В. Иродовым и П. В. Чуковым.

Быстрое гидролизующее действие воды объясняется тем, что при температурах в 200° и выше диссоциация воды настолько значительна, что для ускорения реакции достаточно того количества ионов водорода, которое при этом получается.

По старому периодическому способу расщепление производят путем нагревания жира в смеси с водой до 220° и давления 25 ат в автоклавах при помешивании. По окончании процесса гидролиза содержимое автоклава спускается в отстойный чан, где происходит расслоение смеси на жирные кислоты и глицериновую воду.

Безреактивный способ расщепления жиров требует более сложной и дорогой аппаратуры, чем контактный, но его преимущества — повышение выхода и качества глицерина, повышение качества кислот, отсутствие реактивов — покрывают излишки расходов за 2—2,5 года; в скором времени, по-видимому, этот способ

вытеснит все остальные. В настоящее время заводы переходят на непрерывный метод расщепления, который и будет описан подробнее.

По одной из схем (рис. 59), разработанных советскими учеными и инженерами, безреактивное расщепление жиров по непрерывному методу производится в батарее из двух автоклавов (1 и 2). Жир и глицериновая вода, содержащая небольшие количества (до 5%) глицерина, проходят нагреватели (3), где нагреваются до 210°. Из нагревателей они направляются в первый автоклав — реактор (1): жир в нижнюю его часть, а вода в верхнюю. В автоклаве жир и вода нагреваются с помощью острого пара, подаваемого через барботер (4) в нижнюю часть автоклава под давлением 20—25 ат.

Вследствие различного удельного веса жира и воды в автоклаве происходит противоточное движение жидкостей: глицери-

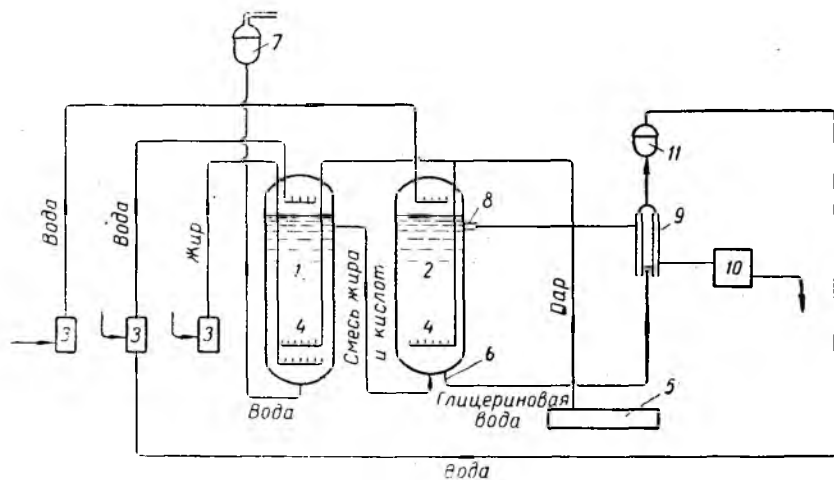


Рис. 59. Схема безреактивного расщепления жиров по непрерывному методу. 1 и 2 — автоклавы; 3 — нагреватели; 4 — барботеры; 5 — паробразователь высокого давления; 6 — труба для удаления глицериновой воды; 7 — бак для первой глицериновой воды; 8 — патрубок для отвода жирных кислот; 9 — теплообменник; 10 — сборник жирных кислот; 11 — бак для второй глицериновой воды.

новая вода опускается в нижнюю часть автоклава, а жир (частично расщепленный) всплывает в верхнюю его часть. Вода, содержащая до 17% глицерина, непрерывно удаляется из автоклава по трубе (6) и, пройдя понизитель давления, собирается в баке для первой глицериновой воды (7).

Жир расщепляется в первом автоклаве на 80—82%. Смесь нерасщепленного жира и карбоновых кислот переходит из первого автоклава в нижнюю часть второго автоклава (2), где продолжается гидролиз жира под действием подаваемой сюда свежей воды. Глубина расщепления жира на второй стадии (во втором автоклаве) доходит до 94—96%.

Жирные кислоты поднимаются в верхнюю часть автоклава и через выпускной патрубок (8) направляются в теплообменник (9), а затем в сборник жирных кислот (10).

Глицериновая вода из второго автоклава, содержащая до 5% глицерина, отводится из нижней части автоклава и через понизитель давления, теплообменник и жироловушку направляется в бак (11), откуда передается в первый автоклав для проведения первой стадии гидролиза жира.

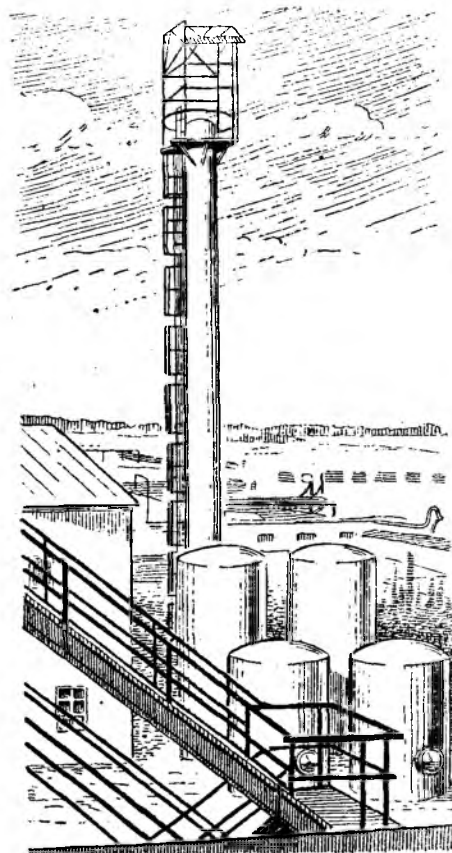


Рис. 60. Общий вид установки колонного типа для расщепления жиров.

Количества подаваемого жира и воды, скорость выхода продуктов реакции, температура веществ и давление пара регулируются и регистрируются соответствующими приборами, обеспечивающими автоматическое управление процессом.

Работа по непрерывному способу имеет целый ряд преимуществ против периодического. Производительность автоклавов

повышается на 35% и больше (два автоклава емкостью по 9,3 м³ вырабатывают в сутки 24 т жирных кислот); кислоты получаются более светлыми и чистыми и вполне пригодны для изготовления всех сортов туалетных мыл; выходы глицерина несколько выше за счет увеличения глубины расщепления; сокращается расход пара, и улучшаются условия труда рабочих.

Наиболее совершенным методом непрерывного расщепления жира является проведение этого процесса в стальных колоннах (рис. 60) высотой 20—26 м и диаметром 1—1,2 м. В нижнюю часть колонны подается жир, который постепенно поднимается кверху, а сверху противотоком к жиру подается вода в распыленном виде. Жирные кислоты отходят из верхней колонны, а глицериновая вода собирается внизу. Давление в колонне 40—42 ат, температура 200—250°. Глубина расщепления доходит до 98%.

Выделение и очистка глицерина

Глицериновые воды, получаемые при расщеплении жиров, содержат от 10 до 25% глицерина. Для выделения технического глицерина воду обрабатывают известью для удаления кислот и тщательно отфильтровывают осадок на фильтрпрессах. Нейтрализованную глицериновую воду упаривают в вакуум-аппаратах. Получаемый таким образом технический глицерин фильтруют на фильтрпрессе и сливают в приемный бак.

Технический глицерин, полученный по контактному методу, содержит около 88% глицерина, до 2% минерального остатка и около 2% нелетучих органических веществ. Глицерин, полученный по безреактивному методу, содержит, конечно, гораздо меньше примесей.

Технический глицерин находит ограниченное применение. Обычно его очищают перегонкой под вакуумом с перегретым водяным паром. Дистиллированный глицерин иногда подвергают отбелке при помощи активированного угля. Для этого дистиллированный глицерин смешивается с углем в специальных мешалках при температуре 70—80° в течение 2—2,5 часов и затем фильтруется. Полученный бесцветный глицерин называется химически чистым.

Глицерин (пропантриол-1, 2, 3) в чистом виде представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость сладкого вкуса. Удельный вес его $d^{20}_4 = 1,260$; кипит при 290° немного разлагаясь при этом. Может быть получен в виде кристаллов, плавящихся при 17°. Смешивается с водой и спиртом во всех отношениях, в эфире и хлороформе не растворяется. Встречается в природе в свободном состоянии, так как образуется в качестве побочного продукта при часто встречающемся спиртовом брожении сахаров. В небольших количествах содержится в крови животных.

Глицерин находит широкое применение. В значительных количествах он расходуется в текстильной промышленности для аппре-

туры и шлихтования, так как, притягивая воду, глицерин предохраняет материалы от высыхания и придает им эластичность. В кожевенной промышленности он применяется для смягчения кожи, в пищевой промышленности — в качестве добавок в ликеры, вина, лимонады и другие напитки, в полиграфической промышленности — при изготовлении массы для печатных валов, в парфюмерии и косметике — как смягчающее средство. Значительные количества глицерина расходуются для получения взрывчатых веществ (нитроглицерин).

Выделение жирных кислот и их использование

Как мы видели, жирные кислоты отделяются от глицериновой воды путем отстаивания в отстойных баках смеси продуктов расщепления жиров. Как более легкие, кислоты всплывают на поверхность в виде маслянистого слоя темного цвета.

Названия кислот, образующихся при расщеплении различных жиров, и их главнейшие свойства приведены в таблице 12.

Для разделения смеси кислот на твердые и жидкие полученный после перегонки дистиллят промывают разбавленным раствором серной кислоты, затем горячей водой, отстаивают и разливают в формы для кристаллизации. Полученную массу закладывают в шерстяные салфетки и подвергают прессованию, т. е. сжимают между вертикальными или горизонтальными плитами. Обычно прессуют за два приема: сначала между холодными плитами (холодное прессование), а потом между горячими (горячее прессование).

Жидкие кислоты стекают, а на прессах остается закристаллизовавшаяся масса, так называемый стеарин, который расплавляют, промывают разбавленной серной кислотой, затем горячей водой и снова закристаллизовывают при охлаждении. Получается технический «стеарин однократного прессования» — беловатая масса, состоящая в основном из стеариновой и пальмитиновой кислот с примесью других твердых (оксистеариновой, элаидиновой) и жидких кислот. Из жидких кислот присутствует главным образом олеиновая. Если нужно, этот стеарин для более полного освобождения от жидких кислот подвергают повторным перекристаллизациям и отжиманию на прессах.

В настоящее время стеарин получают большей частью путем расщепления глубоко гидрогенизированных растительных жиров и жиров морских животных и рыб. В этом случае и без прессования получается почти чистая стеариновая кислота (например, из подсолнечного масла) или твердая смесь ее с пальмитиновой.

Стеарин в чистом виде или в виде солей находит применение в промышленности синтетического каучука, в производстве резины, пластических масс, специальных лаков и косметических средств.

Смесь жидких кислот, состоящая в основном из олеиновой

кислоты с примесью других ненасыщенных и некоторых насыщенных кислот, носит техническое название олеина. Олеин получается главным образом путем расщепления растительных жиров (рапсовое, кориандровое масла), а также, как было описано, при отжимании смеси кислот для отделения стеарина. Он применяется в текстильной промышленности для замасливания и валки шерсти, в производстве жидких мыл.

ПРОИЗВОДСТВО МЫЛА

Мылами в собственном смысле слова, т. е. веществами, обладающими моющим действием, являются растворимые в воде натриевые и калиевые соли высших органических кислот жирного ряда, содержащих в молекуле от 8 до 22 атомов углерода, а также щелочные соли нафтеновых и смоляных кислот (см. стр. 12). Соли щелочноземельных и тяжелых металлов этих же кислот в воде не растворяются и поэтому моющим действием не обладают. Этим действием не обладают также соли щелочных металлов низших жирных кислот, содержащих меньше восьми углеродных атомов в молекуле¹. У кислот, содержащих более 17 углеродных атомов, моющая способность постепенно ослабляется с увеличением числа углеродных атомов в молекулах кислот.

Исторические сведения

Различные вспомогательные (т. е. в качестве добавки к воде) моющие средства начали применяться в самой глубокой древности. Несомненно, что в самом раннем периоде своего существования человек заметил отмывающее действие глины и других материалов. В древнем Риме для мытья тела применяли отруби, соки некоторых растений и глину, а из мочи приготавливали соли, употребляемые для мытья шерсти. Имеются указания о том, что еще в 130—200 годах н. э. римляне знали свойства мыла, полученного из жиров и золы. Производство мыла возникло, по-видимому, в IX веке.

Во многих районах древней Руси (Кострома, Шуя) еще в XIII веке было развито производство моющих средств с использованием поташа и жиров. Костромские мыла вывозились за границу. При Петре I мыло производилось в России в широких масштабах. По свидетельству историков, еще в конце XVIII века в Валдае умели варить мыло «желтое и крепкое». Изготовление такого мыла требовало большого искусства и практических знаний.

Научная разработка промышленных способов получения мыла началась в XIX веке в связи с развитием химических знаний,

¹ Поэтому применять термин «мыла» к этим солям, как это часто делается, нецелесообразно. Соли тяжелых и щелочноземельных металлов иногда называют металлическими мылами.

приведших к установлению строения жиров. Особенно способствовало развитию мыловаренной промышленности открытие способа гидрогенизации жиров, резко расширившее сырьевую базу мыловарения.

Однако в царской России мыловаренная промышленность развивалась слабо и работала до первой мировой войны в основном на импортном сырье. В годы первой мировой, а затем гражданской войны производство мыла сильно сократилось. Продовольственные затруднения и недостаток жиров во время войн в прошлом всегда приводили к недостатку мыла. Такого положения сейчас уже не может быть, так как жировые ресурсы в нашей стране значительно расширены, а главное, кроме жировых кислот, в производстве мыла используются синтетические карбоновые кислоты, получаемые из нефтепродуктов, и, кроме того, в качестве моющих средств используется целый ряд новых синтетических веществ.

Потребление мыла в нашей стране возросло по сравнению с довоенным в 5 раз. Вся эта огромная потребность в мылах удовлетворяется за счет работы отечественных заводов, заново переоборудованных после разрушений военного времени и работающих на отечественном сырье.

Физико-химические свойства мыла

Процесс изготовления мыла состоит из многих операций, каждая из которых может осуществляться в различных вариантах. Поэтому существует большое число сортов мыл различного качества и назначения. Основные группы мыл — это хозяйственные мыла, применяемые при стирке тканей, и так называемые жидкие мыла (правильнее мазеобразные). Такими мягкими мылами являются соли жидких (непредельных) кислот или калиевые соли твердых кислот. Они применяются главным образом в промышленности, в медицине, в сельском хозяйстве (для опрыскивания растений, при лечении животных и т. д.). Туалетные мыла готовятся из высококачественного сырья и содержат добавки красящих, душистых, смягчающих и дезинфицирующих веществ. Так как основное назначение мыла любого вида — способствовать удалению с материала посторонних частиц, то имеются определенные общие черты в их строении и свойствах.

В безводном состоянии натриевые соли жирных кислот представляют собой твердые кристаллические вещества, плавящиеся при температуре 220—270°. Они гигроскопичны. Калиевые соли и соли непредельных кислот особенно гигроскопичны и имеют обычно вид мазей.

Длинная молекула мыла состава $R - COONa$ имеет на одном конце гидрофильную группу — $COONa$, тогда как остальная ее часть — углеводородный радикал R — является гидрофобной. Поэтому мыла являются поверхностно-активными веществами,

чами, вследствие дороговизны последних, заменяется в настоящее время другими способами — с использованием более дешевой соды и готовых жирных кислот, полученных при расщеплении жиров (см. стр. 206), т. е. процесс ведут по второй реакции. По этому методу, который носит несколько неудачное техническое название карбонатного омыления, процесс проводится или по старому периодическому способу, или по новым непрерывным способам.

В первом случае в котел загружают все необходимое количество соды в виде концентрированного раствора, нагревают его до кипения и вводят кислоты в горячем виде. Для более быстрого удаления углекислого газа через смесь продувают воздух.

После введения в котел всех веществ в необходимом количестве смесь кипятят некоторое время, чтобы полнее удалить углекислый газ и разложить бикарбонат натрия, образующийся при реакции между кальцинированной содой и кислотами. Под конец в смесь добавляют едкую щелочи для полноты омыления жиров.

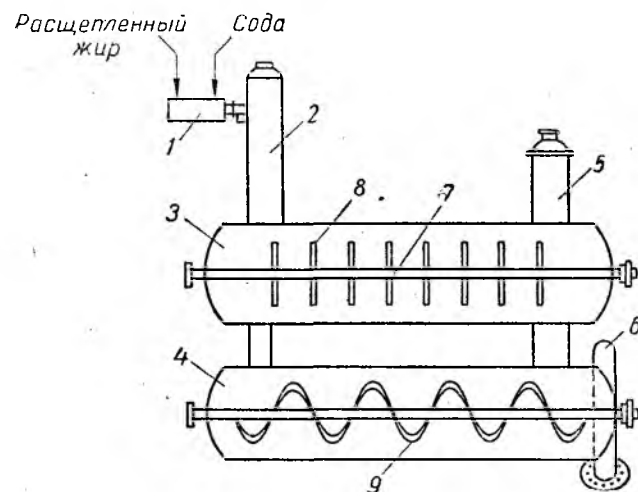


Рис. 62. Непрерывно действующий реактор для получения мыла.
1 — смеситель; 2 — вертикальный смеситель; 3 и 4 — реакционные барабаны (третий барабан не виден); 5 — газосборник; 6 — гидравлический затвор для непрерывного удаления омыленной массы; 7 — вал; 8 — била; 9 — ленточная спиралевидная мешалка.

Полученный мыльный клей перерабатывают на готовое мыло. В настоящее время нашей промышленностью осваиваются непрерывные методы карбонатного омыления расщепленных жиров. Схема производства по этому методу представлена на рисунке 62.

Смесь веществ, полученная при расщеплении жира (расщепленный жир) нагревается до 110—115° и поступает в смесители (1 и 2), в которые подается также раствор соды. В смесителях

вещества перемешиваются и начинается процесс нейтрализации свободных жирных кислот. С целью достижения в дальнейшем полноты омыления жира в смеситель подается еще раствор щелочи.

Из смесителей реакционная смесь поступает в первый реактор (3), а из него подается во второй (4) и третий реакторы.

Реакторы представляют собой барабаны длиной 3—4 м и диаметром 0,9 м, выполненные из кислотоупорной стали. Барабаны снабжены внутри вращающимися валами (7) с укрепленными на них билами (8) (в первом барабане) или ленточными спиралевидными мешалками (9) (во втором и третьем барабанах). Обогрев реакторов производится глухим паром, который проходит через паровую рубашку, охватывающую нижнюю половину барабана.

При последовательном прохождении реакционной смеси через барабаны при температуре около 100° заканчиваются реакции нейтрализации и образующаяся мыльная масса вытекает из реактора через штуцер, устроенный внизу аппарата.

Углекислый газ собирается в газообменники, установленные в верхней части аппарата, откуда направляется на очистку, после чего сжигается, накачивается в стальные баллоны и отправляется на использование в пищевой промышленности.

Третья реакция, т. е. нейтрализация кислот едкими щелочами, не имеет большого распространения в производстве вследствие дороговизны щелочи.

Таковы общие приемы производства мыльного клея — основы для приготовления товарного мыла. Развитие и постоянное совершенствование способов производства мыла привело к разработке различных вариантов варки мыла. Так, для приготовления прозрачных (глицериновых) мыл применяют полугорячее омыление жира, т. е. при нагревании до 70—80°. Существуют методы холодного омыления — при температуре 28—35°, например кокосового масла для получения мыла, эффективного при мытье и в морской воде.

Раствор мыла, полученный в результате нейтрализации кислот или омыления жира, носит название мыльного клея. Для превращения в готовое мыло его подвергают дальнейшей обработке и в зависимости от способа обработки получают тот или иной сорт мыла. Эти способы обработки заранее устанавливаются в зависимости от качества сырья.

Наиболее дешевое — клеевое мыло — получают просто путем охлаждения мыльного клея, который при этом застывает в твердую массу.

Охлаждение мыльного клея производится в разборных железных или деревянных формах или холодильных прессах. Застывшую массу разрезают на куски, которые штампуют на автоматических прессах. В процессе переработки к мылу добавляются некоторые вещества, так называемые наполнители: глина в виде

тонкой суспензии, сода или поташ, жидкое стекло (силикат натрия), фосфорнокислые соли и некоторые другие вещества. Наполнители улучшают консистенцию мыла и усиливают его моющее действие. Таким образом получают хозяйственное мыло, содержащее от 40 до 47% жирных кислот.

Мыла, получаемые при действии едкого кали или поташа, не формуруются, а получают в виде полужидких мазей для туалетных и специальных целей.

При получении высших сортов хозяйственных и туалетных мыл производят операцию высаливания путем добавления в мыльный клей поваренной соли или едкого натра. Эти вещества, являясь электролитами, способствуют коагуляции коллоидных частиц мыла и понижают его растворимость. В результате мыло всплывает наверх в виде плотного слоя (ядра), а внизу остается подмыльный щелок. При отсолке мыло очищается от солей, щелочи, окрашенных веществ и других загрязнений. Для лучшей очистки его подвергают шлифованию, т. е. кипячению с водой или со слабыми растворами электролитов (поваренной соли или едкой щелочи). При этом часть мыла превращается в клей (в который переходят различные примеси), а отдельные ядрышки мыла соединяются вместе и образуют при отстаивании верхний подвижный слой, который при охлаждении дает твердое ядровое мыло, содержащее до 60% жирных кислот.

Нижний слой, полученный при отсолке клея — подмыльный щелок, обрабатывается для выделения остатков мыла и глицерина.

Для получения лучших сортов хозяйственного мыла и туалетных мыл ядровое мыло превращается в стружку, которая высушивается в сушилках различного устройства. Наибольшее распространение имеют ленточные сушилки, в которых стружка движется на лентах навстречу горячему сухому воздуху. При сушке в распылительных машинах жидкая мыльная масса (клей) распыляется под давлением на мелкие частицы в специальных форсунках или при помощи вращающихся дисков. Получающиеся очень мелкие частицы имеют в массе огромную поверхность испарения и высыхают в течение долей секунды при температуре 30—40°¹.

Высушенное мыло для улучшения структуры подвергается пилированию, т. е. растирается на вальцах. С вальцов стружка поступает в шнековую машину, из которой выходит в виде бруска требуемых размеров. Брусок разрезается на куски, которые штампуются при помощи прессов, а при выработке туалетных мыл обычно еще обертываются в бумагу при помощи соответствующих машин.

Так получают высококачественные хозяйственные и туалетные мыла, содержащие 72—75% жирных кислот.

¹ Этот способ сушки применяется при изготовлении яичного порошка и сухого молока.

Стружка для туалетного мыла перед пилированием перемешивается в специальных смесителях с красящими и душистыми веществами. Сюда же добавляются для смягчения и придания большей пластичности так называемые пережиривающие вещества: ланолин, вазелин, воск и др.

Моющее действие мыла

Моющее действие мыла является сложным физико-химическим процессом, в котором проявляются свойства мыльных растворов, как коллоидных систем. Современное объяснение этого действия сводится к тому, что мыльные растворы, обладая способностью лучше смачивать волокна, глубоко проникают в ткань и окружают грязевую частицу — пылинку, частицу сажи, минеральную частицу, капельку жира, частицу потовыделений и т. п. При этом на поверхности грязевой частицы адсорбируются молекулы и мицеллы мыла. В силу большой поверхностной активности молекул мыла они обволакивают грязевую частицу, образуя вокруг нее прочную пленку, отделяя ее таким образом от поверхности ткани. Отделенная частица опять-таки вследствие поверхностных явлений суспензируется в водном растворе мыла. Таким образом, действие мыла можно сравнить с действием лопаты, отдирающей вмятый в землю камень и отделяющей его от поверхности земли.

Отделенная частица не должна прилипнуть обратно к волокну, и поэтому моющее действие будет тем сильнее, чем больше стойкость получающихся суспензий или эмульсий. Стойкость этих эмульсий зависит от прочности адсорбционного слоя, которая в свою очередь связана со строением молекул мыла, величиной поверхностного натяжения на границе окруженной этими молекулами частицы и водного раствора, с величиной электрического заряда частицы и другими факторами, характеризующими коллоидную систему. Эти факторы обнаруживаются наилучшим образом при наличии достаточной длины молекулы мыла (именно, начиная с лауриновой кислоты, имеющей в молекуле 12 атомов углерода).

Моющее действие зависит также от концентрации мыльных растворов, достигая максимума при определенной концентрации (например, для олеата натрия при 0,4%), от щелочности среды (оптимум pH=9—11) и от температуры. Механические действия при стирке облегчают удаление прилипших к ткани загрязнений и усиливают образование пены. Вместе с пеной из моющего раствора удаляются и частицы загрязнений, прилипающих к поверхности пузырьков пены¹.

Как уже упоминалось, мыла находят применение не только в быту (мытьё тела, одежды, тканей), но и в текстильной промышленности для промывки тканей и шерсти, при крашении для полу-

¹ Подробнее эти вопросы разобраны в книге С. А. Дмитриева «Мыла и новые моющие средства», изд. Академии наук СССР, 1953.

чения ровного тона окраски; в качестве эмульгаторов они применяются при изготовлении эмульсий и суспензий (в производстве синтетического каучука, многих искусственных смол, при использовании ядохимикатов в сельском хозяйстве и т. п.); в горном деле они применяются для понижения твердости горных пород при их бурении; мыла применяются в качестве добавок к смазочно-охлаждающим жидкостям при резании металлов и их обработке под давлением; они служат хорошими флотационными средствами при обогащении руд; кальциевые и некоторые другие мыла, нерастворимые в воде, используются в консистентных смазках (солидол); мыла широко применяются в качестве пенообразователей при тушении огня и при изготовлении пористых строительных материалов (пенобетона). Нерастворимые в воде кальциевые и алюминийевые соли жирных кислот (металлические мыла) применяются для увеличения водонепроницаемости тканей и бумаги. Соли кальция, свинца, кобальта и марганца используются в производстве олиф, лаков и масляных красок. Медные и ртутные мыла применяются для защиты обшивки судов от накопления на них улиток и ракушек.

При всем разнообразии и удобстве способов применения так называемые жировые мыла (т. е. соли жирных кислот) обладают рядом недостатков: 1) они легко гидролизуются и создают щелочную среду, которая вредно действует на шелк, шерсть и другие материалы, 2) они хорошо действуют только в мягкой воде, так как образование нерастворимых солей с кальцием, магнием, железом и другими металлами приводит к большому затратам мыла и портит ткани вследствие выпадения этих мыл в осадок, 3) хороший моющий эффект мыла проявляют только при сравнительно высоких температурах (60—70°), что недопустимо при мытье некоторых тканей, например из волокна типа капрон.

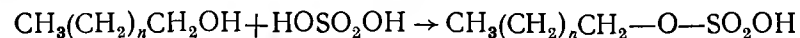
В связи с этим обстоятельством, а также в связи с возрастающей потребностью в мылах химиками успешно разрешается задача создания новых (синтетических) моющих средств, не обладающих указанными недостатками, на основе сырья, получаемого при переработке нефти и каменного угля.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

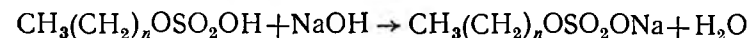
При синтезе новых моющих средств исходят из тех же теоретических положений, которые установлены для объяснения моющего действия жировых мыл. Молекулы синтетических веществ, пригодных для употребления в качестве моющих средств, также должны быть достаточной длины и содержать активные группы (металлы, дающие катионы или атомы хлора, брома и т. п., способные давать анионы) и углеводородные гидрофобные остатки.

Наиболее употребительными из таких синтетических препаратов являются следующие группы веществ.

1. Соли кислых эфиров высших спиртов и серной кислоты. При действии серной кислоты на высшие спирты получают кислые эфиры этих спиртов:



При действии едкой щелочи на эти кислые эфиры получают соответствующие соли:



Эти соли и являются моющими средствами.

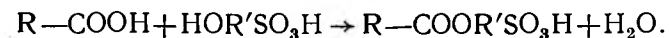
Готовый продукт выпускается в виде порошка или пасты. Он с успехом применяется при стирке тонких шерстяных и шелковых тканей и является незаменимым в целом ряде отраслей текстильного производства. Такое мыло обладает моющим действием как в щелочной, так и в кислой среде. Оно не разъедает тканей, так как не подвергается гидролизу, не оказывает вредного действия на краски, устойчиво в жесткой воде.

Высшие спирты, необходимые для синтеза этих эфиров, получают окислением парафина или восстановлением жирных кислот (старый способ).

2. Ализариновое масло. Подобного же типа сложные эфиры получают при сульфировании кислот, входящих в состав касторового масла (главным образом рицинолевой).

Продукт обработки касторового масла серной кислотой нейтрализуют едким натром и получают смесь солей и других продуктов сульфирования, которая известна под названием ализаринового масла. Оно представляет собой густую прозрачную жидкость, окрашенную в желтовато-коричневый цвет, хорошо растворяющуюся в воде.

3. Игепоны. Интересную группу моющих средств представляют сложные эфиры органических кислот с сульфированными спиртами:



Влокирование карбоксильной группы за счет этерификации устраняет недостатки, свойственные жировым мылам, и подобного рода моющие препараты, называемые игепонами, широко применяются в текстильной промышленности.

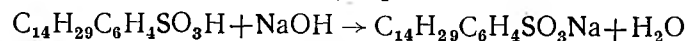
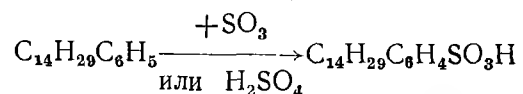
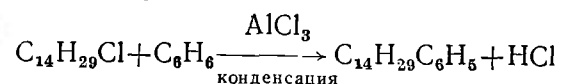
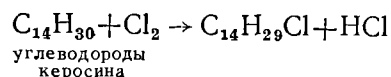
4. Продукты сульфирования углеводородов. В последние годы усиленно разрабатываются методы получения моющих средств путем сульфирования углеводородов жирного ряда или ароматических с жирными радикалами в качестве боковых цепей.

Такие углеводороды получают при переработке нефти.

К числу таких средств относятся алкилсульфонаты типа $\text{R—SO}_3\text{Na}$ (мерзольаты) и алкиларилсульфонаты типа $\text{R—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{Na}$ (сульфонол, нактонол и т. п.), где R — жирный радикал с достаточно длинной цепью ($\text{C}_{13}\text{—C}_{15}$). Это порошок

ки или пасты желтовато-коричневого цвета. Они обладают мощим действием в жесткой и кислой воде, при повышенной и при комнатной температуре.

Процесс получения одного из наиболее употребительных синтетических моющих средств выражается следующими уравнениями:



Одна тоина сульфанола освобождает 1 т пищевых жиров.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зиновьев, Химия жиров, Пищепромиздат, 1952.
2. В. Н. Тютюников и др., Технология переработки жиров, Гизлегпищепром, 1953.
3. С. А. Дмитриев, Мыла и новые моющие средства, изд. АН СССР, 1953.
4. П. А. Демченко, Производство мыл и моющих средств, Гостехиздат, 1952.

ГЛАВА VII

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БЕЛКАХ

Белками называются высокомолекулярные органические соединения, представляющие собой продукты поликонденсации α-аминокислот¹.

Белки находятся в организмах в коллоидном состоянии и являются важнейшей составной частью живых организмов, так как их превращения лежат в основе наиболее важных процессов, без которых невозможна жизнь самого организма.

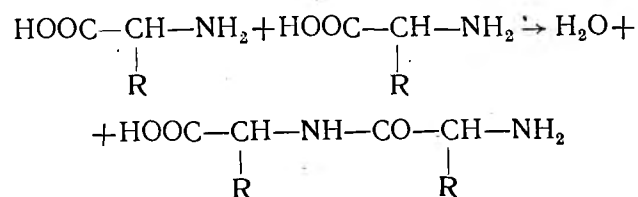
Белки являются главной составной частью протоплазмы клеток животных и растительных организмов, они в больших количествах содержатся в качестве запаса питательного материала в яйцах, в молоке, семенах растений. Определенные группы белков содержатся в крови и лимфе животных и в клеточном соке растений. Все известные в настоящее время ферменты являются белками. Многие гормоны, антибиотики, яды некоторых змей и бактериальные токсины представляют собой белковые тела. Специфического характера белки образуют защитные и опорные органы и ткани животных: кожу, волосы, шерсть, копыта, рога, хрящи и т. д.

В состав белков входит сравнительно небольшое количество аминокислот — около 30, но благодаря различным комбинациям их остатков это небольшое число основных структурных единиц может дать громадное количество частиц различного строения, исчисляемое астрономическими числами. Так, если в состав молекулы белка входит по одной молекуле каждой из 20 аминокислот, то они, сочетаясь друг с другом в различном порядке, могут дать свыше $2,4 \cdot 10^{18}$ частиц различного строения.

¹ Термин «белок», происходящий от внешнего вида свернувшейся массы яйца, никак нельзя признать удачным. В белке куриного яйца белков содержится около 13%, и эти белки являются пассивными в биологическом отношении, так как только выполняют роль питательного материала. Термин «протеины», указывающий на важную роль белка (греческое «протос» значит *первичный, основной*), более содержателен, но с химической точки зрения также не вполне удачен.

В таблице 13 перечислены главнейшие аминокислоты, входящие в состав белков, и даны наиболее важные их константы.

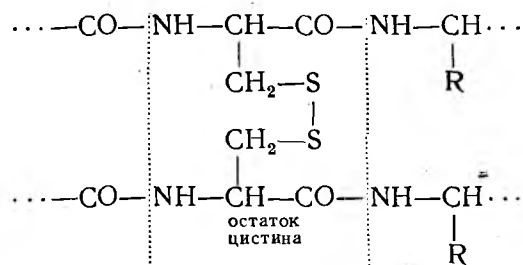
По вопросу о том, как остатки молекул аминокислот связываются между собой в огромные молекулы¹ белков, т. е. по вопросу о строении белковой частицы, первые представления были высказаны русским ученым А. Я. Данилевским и подробнее были развиты затем немецким ученым Э. Фишером в виде так называемой пептидной теории. По этой теории аминокислоты связываются между собой путем конденсации за счет выделения воды с образованием так называемой пептидной связи —NH—CO—по схеме:



Посредством таких связей остатки молекул аминокислот соединяются в длинные цепи. Такие цепи могут быть весьма большой длины. Так, например, молекула белка кожи — коллагена — представляет собой цепочку из 216 аминокислотных остатков.

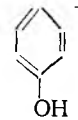


В настоящее время благодаря развитию физических и микробиологических методов исследования аминокислотный состав белков изучен с большой полнотой.

Пептидные связи являются основным видом связи остатков аминокислот в белковых молекулах, и полипептидные цепи из остатков аминокислот являются основными структурными единицами белковых тел. Линейные цепи связываются между собой поперечными мостиками из атомов серы, например, за счет групп —S—S— в остатках цистина:



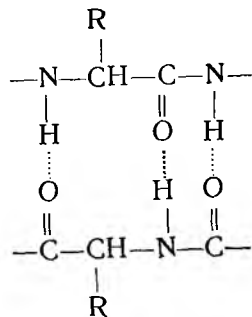
¹ Термин «молекула» понимается здесь несколько в условном смысле, так как очень большая по размерам белковая частица (молекулярные веса различных белков имеют величины от 17500 до 6800000) может сравнительно легко изменять свой состав.

Главнейшие аминокислоты, входящие в состав белков

№	Название	Формула	Температура плавления ¹ °С
1	Гликокол, глицин (аминоуксусная)	CH ₂ NH ₂ — COOH	232
2	Аланин (α-аминопропионовая)	CH ₃ — CHNH ₂ — COOH	295
3	Валин (α-аминоизовалериановая)	(CH ₃) ₂ CH — CHNH ₂ — COOH	298
4	Лейцин (α-аминоизокапроновая)	(CH ₃) ₂ CH — CH ₂ — CHNH ₂ — COOH	293
5	Серин (α-амино-,β-оксипропионовая)	CH ₂ OH — CHNH ₂ — COOH	246
6	Цистин	HOOC — CHNH ₂ — CH ₂ — S — S — CH ₂ — CHNH ₂ — COOH	258
7	Метионин	CH ₃ — S — (CH ₂) ₂ — CHNH ₂ — COOH	283
8	Треонин (α-амино-,β-оксимасляная)	CH ₃ — CHOH — CHNH ₂ — COOH	228
9	Тирозин (p-оксифенилаланин)	 — CH ₂ — CHNH ₂ — COOH	298
10	Триптофан (β-индолилаланин)	 — CH ₂ — CHNH ₂ — COOH	289
11	Аргинин (α-амино-,σ-гуанидиновалериановая)	NH ₂ — C — NH — (CH ₂) ₃ — CHNH ₂ — COOH NH	238
12	Лизин (ε,ε-диаминокапроновая)	CH ₂ NH ₂ — (CH ₂) ₃ — CHNH ₂ — COOH	—
13	Гистидин (α-амино-,ε-имидазолилаланин)	 — CH ₂ — CHNH ₂ — COOH	287
14	Аспарагиновая (аминоянтранная)	HOOC — CHNH ₂ — CH ₂ — COOH	271
15	Глутаминовая (α-аминоглутаровая)	HOOC — CHNH ₂ — (CH ₂) ₂ — COOH	199

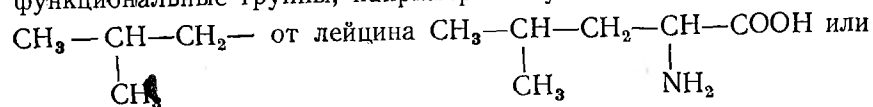
¹ Почти все аминокислоты плавятся с разложением. Более устойчивыми являются аспарагиновая кислота и триптофан.

или при помощи водородных связей (см. стр. 10) между кислородными атомами карбонильных групп одной цепи и водородными атомами иминогрупп другой цепи:



или при помощи мостиков другого состава. Таким образом образуются макрочастицы белка¹.

R — углеводородные радикалы аминокислот, иногда имеющие функциональные группы, например изобутил



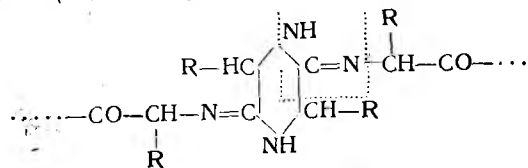
оксиметил HOCH₂ — от серина HOCH₂—CH—COOH.

В построении макрочастицы белка большое значение имеет еще образование связей за счет взаимодействия между функциональными группами, входящими в состав боковых цепей — ради-

калов (R) в виде групп —C—O—C—, —C(=O)—O—C—, —CH₂—NH—CH₂— и, может быть, других.

Таким образом, благодаря усилиям многих ученых постепенно выясняется состав элементарных частиц, из которых построены

¹ Советскими учеными Н. Д. Зелинским и Н. И. Гавриловым (1947) были выдвинуты новые положения в теории строения белков. Эти положения заключаются в том, что в белковой частице остатки аминокислот могут связываться между собой через пиперазиновые кольца с помощью так называемой амидинной связи (выделена пунктиром):



Эта так называемая дикетопиперазиновая теория не получила всеобщего признания и в свете новейших исследований не находит подтверждения.

молекулы белков, и характер их связей между собой, но с полной достоверностью структура молекулы не выяснена ни для одного из белков.

С большой сложностью молекулы белка связаны известные особенности в физических и химических свойствах белковых веществ.

Представляя собой высокомолекулярные соединения, белки встречаются в природе или в виде твердых веществ или (чаще) в виде коллоидных растворов.

В сухом виде белки более устойчивы, но весьма гигроскопичны: они жадно притягивают воду и набухают в ней. Большинство белков в чистой воде нерастворимо. Некоторые белки лучше растворимы в присутствии солей, другие в присутствии кислот или щелочей. В этих случаях растворимость связана с химическими свойствами белков.

Белки являются типичными представителями лиофильных коллоидов. Отсюда и вытекают важнейшие свойства растворов белков: 1) значительная вязкость; 2) неустойчивость, т. е. способность разрушаться при повышенной температуре, при увеличении концентрации (удалении растворителя), при изменении реакции среды (рН), т. е. при действии кислот или щелочей, при действии многих органических соединений (например, спиртов); 3) способность застудневать, т. е. из золя переходить в гель (желатинироваться).

После выведения из живого организма белки быстро подвергаются действию микроорганизмов и загнивают, т. е. подвергаются распаду.

Под влиянием повышенной температуры (для чистых белков начиная с 50—80°) происходит глубокое изменение структуры белка, коллоидный раствор разрушается, белок превращается в сгусток (свертывается) или в осадок и теряет способность снова переходить в раствор. Такой необратимый процесс резкого изменения свойств белка, связанный с изменением не только его физического состояния, но и химического строения, носит название денатурации и происходит не только при нагревании, но и при действии многих химических реагентов. Это свойство используется на практике, например, при выделении белков из растительного сырья нагреванием в кислой среде.

При добавлении электролитов к растворам белков под влиянием образуемых электролитами ионов уменьшается заряд коллоидных частиц и последние начинают соединяться друг с другом в более крупные агрегаты, т. е. коагулировать.

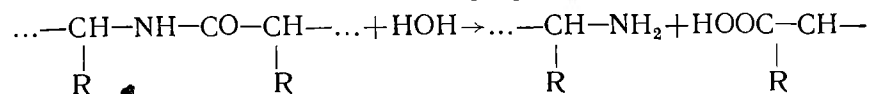
Развиваясь, процесс коагуляции приводит к образованию настолько крупных частиц, что силы, удерживающие их в растворе, становятся недостаточными и происходит выпадение белкового вещества в осадок (седиментация). Белки, как лиофильные коллоиды, особенно чувствительны к катионам тяжелых металлов (Hg, Pb, Fe, Cu). Особенностью белков, как лиофильных коллоидов, является также то обстоятельство, что молекулы белка силь-

но гидратированы, т. е. окружены частицами воды (растворителя). Для того чтобы произошел процесс коагуляции, необходимо вызвать потерю белком растворителя. Это достигается путем добавления веществ, жадно притягивающих воду — спирта, ацетона и др. Водоотнимающими средствами являются также насыщенные растворы солей, например сернокислого натра. Процесс отнятия у белков связанной воды добавлением растворов солей носит название *в ы с а л и в а н и я*.

Чаще всего выпавший при коагуляции осадок можно снова перевести в раствор, причем многие свойства коллоидной системы восстанавливаются. Таким образом, процесс коагуляции является обратимым процессом.

Химические свойства белков связаны с наличием в молекуле белка пептидной связи, аминогрупп, карбоксильных групп и других функциональных групп, входящих в радикалы аминокислот.

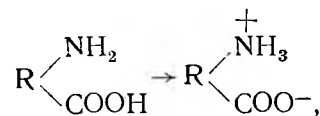
Способностью пептидной связи разрываться по схеме



объясняется важное свойство белка — его способность гидролизаться, т. е. распадаться, присоединяя воду, сначала на крупные частицы (альбумозы), затем на менее крупные (пептоны, полипептиды) и, наконец, на аминокислоты. Такой распад происходит при каталитическом действии кислот, щелочей или протеолитических ферментов.

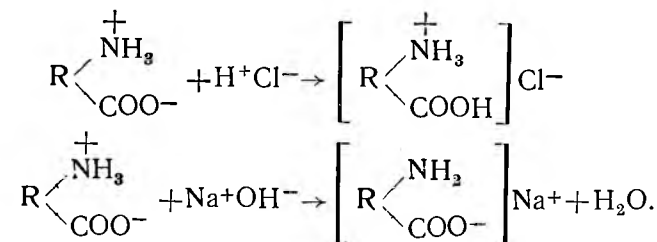
Наличие аминогрупп $=\text{NH}_2$ и карбоксильных групп $-\text{COOH}$ обуславливает способность белка проявлять свойства как оснований, так и кислот, т. е. способность образовывать одновременно как ионы H^+ , так и ионы OH^- и давать солеобразные соединения как со щелочами, так и с кислотами. Таким образом, белки являются амфотерными электролитами.

В молекулах растворимых белков обычно имеется приблизительно одинаковое количество свободных карбоксильных и аминогрупп, и они могут одновременно диссоциировать как основания и как кислоты. В водной среде протоны, появляющиеся в результате диссоциации COOH -групп, присоединяются к атому азота аминогрупп и образуется внутренняя соль (биполярный ион):



где R обозначает остаток белковой молекулы. Суммарный заряд таких ионов (их называют иногда *а м ф и о н а м и*) равен нулю, и они ведут себя как нейтральные частицы. Однако в присутствии избытка кислоты они ведут себя как основания, т. е. превращаются в катионы, а в присутствии щелочей ведут себя как кислоты,

т. е. превращаются в анионы, что нетрудно видеть из следующих схем:



Если в белковой частице количество аминогрупп превышает количество карбоксильных групп (как, например, в белках, содержащих много аргинина или гистидина, см. табл. 13), белок имеет основной характер; при обратном соотношении (например, в белках, богатых аспарагином или глутамином) белок будет обладать кислым характером.

Понятно, что на химический характер белка оказывают влияние и другие функциональные группы, которые могут присутствовать в радикалах, например, гидроксильные группы и остатки неорганических кислот. В последнем случае белки будут обладать резко выраженным кислотным характером. Так, например, белок казеина содержит остатки фосфорной кислоты. Белки, содержащие в себе, кроме чисто белковых образований, еще другие, определенным образом связанные с ними небелковые частицы, называются сложными белками, или протеидами, в отличие от простых белков, или протеинов. В протеидах могут содержаться не только остатки кислот (как в фосфопротеиде казеине), но и остатки молекул других веществ — углеводов (глюкопротеиды), окрашенных веществ (хромопротеиды, например гемоглобин крови) и т. п.

За счет аминогрупп и карбоксильных групп белки вступают в реакции конденсации с альдегидами, фенолами и другими соединениями. Эти реакции используются при получении белковых пластмасс и при выработке кожи и будут подробнее рассмотрены при описании этих производств.

Основная масса белковых веществ идет на переработку в пищевую промышленность. Ежедневное потребление белка в пищу всем человечеством выражается приблизительно цифрой в 200 тыс. т. (Одному человеку в сутки требуется 80—100 г белка.)

В производстве пищевых веществ белки обычно не подвергаются значительным химическим изменениям; здесь имеет место в основном процесс коагуляции (свертывания) белка (варка мяса, приготовление сыра и т. п.) и связанные с ним изменения в физической структуре белка как коллоидной системы.

Вслед за пищевой индустрией мощными отраслями промышленности, касающимися использования белковых веществ, являются шерстопрядильная, шелковая и кожевенная промышленность.

В процессе обработки шерсти, шелка, в производстве из них тканей и валяных изделий белки еще в меньшей степени подвергаются химическим изменениям. Однако ряд химических и коллоидных свойств белков позволяет использовать их в других отраслях промышленности, где белки в большей или меньшей степени подвергаются химической переработке. К таким отраслям промышленности относится производство белковых клеев, пластмасс и кожевенное производство. В таком порядке — по возрастающей сложности химических процессов — мы и опишем эти производства.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЗЕИНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Белок молока — казеин — относится к группе сложных белков (протеидов) и содержит остатки фосфорной кислоты, связанные сложноэфирной связью с остатками серина. В молоке казеин находится в виде кальциевой соли.

Коровье молоко содержит в среднем 3,15% казеина, овечьё 4,60%, кобылье 1,3%.

Чистый казеин представляет собой желтовато-белый гигроскопичный порошок, плохо растворимый в воде (около 0,2%) и нерастворимый в спирте и эфире. Легче растворяется казеин в щелочах и в очень разбавленных минеральных кислотах.

Одним из наиболее употребительных методов получения казеина является непрерывный способ с помощью соляной кислоты. Тщательно освобожденное при помощи сепаратора от жира молоко (обрат) подогревается до 35° и в керамиковых сосудах смешивается с разбавленной соляной кислотой, от действия которой происходит осаждение (коагуляция) казеина. Свернувшаяся масса отделяется от сыворотки при помощи сит и затем проходит через наклонную трубу с вращающимся шнеком внутри, где она отжимается. Отжатая масса размельчается в барабанах с мешалками и затем промывается в трубе, снабженной шнеком. Промытый казеин освобождается от воды путем отжимания между двумя валиками и высушивания на противнях.

Принципиально сходным методом получают казеин путем осаждения разбавленной серной кислотой. Казеин, полученный с помощью серной кислоты, называется сернокислотным, а казеин, полученный с помощью соляной кислоты, — солянокислотным.

Большое распространение имеет сывoroточнoй казеин, т. е. казеин, осажденный кислой молочной сывороткой, содержащей значительные количества молочной кислоты. Осаждение сывороткой производится путем размешивания в чанах при 35—40° снятого молока в смеси с молочной сывороткой, полученной из молока после осаждения из него казеина. Под конец температуру повышают до 60—70°, что способствует полному осаждению, так

как при этой температуре начинается процесс денатурации и свертывания белка.

Для получения галалита часто применяют сычужный казеин, т. е. казеин, осажденный сычужным ферментом — химозином.

Сычужный фермент получают путем экстрагирования подкисленным раствором поваренной соли высушенных и измельченных телячьих желудков (четвертый отдел желудка коровы называется сычугом).

Казеин находит главное применение в производстве пластмассы — галалита и клея.

Использование ценнейшего питательного продукта — белков молока — для технических целей, конечно, целесообразно только в том случае, если не имеется возможности использовать все производимое в хозяйстве молоко для питания населения или животных. Поэтому усилия исследователей и производителей должны быть направлены в первую очередь на использование белков растений, в особенности таких растений, которые в силу их ядовитости не могут служить кормом для скота.

Проблема замены животных белков растительными для технических целей представляет значительный интерес с народнохозяйственной точки зрения, и в настоящее время уже имеются производственные установки по извлечению белков из растительных материалов и их использованию для получения клеевых веществ и пластических масс.

Многие растения накапливают в своих семенах большие количества белков. Так, например, семена гороха содержат 22% белков, бобов — 25%, фасоли — 23%, сои — 33%, люпина — 35%, вики — 27%. Растительные белки по составу и общим свойствам не отличаются от животных белков. Источниками растительных белков, применяемых для промышленного использования, являются:

- 1) семена растений, богатые белками, но не могущие иметь кормовое значение вследствие содержания ядовитых веществ (например, люпин, клешевина);
- 2) жмых и шрот¹ различных масличных и некоторых бобовых растений (соя, подсолнечник, клешевина);
- 3) отходы от переработки жмыха или шрота на муку.

Для извлечения белка растительное сырье размалывается на мельницах или размельчается на дробилках и подвергается экстрагированию слабыми растворами щелочей, при этом белки переходят в раствор. После этого смесь отстаивается или отфильтровывается, воднощелочной раствор белка сливается в осадительные чаны, где он нейтрализуется растворами соляной или серной кислот. Белок выделяется из раствора и оседает на дно в виде мел-

¹ Жмых — остаток от масличных семян после отжимания от них масла.

Шрот — остаток после экстрагирования масла из семян или жмыхов с помощью органических растворителей.

ких частиц, взмученных в воде (белковое молочко). Через эту массу пропускают водяной пар для подогрева до 50—60°. При этом частицы белка укрупняются, что способствует дальнейшему отделению воды. Отваренный белок фильтруется, и получается сырой белок, который немедленно используется для получения клея или подсушивается, если его необходимо сохранять или транспортировать.

Выделенная таким образом смесь белков обычно называется (не вполне правильно) растительным казеином.

Растительный казеин применяется в фанерном производстве для получения влагоупорного клея, в производстве пластмасс, в производстве казеиновых красок, а также в текстильном производстве при изготовлении водонепроницаемых тканей.

ПЛАСТМАССЫ НА ОСНОВЕ БЕЛКОВ

Как уже упоминалось, казеин имеет главное применение в качестве исходного продукта для получения одного из видов пластмасс — галалита¹, а в незначительных количествах для получения искусственного волокна.

Производство галалита

Сущность процесса получения галалита заключается в том, что казеин превращается в пластичную массу, которая подвергается дублению, т. е. действию слабых растворов формальдегида, в результате чего получается твердая рогеобразная масса.

Пластмассы на основе белков в западноевропейских странах начали получать с конца XIX века (около 1885 года). Начало производства галалита в СССР относится к 1928 году.

В настоящее время галалит готовят из сухого технического казеина, получаемого путем его коагуляции из свежего обезжиренного молока при помощи кислот или сычужного фермента.

Поступивший на галалитовую фабрику казеин тщательно очищается от различных примесей — иесчинок, соломинок и т. п., случайно попавших в творожную массу. Очищенный казеин размельчают, сортируют просеиванием через сита и получают однородный порошок, похожий на манную крупу.

Первой операцией по обработке казеина является смешивание его с водой (25—30% к весу воздушно-сухого казеина) — замешивание, которое осуществляется в железных чашеобразных сосудах, похожих на тестомешалки. В процессе замешивания в казеин добавляют пластификаторы — обычно какие-нибудь ароматические амины (например, смесь дифениламина с диметиланилином), кра-

¹ Название происходит от греческих слов «гала» — молоко и «литос» — камень; «галалит» — молочный камень. Существуют и другие названия для пластмасс этого типа: неолит, протеолит, зоолит, лактолит, казолит и др.

сители, иногда наполнители (мрамор, роговая мука и др.) и другие вещества, придающие галалиту прозрачность или, наоборот, мутноватость или блеск.

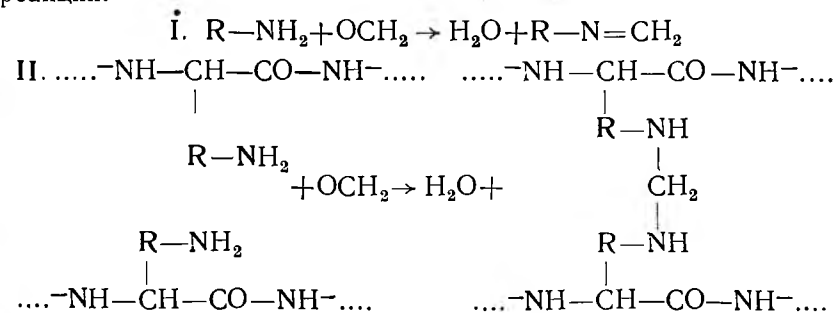
Хорошо промешанный казеин выстаивается в течение 1—3 суток и затем подвергается прессованию на вальцах или в шнекпрессах при подогревании (пластификация). При этом изменяется структура частиц казеина и всей массе придается большая однородность.

Шнековые прессы одновременно и формируют казеиновую массу в виде колбасок. Часто формовка осуществляется с помощью блок-прессов, и тогда казеиновая масса выпускается в виде пластин, которые затем режутся на листы определенного размера.

Для превращения пластифицированного казеина в галалит его необходимо подвергнуть дублению, т. е. обработке раствором формальдегида. Процесс дубления является наиболее ответственной и продолжительной операцией в производстве галалита.

Пластифицированный галалит в виде пластин, стержней или трубок погружается в железобетонные или деревянные ванны с 4—5-процентным водным раствором формальдегида и выдерживается в них при температуре около 18° в течение продолжительного времени — от одной недели до шести месяцев. При этом раствор циркулирует в дубильной ванне таким образом, что вся поверхность подвергающегося дублению материала равномерно омывается раствором приблизительно одной и той же концентрации.

Процесс дубления является сложным физико-химическим процессом. Появление значительной прочности и других указанных свойств объясняется, по-видимому, образованием поперечных связей (мостиков) между полипептидными цепями молекул белка за счет взаимодействия между формальдегидом и аминогруппами молекул белка. Механизм образования этих связей еще не представляется достаточно ясным. По-видимому, имеют место следующие реакции:



При протекании первой из указанных реакций образующаяся группа —N=CH₂ — обуславливает возможность процесса полимеризации, в результате чего и образуются уплотненные продукты. Во второй реакции полипептидные цепи «сшиваются» вследствие

образования группы $-R-NH-CH_2-NH-R-$, что опять-таки и проявляется в соответствующем изменении свойств белка.

Извлеченный из дубильной ванны галалит содержит около 30—40% воды, и поэтому он еще недостаточно тверд и упруг. Такой галалит подвергается сушке до содержания влаги в 10—12%. Галалитовые листы или стержни высушиваются в туннельных или камерных сушилках путем постепенного поднятия температуры до 45°. Продолжительность сушки составляет около 48 часов.

Высушенные листы или стержни еще теплыми выпрямляются путем сдавливания между плитами пресса. Здесь же между плитами пресса или в другом холодном прессе галалит охлаждается.

После описанной обработки галалит приобретает новые свойства: он становится твердым, рогообразным, не способным растворяться в разбавленных растворах кислот и щелочей. Он делается прочным на разрыв и устойчивым к действию ферментов, т. е. не гидролизуются и не гниет.

По свойствам галалит напоминает природный рог, но превосходит его по красоте и разнообразию окраски. Он не имеет ни запаха, ни вкуса, легко обрабатывается, устойчив к действию окислителей, минеральных масел и жиров. Слабые кислоты на него почти не действуют, щелочи вызывают набухание. В отличие от других пластмасс галалит гигроскопичен, он медленно набухает в воде. При температуре выше 80° он размягчается, а при 200° разлагается.

Галалит выпускается заводами большей частью в виде пластин, сплошных или полых цилиндров или граненых стержней. Механической обработкой этих полуфабрикатов — распиливанием, фрезерованием, обточкой, полировкой и т. д. — изготовляют различные изделия: пуговицы, гребни и т. п.

Галалит плохо штампуются, но мелкие изделия (например, пуговицы) можно приготовить и методом штамповки, причем штампуются недубленый пластифицированный казеин, а дубление и сушка производятся уже в изделиях. Некоторые мелкие изделия — пуговицы, гребни — можно изготовлять из пластифицированного казеина методом литья под давлением.

Искусственная шерсть из казеина

Некоторое практическое значение имеют процессы получения из казеина искусственного волокна (искусственной шерсти).

Порошок казеина перемешивают в барабанах со слабым раствором щелочи. Полученную таким образом вязкую массу пропускают из фильер в ванну с раствором серной кислоты и сернокислого натрия (прядут). Получаемые тонкие нити собирают в общий жгут и передают на отделку.

Искусственная казеиновая шерсть напоминает собой натуральную шерсть, но уступает ей по прочности. Ее подмешивают к натуральной шерсти.

Производство пластических масс и искусственного волокна из казеина молока не может получить большого развития из-за недостатка сырья. Более перспективным является использование для этих целей растительных белков.

В настоящее время в промышленном масштабе используются белки земляного ореха для приготовления искусственного волокна ардиль (Англия) и белок кукурузы — зеин — для приготовления искусственного волокна викар (США).

Белковые клеи

Клеи, т. е. обладающие склеивающим действием вещества или смеси веществ, бывают растительного происхождения (древесные камеди, смолы, крахмал, декстрины, натуральный каучук и т. д.), животного происхождения (костные, мездровые и казеиновые клеи) и синтетические. Последние представляют собой соединения, получаемые искусственным образом, например, нитраты целлюлозы, фенолформальдегидные смолы, полимеры различных виниловых и других непредельных органических соединений. Клеи готовят также из минеральных веществ (например, силикатный).

Общим для всех этих веществ является то, что они представляют собой высокомолекулярные соединения и находятся в коллоидном состоянии. Склеивающее действие заключается в том, что этот жидкий коллоидный раствор после нанесения на поверхность подлежащего склеиванию материала заполняет поры этого материала и застывает в них в твердый гель. Между сжатыми поверхностями остается слой этого геля, от которого отходят ответвления в массу материала, которые подобно гвоздикам или винтикам скрепляют сжатые куски, прочно удерживая их.

По современной теории склеивающего действия белковых веществ имеет значение полярность концевых групп белковой частицы ($-NH_2$ и $-COOH$) и процесс склеивания представляется как физико-химический процесс, заключающийся во взаимодействии клея со склеиваемыми материалами. Большим склеивающим действием будет обладать то вещество, которое по характеру своих активных групп сильнее взаимодействует с активными группами веществ, из которых состоят склеиваемые материалы. Так, например, древесина, в составной части которой — целлюлозе — содержатся полярные группы — OH , хорошо склеивается белковым клеем, имеющим также полярные группы, но плохо склеивается каучуком, не имеющим этих групп.

Для приготовления белковых клеев используют казеин молока и белок коллаген, добываемый из костей и мездры¹.

¹ Мездрой называется нижний подкожный слой кожи животных. При варке шкур животных, сухожилий, хвостов, хрящей и т. п. из этих тканей в раствор переходят некоторые белки (коллаген), коллоидный раствор которых и называется мездровым клеем.

Для получения жидких казеиновых клеев казеин смешивают с растворами аммиака, едкого натра, соды или буры. При действии на казеин щелочей образуется коллоидный раствор, который является жидким при повышенной температуре и загустевает при охлаждении. Качество жидкого клея повышается при добавлении в смесь канифоли.

Для получения сухого казеинового клея смешивают казеин (70—80% от веса смеси) с известью-пушонкой (чаще всего около 18%), фтористым натрием (8%), медным купоросом (около 0,3%) и керосином (1,4%) в особых аппаратах — смесителях. Добавление минеральных солей уменьшает растворимость клея в воде и увеличивает прочность. Для придания клею большей устойчивости к нему иногда добавляют различные наполнители: портланд-цемент, костную муку, древесную муку и др. Получают однородный порошок, который упаковывается в ящики и отправляется потребителю. При употреблении сухой клей смешивают с водой для получения коллоидного раствора определенной концентрации.

Казеиновый клей обладает рядом преимуществ (простота изготовления, относительно невысокая стоимость, высокая влагостойкость), поэтому во многих производствах он вытеснил мездровый и костные клеи. Казеиновые клеи широко применяются в деревообделочном, фанерном, игрушечном, автомобильном, бумажном, полиграфическом, авиационном и других производствах, а также в строительном деле. Клеевые казеиновые растворы входят в состав многих замазок, красок и лаков.

Костный клей готовится путем извлечения белковых веществ (коллагена) из обезжиренных костей обработкой их горячей водой или паром.

Сначала кости дробятся на дробильных машинах, затем их помещают в экстрактор — аппарат, в котором размельченные кости выдерживаются около 24 часов в горячем бензине, растворяющем жиры. (Бензин затем отгоняется, остается жир, который используется для технических целей.) Обезжиренные кости загружают в автоклавы (диффузоры), где они обрабатываются водой при температуре 135—140° и под давлением до 4 ат. Получают клеевой бульон, содержащий 5—10% сухого вещества, в основном белков. Бульон подается в вакуум-аппараты для упаривания с целью получения раствора, содержащего около 49% сухих веществ. Этот коллоидный раствор и представляет собой жидкий клей (галлерта). Он наливается в бочки и в виде желе поступает потребителю или идет на изготовление плиточного клея. Последний получается желатинированием галлерты путем разливания ее в плоские формы (противни), охлаждаемые снизу водой. Зажелатинировавшаяся масса разрезается на плитки нужного размера, которые высушиваются в особых сушилках при невысокой температуре. Получается плиточный столярный клей. Для предохранения от загнивания клей консервируется сернистым газом.

Получение животного клея относится к числу весьма старых производств. В России рыбный клей начал вырабатываться еще с 1812 года. Начало промышленного производства костного клея относится к 1874 году, когда был построен в Петербурге первый крупный костеобрабатывающий завод.

ПРОИЗВОДСТВО ЖЕЛАТИНА

Технический желатин получается переработкой костей принципиально теми же методами, что и костный клей, но только при более мягких режимах. Получают высоковязкие бульоны, которые упариваются. Получаемое при этом желе режется на плитки и подсушивается. Готовый продукт выпускается в виде плиток или в дробленом виде.

Применяется технический желатин для склеивания и проклеивания материалов в фотокинопромышленности, а также в бумажной, текстильной, пищевой, полиграфической промышленности, в медицине, приборостроении, машиностроении и т. д.

Пищевой желатин готовится из отборного в отношении санитарно-гигиенических требований сырья — свежих костей вполне здоровых животных, сухожилий и других доброкачественных отходов мясного производства.

Процесс производства пищевого желатина отличается от производства технического желатина тем, что обезжиривание костей производят путем вываривания их в подкисленной воде (а не путем извлечения бензином); из костей предварительно удаляют минеральные вещества с помощью соляной кислоты. При этом трикальцийфосфат костей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ переходит в монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, который растворим в воде.

Процесс производства пищевого желатина сводится к следующему.

Кости дробятся, сортируются и обезжириваются при нагревании в 4—5-процентном растворе соляной кислоты (мацерация). Лишенная минеральной части кость обрабатывается известковым молоком. При этом удаляются растворимые в щелочах белки и омыляются жиры. Этот процесс (золка) продолжается 1—1,5 месяца. Отзоленное сырье промывается в баках водой. Получающийся при этом мягкий полупрозрачный остаток кости называется осеином. Осеин варится далее в котлах в течение двух суток, сначала при 55—60°, затем температура повышается до 67—70°, затем до 72—76° и, наконец, до 80—90°. Таким образом получают несколько фракций бульона, содержащего 7—8% белков. Первые фракции бульона идут на приготовление пищевого желатина, из последующих фракций готовят желатин для изготовления фото-материалов и для других технических целей. Бульон фильтруют в фильтрпрессах, упаривают в вакуум-аппаратах и в более концентрированном виде разливают в формы. Формы выдерживаются определенное время на стеллажах при температуре 7—9°. При этом

бульон застудневает (желатинируется), студень в виде кусков величиной с большой кирпич режется на машинах на продольные пластины толщиной 1—2 см. Эти пластины сушатся в сушильных камерах при температуре до 30—40°. Получаются тонкие листы желатина, содержащие около 15% влаги.

Производство желатина в России до 1917 года было развито слабо. За годы советской власти клеежелатиновая промышленность была заново реконструирована. К 1950 году мощность костеобрабатывающих заводов увеличилась в три раза по сравнению с 1913 годом, а по производству желатина и мездрового клея в 10 раз.

КОЖЕВЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

В производстве кожи белковые вещества кожи животных подвергаются значительным физико-химическим и химическим изменениям, и поэтому кожевенное производство представляет большой интерес с точки зрения его химизма. Современная кожевенная промышленность — это весьма сложное производство, основывающееся на глубоких теоретических знаниях свойств белков как коллоидных систем и требующее применения большого количества разнообразных химикатов.

Продукт кожевенного производства — кожа — является основным материалом для выработки обуви и шорных изделий, а также идет на изготовление многих технических изделий, некоторых видов галантереи и других предметов массового потребления. Этим определяется роль кожевенного производства в народном хозяйстве.

За годы советской власти у нас в стране кожевенная промышленность из отсталой отрасли с кустарными и полукустарными способами производства выросла в крупную промышленность. Развитие этой отрасли промышленности непосредственно связано с состоянием животноводства и с производством химических продуктов — дубителей, красителей, эмульгаторов и пленкообразующих веществ.

Сущность кожевенного производства заключается в выделении из кожи основного слоя — дермы (см. рис. 63) и обработке его различными веществами с целью изменения структуры этого слоя для придания ему большей плотности, прочности, химической устойчивости и водонепроницаемости. Методы обработки несколько различаются между собой в зависимости от вида сырья и назначения кожи.

Волокна дермы состоят из белка — коллагена. Ткань, заполняющая промежутки между волокнами, содержит другие белки — альбумины, глобулины, муцины и мукоиды. В слоях, окружающих дерму, имеются белки других типов, а также жиры, углеводы, жироподобные вещества, ферменты и минеральные вещества.

В процессе изготовления кожи шкура животного проходит три стадии обработки: 1) подготовительные операции, 2) дубление и 3) отделочные операции.

Целью подготовительных операций является выделение дермы и изменение ее микроструктуры с тем, чтобы подготовить ее к проникновению и равномерному распределению в ее толще дубителей и наполнителей.

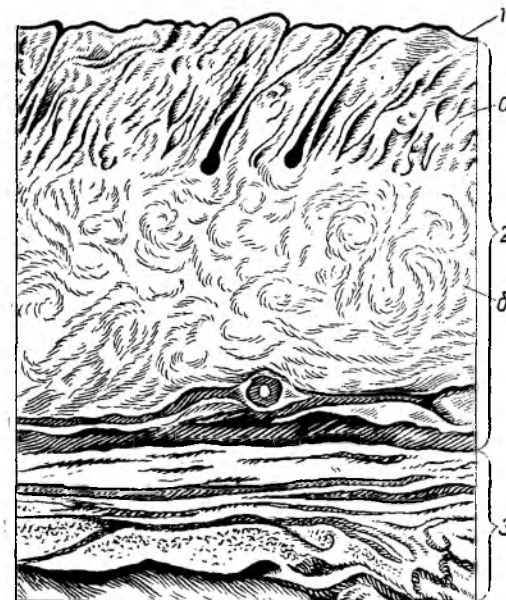


Рис. 63. Вертикальный разрез шкуры.

1 — эпидермис; 2 — дерма (в ней различают: а — верхний сосочковый слой и б — нижний сетчатый слой, являющийся основным слоем дермы); 3 — подкожная клетчатка (удаляется при обработке).

Подготовительные операции заключаются в том, что шкура прежде всего вымачивается в течение нескольких часов или суток в чистой воде с добавкой солей, кислот или щелочей при температуре 16—25°. При этом шкура набухает, впитывая воду, белки гидратируются, удаляется грязь, кровь и растворимые белки (альбумины и глобулины). Этот процесс называется отмокой и производится в четырехугольных бетонных чанах, вращающихся барабанах (рис. 64) или шнековых аппаратах.

Вымоченная шкура подвергается обезволиванию, т. е. процессу отделения от дермы эпидермиса вместе с волосом. Волос снимается механически на особых машинах, но предварительно необходимо разрушить связь волос с дермой. Это достигается в процессе так называемого золнения, т. е. обработки

шкуры известковым молоком, иногда с добавлением сернистого натрия или соды.

Под действием извести, помимо ослабления связи дермы с эпидермисом, растворяются также межволоконные белковые вещества, коллаген разрушается, и в нем ослабляется связь между отдельными волокнами, омыляются оставшиеся в шкуре жиры, шкура поглощает некоторое количество воды. В результате полу-

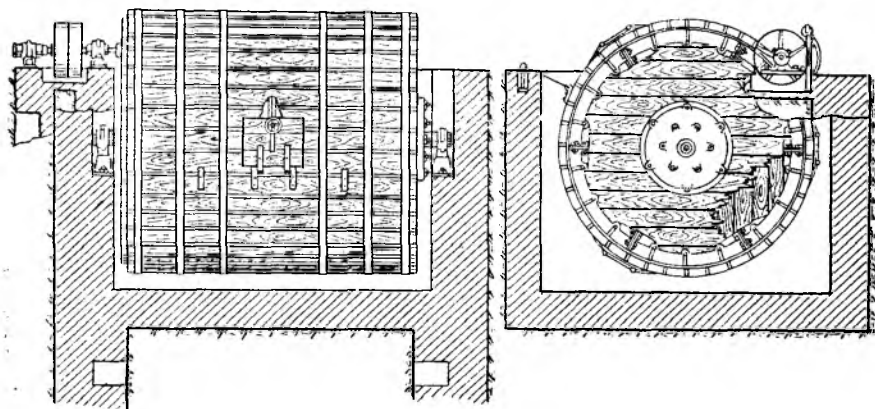


Рис. 64. Латный барабан.

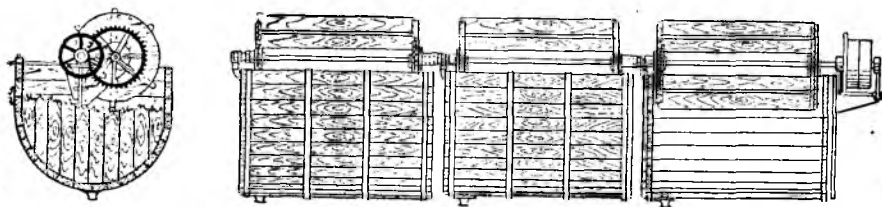


Рис. 65. Баркас.

чается так называемое голье — гель с определенной микроструктурой и другого по сравнению с сырой кожей состава. Структура голья после зольения имеет решающее значение для качества готовой кожи.

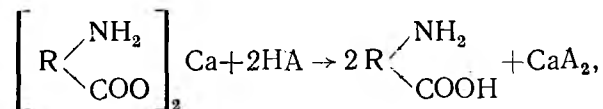
Зольение осуществляется в аппаратах различной конструкции — шнековых аппаратах, чанах, вращающихся барабанах и так называемых баркасах (рис. 65).

Режим зольения зависит от назначения кожи в готовом товаре. При выработке кожи для верха обуви шкур находятся в чанах в течение 16—40 часов при температуре 16—22°, а при выработке юфти 6—8 дней при той же температуре; при выработке подошвенной кожи зольение продолжается 3—4 дня при температуре 18—22°.

По так называемому экспресс-методу зольение производится при температуре 27—29° и продолжается от 6 до 15 часов. В процессе зольения шкура последовательно обрабатывается растворами извести с добавкой сернистого натра.

Кроме отмочки и сгонки волоса, в отмочно-зольном отделении производят еще следующие операции: 1) отделение от дермы подкожной клетчатки, или мездры, путем срезания ее при помощи особых машин (мездрение); 2) удаление подседа (остатков мелко-го волоса) и грязи, остающихся после сгонки волоса (чистка лица); 3) иногда выравнивание кожи по толщине или разделение на несколько слоев (двоение); 4) разрезание кожи на части по топографическим участкам — полы, воротки, чепраки (чепракование). Все эти операции производятся при помощи соответствующих машин, подчас довольно сложных.

Полуфабрикат, полученный после зольения, чистки и промывки, носит название зольеного голья. Голье содержит соединения кальция с коллагеном в виде солей (за счет карбоксильных групп остатков аминокислот), а также в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$, растворенного в пропитывающей кожу воде или сорбированного волокнами кожи. При соприкосновении с воздухом гидрат окиси кальция дает углекислый кальций. Кроме того, голье содержит продукты распада белков и жиров. Все эти примеси мешают проведению дальнейших операций, и их необходимо удалить. Для этого голье подвергают действию кислот (соляной, муравьиной, уксусной, молочной, борной), кислых солей (например, NaHSO_3) или солей аммония (например, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Этот процесс носит название обеззоливания. Основные химические процессы, происходящие при этом — обмен ионов кальция солей указанных белковых соединений на ионы водорода (или аммония) по схеме:



где А — анион кислоты, и взаимодействие кислот с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 .

Однако при этом происходят и другие химические процессы — образование солей кислот с белками, ферментативные процессы и др., так что процесс является довольно сложным. Обеззоливание производят в барабанах или баркасах при температуре от 18 до 30°. Во время обеззоливания или после него голье, предназначенное для выработки мягкой кожи, подвергается мягчению, т. е. обработке протолитическими ферментами, с целью придания ему мягкости, гладкости и тягучести. В качестве материалов, содержащих ферменты, используют поджелудочную железу животных или искусственные микробные препараты. Эти материалы содержат целый комплекс различных ферментов, главными из которых являются трипсин и липаза.

Под действием трипсина распадается (гидролизуется) некоторое количество коллагена, именно та его часть, которая подверглась разрыхлению под влиянием предыдущей обработки голья; распадаются также межволоконные белковые вещества. Под действием липазы гидролизуются жиры. Продукты распада этих веществ переходят в раствор и таким образом удаляются из голья. В результате этого уничтожается шероховатость голья, и оно становится более мягким и эластичным. Кроме того, из кожной ткани удаляются остатки извести и грязи (гнейст), в результате чего кожа становится более восприимчивой к действию дубителей.

Процессом, завершающим подготовку голья к дублению, является п и к е л е в а н и е, т. е. обработка водным раствором солей (NaCl , Na_2SO_4) в смеси с кислотами (серной, соляной, уксусной). При этом происходят процессы химического взаимодействия между коллагеном и пикелирующими веществами и различные коллоидно-химические процессы.

Прежде всего при действии кислот голье окончательно обеззольвается и разрушаются образующиеся при зольении соли, т. е. окончательно выделяется коллаген в свободном состоянии. Наиболее существенным является изменение рН коллагена под влиянием кислот; голье становится кислым вследствие поглощения им небольшого количества кислоты; частицы белка под влиянием ионов водорода кислоты приобретают положительный заряд, под влиянием кислот и солей (особенно в системе $\text{NaCl} + \text{HCl}$) ослабляются связи между мицеллами и молекулами. Эти изменения в структуре голья облегчают доступ дубящих веществ к волокнам коллагена, и кожа делается мягче.

Наличие солей в пикельной жидкости приводит к увеличению в ней осмотического давления; это давление превышает осмотическое давление, имеющееся внутри голья. Из голья в сторону раствора с большим осмотическим давлением уходит вода. Происходит частичная дегидратация белка и его частичная коагуляция (начальная стадия). По той же причине наличие солей препятствует поглощению гольем слишком большого количества раствора кислоты, недопустимой в процессе дальнейшей обработки голья. В голье задерживается также некоторое количество солей, что положительно влияет на его свойства.

Обработку пикельным раствором ведут в тех же подвесных бараках или баркасах. Режим варьируется в зависимости от вида сырья и готовой кожи. Так, например, для выработки юфти берут раствор, содержащий 0,8—1% серной кислоты и 7—8% поваренной соли. Обработка длится 3—6 часов при температуре 18—22°, а для кож, идущих на изготовление верха обуви, от 45 минут до трех часов.

Мы описали общие методы подготовки кожи к дублению. На практике эти методы осуществляются при различных режимах,

т. е. изменяются температура, продолжительность, качество применяемых реагентов и их концентрация и т. д. в зависимости от вида перерабатываемого сырья. Конечно, при переработке бычьей кожи на подошву или шкур более мелких животных (например, козлиных) для мягких изделий режимы должны быть различны.

Описанными операциями шкура подготовлена к выполнению следующей и важнейшей стадии обработки — д у б л е н и ю.

Дублением называется процесс обработки голья растворами определенных веществ, от действия которых голье превращается в кожу, т. е. приобретает определенную плотность, прочность, эластичность и устойчивость к действию воды и микроорганизмов.

Процесс дубления¹ заключается в адсорбции коллагеном дубящих веществ и коагуляции коллагена с образованием особо прочных коллоидных систем, а также в химическом взаимодействии белковых веществ с дубителями. А так как молекула белка сложна по своему химическому строению и содержит различные функциональные группы, то с белком могут вступать во взаимодействие самые разнообразные вещества. Этим и объясняется существование большого количества веществ, могущих оказывать дубящее действие.

В качестве дубителей могут быть использованы весьма разнообразные химические соединения: 1) минеральные вещества — соли хрома, алюминия, железа, титана и многих других металлов, 2) сложные органические вещества, экстрагируемые из растений — растительные дубильные вещества (таниды), 3) искусственно получаемые сложные органические соединения, 4) животные и растительные жиры и минеральные масла, 5) формальдегид.

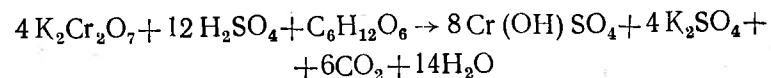
На отдельных примерах познакомимся с химическим строением этих веществ и характером их взаимодействия с белками кожи.

Из минеральных соединений наиболее широкое применение имеют в настоящее время соединения трехвалентного хрома и алюминия.

Дубящее действие соединений хрома связано со способностью этого элемента давать комплексные соединения. Дубящим действием обладают соединения, образующие комплексные ионы, в состав которых входят несколько атомов хрома и гидроксильные группы или такие, в которых могут образоваться гидроксильные группы путем вторичных реакций, например гидролиза. Такие соединения готовят путем восстановления бихромата калия или натрия какими-нибудь органическими восстановителями, например глюкозой, в присутствии серной кислоты. Шестивалентный хром

¹ Термины «дубление», «дубильные экстракты» и т. д. обязаны своим происхождением тем временам, когда для обработки шкур начали применять экстракт из дубовой коры.

восстанавливается до трехвалентного, и образуются основные соли окиси хрома:



Однако на практике глюкоза (или другой восстановитель) не окисляется полностью до CO_2 и H_2O , а образуются промежуточные продукты окисления — органические кислоты, альдегиды и др., которые входят во внутреннюю сферу комплекса и обуславливают его свойства.

Растворы сложных хромовых комплексов (состав которых трудно выразить определенной формулой) носят названия дубильных хромовых соков.

Для их приготовления целесообразно использовать отходы химических производств, имеющих дело с хромпиком с одной стороны (например, в производстве антрахинона, акрихина, бензойной кислоты и др.). В этих производствах хромпик используется в качестве окислителя, при этом образуются соли трехвалентного хрома.

В качестве восстановителей используют техническую глюкозу и отходы в виде таких продуктов, как меласса, сульфитно-целлюлозный экстракт, древесные опилки, хлопковые очесы и т. п., содержащие легко окисляющиеся органические вещества (углеводы).

Из соединений алюминия в кожевенном производстве применяются сернокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и алюминиевые квасцы $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MeAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Дубление с помощью соединений железа и кремния представляет большой интерес с народнохозяйственной точки зрения, но оно не имеет в настоящее время распространения, так как недостаточно освоено и не дает кож достаточно хорошего качества.

Механизм взаимодействия соединений хрома с белками голья полностью еще не изучен. В науке существуют различные точки зрения. Наиболее правильными являются представления, объясняющие процесс дубления как химическое взаимодействие между соединениями хрома и коллагеном. Дубящие соединения хрома образуют в структуре коллагена прочные поперечные связи между соседними молекулярными цепями, вследствие чего происходит связывание («сшивание») этих цепей. Главную роль в фиксации дубящих соединений хрома играют карбоксильные группы и аминогруппы боковых цепей коллагена. Эти группы внедряются во внутреннюю сферу комплекса, образуя координационные связи с атомами хрома. Наряду с образованием координационных связей имеет место электрвалентное взаимодействие между ионизированными группами коллагена и комплексными ионами хрома противоположного знака. Пептидные группы коллагена в фиксации

соединений хрома, по-видимому, роли не играют. Образование водородных связей между водородом гидроксильных групп хромового комплекса и азотом или кислородом функциональных групп коллагена тоже, по-видимому, не оказывает существенного влияния в процессе дубления.

В результате «сшивания» цепей коллагена происходит резкое изменение его свойств, и голья превращается в сырую кожу, которая приобретает новые ценные качества: неспособность набухать в кислотах и щелочах, резкое повышение температуры сваривания¹, устойчивость против загнивания, т. е. против гидролитического действия ферментов, прочность на разрыв, большая устойчивость к горячей воде и др.

Кроме чисто химических явлений, в процессе дубления происходят и физико-химические процессы, тоже играющие существенную роль в формировании кожи.

Дубление минеральными веществами производится путем выдерживания голья в барабане с дубильным раствором (однованное дубление) или перенесением голья из одной ванны в другую (двухванное дубление). Наибольшее распространение имеет метод однованного дубления.

Из барабана, в котором производилось пикелевание голья, сливают частично или полностью отработанный раствор, вливают в один или несколько приемов хромовый экстракт и через некоторое время — раствор соды (для повышения основности хромовых соков). В зависимости от сорта выделяемой кожи дубление продолжается от 6 до 20 часов при температуре 18—22°. (К концу дубления температура повышается до 30—43°.)

Дубление считается законченным, когда взятый образец кожи после 2—3-минутного нагревания в кипящей воде дает усадку площади не более 5% (в некоторых случаях усадка вовсе не допускается). Полуфабрикат выгружают из барабана на стеллажи, кожи тщательно расправляют, укладывая лицом к лицу, и выдерживают таким образом в течение суток, а иногда и больше. Во время такой «пролежки» происходит дальнейшее связывание хромовых соединений с белками кожи. Кожа приобретает повышенную устойчивость к горячей воде и прочность. Иногда кожу промывают растворами соды, буры, гипосульфита или бикарбоната и водой для удаления не вошедших в соединение солей.

Кожи хромового дубления отличаются от кож, выдубленных

¹ Свариванием называется резкое изменение свойств коллагена при повышении температуры: волокна белка укорачиваются, он теряет прочность, становится высокоэластичным, т. е. происходят явления, напоминающие плавление кристаллического тела. Причиной этого является разрушение части межмолекулярных мостиков в структуре коллагена и увеличение длины не связанных этими мостиками участков, на которых волокна начинают сближаться. Температура сваривания (плавления) безводного коллагена равна примерно 210°, а набухший коллаген, содержащий две трети воды и одну треть белка, начинает свариваться при температуре около 65°.

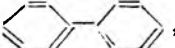
растительными экстрактами, большей стойкостью к действию кислот и щелочей, большей мягкостью, эластичностью и прочностью, большей устойчивостью к действию повышенной температуры (не свариваются при нагревании до 120—130° и не разрушаются в кипящей воде). Однако они легче поглощают влагу и более водопроницаемы.

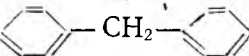
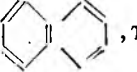
Дубящие органические вещества, извлекаемые из растений — таниды, встречаются главным образом в коре стволов деревьев, в корнях или корневищах, в меньших количествах в древесине, листьях и плодах и очень редко в цветах. Они извлекаются из растительных материалов путем экстрагирования горячей водой. Водные вытяжки, содержащие таниды, другие органические соединения и некоторые нерастворимые вещества, упаренные до требуемой концентрации или высушенные до твердого состояния (до порошка), называются дубильными экстрактами.

На практике для получения дубильных экстрактов чаще всего используют кору и древесину дуба, кору ивы и ели, а в южных странах квебрахо, сумах, маингово, диви-дивиди и др.

Таниды различаются по их химическому строению, но у всех их есть то общее, что в их молекулах содержатся бензольные ядра с несколькими (2—3) гидроксильными группами, т. е. они являются полифенолами. Отдельные ядра многоатомных фенолов

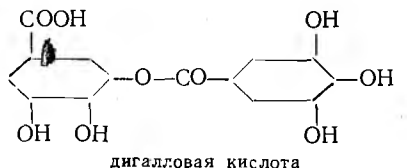
связываются между собой сложноэфирными —C—O—C и эфирными C—O—C связями, а также ковалентными межуглеродными

связями по типу дифенила , дифенилметана

 и нафталина , т. е. образуя много-

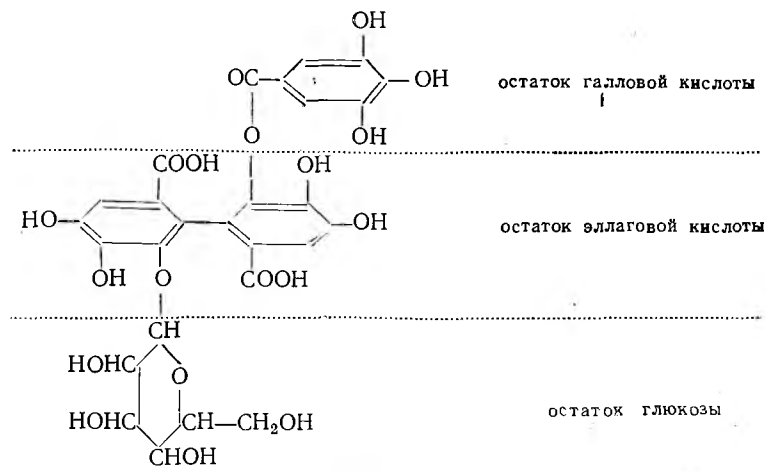
ядерные ароматические соединения.

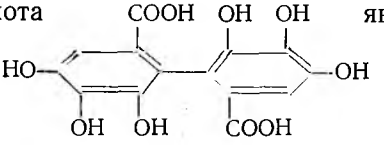
Так, например, в состав китайского танина входят сложные эфиры дигалловой кислоты



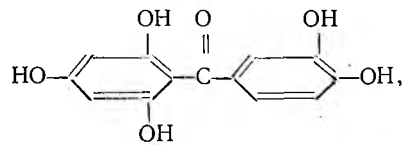
Дубильные вещества катеху, коры ивы и ели содержат остатки пирокатехина.

Многие таниды содержат остатки глюкозы, связанные с полифенольными остатками посредством глюкозидной (эфирной) связи. Принцип строения танидов этого типа может быть выражен следующей схемой:



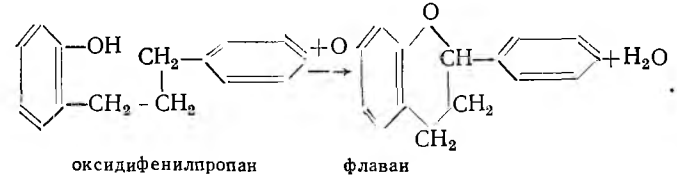
Эллаговая кислота  является примером

соединений, построенных по типу дифенила. Примером соединений, построенных по типу дифенилметана, может служить пентаоксибензофенон (маклурин)



встречающийся в некоторых танидах.

Среди соединений, содержащих конденсированные циклы, особенно распространены структуры типа флавана, образующиеся при конденсации оксипроизводных дифенилпропана:



Природные таниды являются обычно смесью веществ различного строения.

При неодинаковом химическом строении таниды обладают общим свойством довольно хорошо растворяться в воде с образованием высокодисперсных коллоидных растворов. Такие раство-

ры готовятся путем измельчения растительного материала и экстрагирования из него водой таннидов. Процесс по технологическому оформлению в общем напоминает извлечение сахара из свеклы методом диффузии. Полученный диффузионный сок упаривается до получения концентрированных растворов или порошков.

Обработка голья растительными дубителями производится чаще всего в барабанах специального устройства. Это устройство обеспечивает перемещение полуфабриката в объеме барабана и перемешивание соков, что облегчает поглощение гольем дубильных растворов.

В среде растворителей, способных давать ионы водорода (вода, слабые растворы кислот), растительные дубильные вещества интенсивно сорбируются коллагеном. Белки реагируют с дубильными веществами посредством образования ионных и водородных связей, при этом последние особенно многочисленны и отличаются значительной прочностью. Как и при дублении минеральными дубителями, главный процесс дубления сводится к образованию мостиков, связывающих структурные элементы коллагена.

Применение естественных дубителей встречается трудности в том смысле, что добывание их обходится дорого и приводит к порче лесов, а при большом масштабе производства к непроизводительному истреблению таких ценных пород, как дуб и ель. Экономически оправданным было бы использование коры баланса, получаемой в качестве отходов в производстве целлюлозы. Для этого надо разработать такие методы снятия коры, при которых она получалась бы без примесей древесины и грязи. В этом смысле приемлемым является способ удаления коры с баланса при помощи сильной струи воды, хотя при этом водой выщелачивается значительное количество ценных дубильных веществ. Большое количество таннидов теряется также при транспортировке древесины водой (речной сплав).

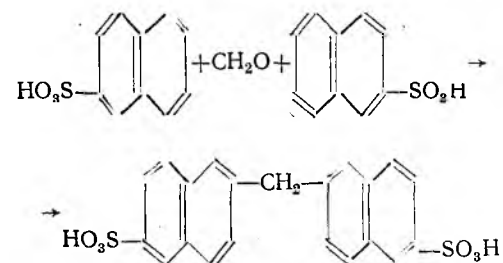
Ввиду изложенного понятным является стремление заменить естественные дубители пригодными для этой цели синтетическими веществами. Такие вещества все в большей степени используются на практике. Начиная с 1923 года советскими учеными проделана огромная работа по синтезу искусственных дубителей, так называемых синтанов, которые в настоящее время находят широкое применение. Здесь, как и во многих других случаях (например, в синтезе каучука, многих красителей), путь указывает сама природа.

Очевидно, что в данном случае задачей химика является подобрать дешевые исходные вещества, содержащие бензольные ядра с оксигруппами в них, затем связать эти ядра при помощи мостиков из метиленовой $[-CH_2-]$ или других групп и получить таким образом молекулы большого размера. Очень полезным оказалось введение сульфогрупп, которые в природных веществах не содержатся.

Сульфогруппы придают веществам растворимость в воде и характер сильного электролита. Таким образом, синтаны представляют собой сульфопроизводные многоядерных ароматических углеводородов, содержащие в ядре гидроксильные группы или не содержащие последних. Синтаны, содержащие сульфогруппы, называются сульфосинтанами.

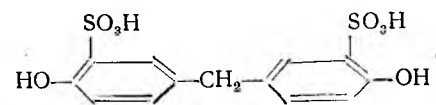
Синтаны без гидроксильных групп синтезируются путем сульфирования ароматических углеводородов, содержащих три конденсированных бензольных цикла: антрацена, фенантрена, карбазола и т. п. Обычно сульфировается сырой антрацен, содержащий различные углеводороды с конденсированными ядрами. Сульфопроизводные таких углеводородов обладают дубящим действием.

Чтобы получить сульфосинтан из нафталина, необходимо соединить с помощью мостика два сульфированных ядра нафталина, что достигается путем конденсации нафталинсульфокислоты с каким-нибудь альдегидом: формальдегидом, фурфуролом, уксусным альдегидом и др. Чаще используют формальдегид:



Указанные сульфопроизводные, не содержащие гидроксильных групп, оказывают на кожу диспергирующее действие, т. е. разрыхляют и разрушают ее, и поэтому не могут применяться в качестве самостоятельных дубителей. Они являются в с п о м о г а т е л ь н ы м и веществами и применяются как добавки, например к растительным дубильным экстрактам, так как оказывают полезное действие при дублении (увеличивают скорость диффузии в дерму дубящих веществ и др.) и способствуют экономии дорогих растительных экстрактов.

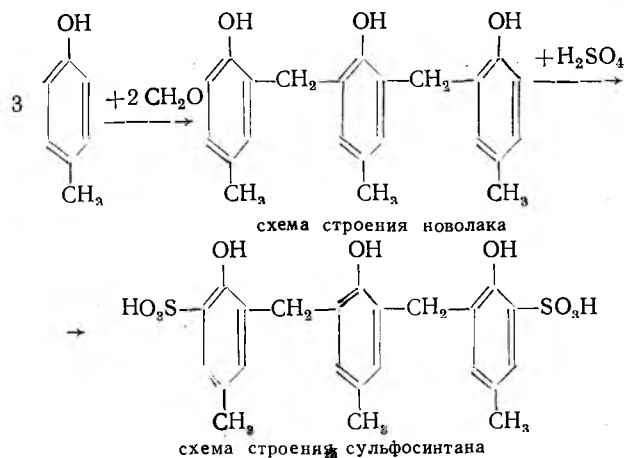
Для синтеза вспомогательных дубильных материалов используются также простейшие фенолы и нафтолы, получаемые при переработке каменного угля или синтетическим путем из бензола и продуктов переработки нефти. Такие фенолы сульфировать, полученные при этом сульфопроизводные конденсируют и получают соединения типа



На практике имеют дело со смесями продуктов подобного строения, используемых в качестве вспомогательных дубильных материалов.

Сульфосинтаны, приближающиеся по свойствам к растительным дубильным веществам и могущие служить заменителями природных дубильных веществ, содержат в своем составе большое количество фенольных групп (ОН). Число сульфогрупп в этих соединениях должно быть снижено до минимума, обеспечивающего растворимость их в воде.

Одним из наиболее употребительных методов синтеза такого рода соединений является конденсация фенолов с формальдегидом и последующее сульфирование полученной фенолальдегидной смолы (новолака) серной кислотой, взятой в небольшом количестве. В виде самых общих схем эти процессы на примере пара крезола, взятого в качестве исходного продукта, можно изобразить следующим образом:



Сульфосинтаны — заменители таннидов — в отличие от вспомогательных сульфосинтанов сообщают коллагену свойства, характерные для выдубленной кожи. Взаимодействие между синтанами и коллагеном заключается в том, что сульфогруппы синтана вступают в реакцию с основными группами коллагена. Гидроксильные группы молекул синтана, по-видимому, взаимодействуют с пептидными группами коллагена. Этим синтаны-заменители отличаются от вспомогательных синтанов.

В качестве дубильного средства используют также сульфитно-целлюлозные экстракты, содержащие лигносульфоновые кислоты.

Создание полноценных искусственных дубителей является важной народнохозяйственной задачей и имеет большие перспективы развития, так как расширяет ассортимент дубителей и значительно ускоряет процесс обработки кожи. В этой области большая работа проделана советскими учеными: Я. П. Беркманом,

Г. А. Арбузовым, П. С. Коноваленко с сотрудниками, М. И. Хадук и другими.

Производство искусственных дубителей существует всего около 45 лет, а его мировая ежегодная продукция уже превышает 80 тыс. т, что составляет около 15% от общего мирового потребления дубильных веществ. (Мировое производство дубильных веществ из растений превышает 500 тыс. т в год.)¹

Большой эффект достигается при дублении смесью различных синтетических дубителей, а также применением комбинированного дубления, т. е. дубления смесью натуральных и синтетических дубителей или смесью минеральных дубителей с таннидами и синтанами.

Комбинированное дубление ускоряет и удешевляет процесс обработки кожи при улучшении качества, так как в этом случае используется специфическое полезное действие каждого дубителя.

Исследования, проведенные за последние годы, дают весьма обнадеживающие результаты в деле получения дешевых дубителей из отходов целлюлозной и лесохимической промышленности. На практике используют также смеси веществ, получаемые при сухой перегонке угля, дерева, торфа, сланцев.

При выработке некоторых сортов кожи, например замши, производится так называемое жировое дубление, т. е. обработка голья жирами различного происхождения. Лучшими жирами для этой цели являются тюлений, тресковый и дельфиний. Процесс дубления жирами заключается в том, что белковые вещества кожи вступают в химическое взаимодействие с продуктами окисления жиров. Жиры морских животных и рыб тем и хороши, что они имеют больше двойных связей и, значит, обладают повышенной способностью к окислению. Здесь мы имеем аналогию с использованием жиров в качестве олиф (стр. 194), причем и здесь катализаторами окислительных процессов являются соли Co, Ni, Mn и Pb.

Для дубления кожи используют также способность белка реагировать с формальдегидом, с образованием плотных, устойчивых к воздействию внешних условий соединений. Механизм взаимодействия формальдегида с белками рассмотрен при описании производства галалита (стр. 233).

Выдубленная кожа подвергается целому ряду отделочных операций, на которых мы остановимся очень кратко, так как в их основе лежат главным образом механические процессы, не представляющие интереса для популярного очерка.

¹ Дубильные вещества находят и другие области применения. Так, они используются в медицине в качестве противоядия при отравлении алкалоидами, при желудочно-кишечных заболеваниях, ожогах (таннин). Дубильные вещества содержатся в некоторых пищевых продуктах, влияя на их вкус (например, в черном чае содержится от 18 до 30% дубильных веществ, считая на сухой вес). Дубильные вещества используются в производстве некоторых сортов вин, какао и других пищевых продуктов.

Главнейшие отделочные операции следующие:

1) Обезжиривание, которое осуществляется или в голье, или в дубленой коже; жир удаляется с помощью растворителей (скипидар, керосин) или омыляющих средств (щелочи). Обезжириванию подвергаются не всякие шкуры, а только такие жирные, как, например, свиные и бараньи.

2) Разводка на барабанных разводных машинах, имеющая целью расправление кожи от складок и морщин, следствием чего является ориентация структурных элементов кожи, что увеличивает ее прочность и эластичность. Кожа с лицевой стороны получается более нарядной.

3) Строгание, имеющее целью выравнивание толщины кожи и придание бахтарме чистой и гладкой поверхности. Получаемая при этом стружка используется в производстве заменителей кожи.

4) Крашение (главным образом анилиновыми красителями). Осуществляется в барабанах.

5) Жирование, т. е. обработка мокрой кожи жировыми эмульсиями или отжатой кожи смесями жиров для придания ей мягкости и водостойкости.

6) Наполнение, т. е. введение в кожу глюкозы (патока), сульфата магния или натрия и сульфитноцеллюлозного экстракта (сухого) для улучшения упруго-пластических свойств и внешнего вида.

7) Сушка (подогретым воздухом или токами высокой частоты), при которой не только происходит удаление влаги, но и заканчиваются процессы формирования кожи, начавшиеся при дублении.

8) Увлажнение путем выдерживания во влажном воздухе, в мокрых опилках или воде.

9) Тяжка, т. е. вытягивание на соответствующих машинах, придающее коже мягкость и гибкость.

10) Шлифование (пушение) — придание ровной бархатистой поверхности бахтарме или облагораживание лицевой поверхности.

11) Покрывное крашение (аппретирование), т. е. нанесение краски на поверхность кожи дополнительно к основному крашению с целью придания блеска и выравнивания оттенков крашения.

12) Лощение, т. е. придание блеска путем давления роликами на соответствующих машинах.

13) Утюжка и нанесение определенного рисунка (нарезка мерей).

14) Прокатка и прессование (давление до 200 ат), повышающие плотность кожи, ее стойкость и улучшающие внешний вид.

Эти операции между собой взаимно связаны, по своему действию они дополняют друг друга, иногда совмещаются и могут проводиться в различной последовательности.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Белки в промышленности и в сельском хозяйстве». Конференция по белку, изд. АН СССР, 1952.
2. А. Г. Забродкин, Химия и технология клеевых веществ, Гослесбумиздат, 1954.
3. Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский и И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Химиздат, 1946.
4. Н. В. Чернов и др., Технология кожи, Гизлегпром, 1952.
5. А. Н. Михайлов, Химия дубящих веществ и процессов дубления, Гизлегпром, 1953.

ПАВЕЛ ГРИГОРЬЕВИЧ УГРЮМОВ
**ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОВ,
ЖИРОВ И БЕЛКОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Редактор *Н. А. Коробцова*
Обложка художника *А. Г. Кобрина*
Художественный редактор *П. В. Любарский*
Технический редактор *М. И. Натанов*
Корректор *В. А. Глебова*

Сдано в набор 25/VI 1957 г. Подписано к печати
10/XII 1957 г. 60×92¹/₁₆. Печ. л. 16. Уч.-изд. л. 15,87.
Тираж 12 тыс. экз. А10371.

Учпедгиз. Москва, Чистые пруды, 6.
Типография издательства «Уральский рабочий»,
Свердловск, ул. имени Ленина, 49.
Цена без переплета 4 р. 30 к. Переплет 80 к.
Заказ № 215.

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ
РСФСР**

Редакцией химии Учпедгиза готовятся к печати следующие книги.

Коржев П. П., Справочник по химии. Пособие для учителя. Издание четвертое, переработанное и дополненное. Цена 7 р. 55 к.

Книга содержит справочный материал по отдельным темам курса химии, необходимый учителю при подготовке к урокам. В справочник включено достаточное количество вопросов из области техники.

Кирюшкин Д. И., Методика преподавания химии. Пособие для учителя. Издание второе, переработанное и дополненное. Цена 11 р. 75 к.

В книге излагаются общая и частная методики преподавания химии. Книга содержит методику изучения различных тем курса химии средней школы и методические указания по организации и проведению уроков; уделено большое внимание методике использования химического эксперимента.

Ходаков Ю. В., Курс общей и неорганической химии. Пособие для учителя. Издание второе, дополненное. Цена 12 р. 30 к.

Книга представляет собой элементарный курс общей и неорганической химии. Содержит изложение вопросов из области технической химии и материал, необходимый учителю для проведения уроков на уровне современных научных требований.

Дубынин Л. А., Руководство для школьных лаборантов по химии. Издание второе, дополненное. Цена 1 р. 60 к.

Книга дает школьным лаборантам по химии практические советы о порядке ведения хозяйства химической лаборатории, а также о простейших приемах подготовки оборудования для демонстраций и практических работ.

Славин Д. О., Основы металлургического производства. Пособие для учителя. Издание второе, дополненное. Цена 2 р. 15 к.

В книге освещены вопросы металлургии железа применительно к курсу химии средней школы. Подробно рассматривается доменный процесс, переработка чугуна на сталь, раскрываются основные принципы данных производств, приводятся некоторые сведения об экономике металлургического производства.

Иванов П. П., Агрохимический кружок в школе. Из опыта работы. Пособие для учителя. Цена 1 р. 60 к.

В книге содержится материал, который поможет учителю при проведении внеклассной работы по химии с учащимися.

Описан опыт работы на пришкольном участке и в полевых условиях, а также лабораторные работы по анализу минеральных удобрений и некоторых ядохимикатов.

Борисов И. И., **Научно-атеистическое воспитание учащихся в процессе преподавания химии.** Пособие для учителя. Цена 1 р. 35 к.

Книга является методическим пособием, в ней раскрываются методические основы, система и содержание научно-атеистического воспитания учащихся в процессе преподавания химии. Книга содержит большой фактический материал и соответствующие практические указания по всем основным разделам учебного курса химии, а также материал для внеклассных занятий.

Гларизов П. А., **Уроки химии в VIII—X классах средней школы.** Пособие для учителя. Цена 6 р. 20 к.

В книге даны методические указания и разработки различных типов уроков по химии в старших классах средней школы.

Агафшин Н. П., **Избранные главы общей химии.** Пособие для учителя. Издание второе, дополненное. Цена 5 р. 65 к.

В книге популярно изложен материал о строении атома и явлении радиоактивности.

Дризовская Г. М., **Строение атома в курсе средней школы.** Пособие для учителя. Издание второе, дополненное.

В книге приводятся подробные методические указания по изучению темы «Строение атома» в курсе химии средней школы.

Могилевский Б. М., **Гемфри Дэви.** Пособие для учащихся. Цена 1 р. 50 к.

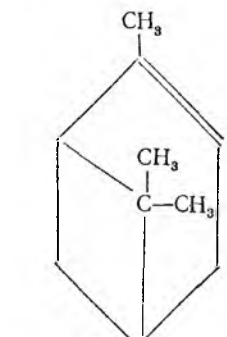
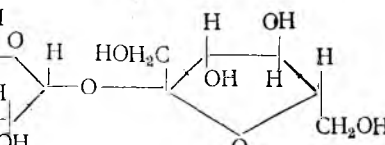
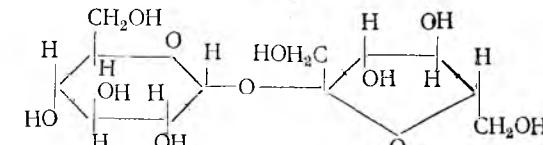
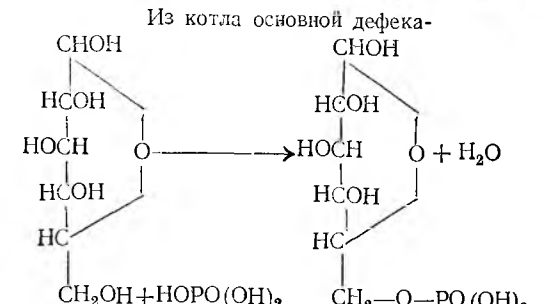
В книге интересно и увлекательно рассказано о жизни Г. Дэви, об основных его открытиях в области химии и физико-химии и о философских взглядах ученого.

Ходаков Ю. В., **Рассказ об азоте и фосфоре.** Пособие для учащихся. Цена 1 р. 50 к.

Живо и увлекательно, с привлечением интересных исторических фактов рассказывается в книге об азоте и фосфоре, об истории открытия этих элементов, о физическом действии, химических свойствах, свойствах различных их соединений, о значении азота и фосфора в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Заказы на книги принимаются через местные магазины книоторга и отделы «Книга — почтой» республиканских, краевых и областных книоторгов.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Следует читать
14	формула 3	$\text{CH}_2 - (\text{CHOH})_3 - \text{CHOH}$ 
16	формула 19	
16	формула 24	
132	8 сверху	Из котла основной дефека-
155	1-й ряд формул	
163	2-й ряд формул	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ <p style="text-align: center;">глютаминовая кислота янтарная кислота</p>
181	формула	$\rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$