

**РЕЗЕРВЫ ЛЕСОХИМИИ В СУЛЬФАТО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ
ПРОИЗВОДСТВЕ****Н. Ф. КОМШИЛОВ**

Институт леса Карельского филиала АН СССР

А. В. ПРОХОРОВ

Целлюлозный завод «Питкяранта»

Перед целлюлозно-бумажной промышленностью Советского Союза поставлена задача увеличить в текущем семилетии производство целлюлозы, бумаги и картона более чем в три раза.

«Исходя из перспектив развития целлюлозно-бумажной промышленности, первоочередной задачей является разработка принципиально новых эффективных способов извлечения волокнистого материала из древесины и однолетних растений с полным использованием всего органического комплекса»¹.

В силу этого сульфатно-целлюлозная промышленность может быть поставщиком наибольшего количества волокна и лесохимикатов. К сожалению, в целлюлозном производстве существовала, да и сейчас существует специализация только в направлении основного продукта, в данном случае — целлюлозы. Сбору же и переработке побочных продуктов не уделялось и теперь еще не уделяется должного внимания.

В настоящее время в нашей стране при производстве сульфатной целлюлозы в лучшем случае используется 55% перерабатываемой древесины. Значительная часть органического вещества древесины либо сжигается в регенерационных печах, либо сбрасывается в канализацию. Дурнопахнущие сернистые соединения, образующиеся в процессе сульфатной варки, отравляют атмосферу.

Увлечение узкой специализацией на сульфатно-целлюлозных предприятиях Союза привело к тому, что стране недоданы тысячи тонн ценного химического сырья. Действительно, при содержании в древесине 4—6% смолистых веществ можно собрать на 1 т целлюлозы около 12 кг сульфатного скипидара и 100 кг сульфатного мыла, из которого в свою очередь можно получить 50 кг таллового масла. Однако, кроме Питкярянтского завода, надлежащего количества таллового масла не дает ни одно сульфатно-целлюлозное предприятие страны. В 1958 г. сбор сульфатного мыла составил только 72% от возможного количества. Сульфатное мыло перерабатывается на талловое масло не полностью (88%), а последнее подвергается дистилляции лишь на 15%. Реактификация таллового масла еще не освоена. Не освоен и способ разделения смоляных и жирных кислот с помощью мочевины. Из семи

¹ «Бум. пром.», 1960, № 9, стр. 1.

сульфатно-целлюлозных предприятий Союза, перерабатывающих сосновую и сосново-еловую древесину, только три — Сегежский и Марийский целлюлозно-бумажные комбинаты и Питкярянтский сульфатный завод — производят сбор и очистку сульфатного скипидара. По всем сульфатно-целлюлозным предприятиям было собрано скипидара только 50% от фактически возможного.

На предприятиях, перерабатывающих сосново-еловую древесину, выходы таллового масла и скипидара будут, безусловно, ниже, чем на предприятиях, перерабатывающих сосновую древесину; однако это не может служить оправданием для таких низких оборотов, как 20—25 кг таллового масла и 4—5 кг сульфатного скипидара на 1 т целлюлозы.

Средний выход таллового масла по Советскому Союзу на 1958 г. составил 37,7 кг на 1 т целлюлозы. С учетом роста производства сульфатной целлюлозы выпуск таллового масла должен составить 40% всей потребности Союза ССР в канифольных продуктах. Выпуск живичной канифоли составит в будущем 32% всей потребности. Для преодоления затруднений со снабжением промышленности канифольными продуктами следует увеличить съём сульфатного мыла и выработку таллового масла на всех сульфатно-целлюлозных предприятиях Союза ССР.

Выход таллового масла и скипидара можно значительно повысить еще и за счет рационального подбора сырья. Использование для сульфатной варки свежих сосновых пней¹, осмолородочного баланса и сосновых откомлевок (не короче 0,7 м) могло бы дать большой экономический эффект. Применение свежих пней одновременно решило бы и другую важную народнохозяйственную задачу — задачу более полного использования лесосечных отходов [7, 11, 12, 17].

В литературе имеются указания, что откомлевки со смолистостью 9—13% представляют собой высококачественное сырье для сульфатно-целлюлозной промышленности, так как дают хорошую целлюлозу с нормальным выходом без изменения технологического режима и позволяют получить таллового масла и скипидара в два раза больше, чем из нормального баланса.

При обсуждении перспектив развития лесохимии на сульфатно-целлюлозных предприятиях не следует ограничиться только вопросами повышения выходов таллового масла и сульфатного скипидара. Не менее важна также переработка этих лесохимикатов на месте с целью получения более ценных продуктов.

Выше указывалось что на наших заводах еще не налажена ректификация таллового масла, с помощью которой можно получить чистую пальмитиновую кислоту, смесь олеиновой и линолевой кислот, талловую канифоль и клей-пасту (из пека таллового масла). Чистые жирные кислоты представляют собой дефицитный продукт и находят самое широкое применение в промышленности, например, в мыловарении, для целей флотации и для получения высококачественной олифы [9]. Научно-исследовательская группа Сегежского целлюлозно-бумажного комбината и лаборатория лесохимии Института леса Карельского филиала

¹ Сосновые пни составляют 10—15% всего запаса древесины на корню.

АН СССР [16] разработали способы использования пека после дистилляции таллового масла для проклейки бумаги и получения бетаситостерина, который, таким образом, оказывается доступным сырьем для синтеза ряда ценных гормональных препаратов, синтезируемых до последнего времени из дефицитного холестерина.

Талловое масло имеет по существу неограниченные возможности для сбыта, чего, к сожалению, нельзя сказать про сульфатный скипидар. Сульфатно-целлюлозные предприятия уже сейчас испытывают затруднения с его сбытом, а увеличение масштаба производства в будущем и вовсе может привести к затовариванию скипидара.

Скипидар-сырец из-за примеси сернистых соединений, образующихся в процессе сульфатной варки, имеет неприятный запах. На наших предприятиях освоены методы очистки скипидара от сернистых примесей путем ректификации или предварительного кипячения. Содержание серы в очищенном скипидаре не превышает 0,03%. Следует отметить, что дешевый и простой метод предварительного кипячения [8], к сожалению, не получил должного распространения и применяется только на Сегежском комбинате и Питкярантском заводе. При очистке скипидара можно собрать легколетучую смесь сернистых соединений, называемую одорант-сульфаном. Одорант-сульфан с успехом используется для придания запаха природному и искусственному газу [19]. Учитывая большие масштабы, в которых проводится газификация в нашей стране, одорант-сульфан может оказаться необходимым продуктом для газовой промышленности.

Очищенный от сернистых соединений сульфатный скипидар мало отличается от живичного и имеет следующий состав: α — пинена 69%, β — пинена 3, β — мирцена 1, Δ^3 — карена 18, моноциклических терпенов 3,5 и остатка 5% [1].

Сульфатно-целлюлозные предприятия могут давать не только самый дешевый очищенный скипидар, но и проводить ректификацию и перерабатывать отдельные компоненты его у себя в специальных цехах для получения ценных продуктов, пользующихся большим спросом в нашей промышленности. Укажем только на некоторые направления, в которых можно вести переработку. Во-первых, хлорирование пинена дает хлоркамфен — сильнодействующий инсектисид и фунгисид. Он дешевле ДДТ, но в то же время более эффективен [6]. Во-вторых, из сульфатного скипидара можно получить *n*-цимол с 60-процентным выходом [18], являющийся исходным веществом для синтеза многих органических веществ: тимола, ментола, карвекрола и т. д. Особенно возрастает значение *n*-цимола при организации на его основе производства терефталевой кислоты — исходного сырья для ценного искусственного волокна лавсана (терилена) [2]. В-третьих, можно наладить производство гидроперекисей терпенов-катализаторов для процессов полимеризации и, в частности, для получения каучука из смеси бутадиен-стирол. Далее можно получить твердые политерпеновые смолы, очень светлые, нейтральные, с высокой температурой размягчения, которые могли бы стать заменителями канифоли в лакокрасочной промышленности [6]. Такое направление особенно заманчиво для использования карена. Затем из пинена через пиновую кислоту можно получить диэфиры пиновой кислоты, которые могут быть использованы в качестве пластификаторов для синтетических волокон [6]. Наконец, имеется возможность перевести производство камфары и технического терпанола целиком на сульфатный скипидар, высвободив живичный скипидар для

пужд медицины и парфюмерии. Кубовый остаток от разгонки скипидара целесообразно использовать в качестве флотореагента [19].

Этим, однако, не ограничиваются возможности лесохимии в сульфатно-целлюлозном производстве. По нашим представлениям [10, 13, 14, 15], на долю жесткой целлюлозы, вырабатываемой сульфатно-целлюлозной промышленностью, приходится 48% от веса исходной древесины, на долю таллового масла — 2,6, скипидара 0,6%. Остальные 49,5% сжигаются в виде черного щелока в регенерационных печах для регенерации щелочи, восстановления сульфата в сульфид и получения технологического пара. Кроме того, 0,3% веса исходной древесины (метиловый спирт) теряется в канализации, 0,2% в виде сдувочных газов (одорант-сульфан) уходит в атмосферу. После подкисления черного щелока, образовавшегося при варке жесткой целлюлозы, можно получить (считая на исходную древесину) сульфатного лигнина 24,6 и других веществ 24,9%. Среди других веществ — полисахариды и сахара (1,5%), муравьиная кислота (1,7%), уксусная кислота (1,0%), остаток смолистых веществ (1,3%), вещества, извлекаемые диэтиловым эфиром, совместно со смолами (2,5%), прочие продукты разрушения гемицеллюлоз и лигнина (16,9%), в основном, оксикислоты: молочная, гликолевая, левулиновая и др.

Для реакции восстановления сульфата в сульфид требуется значительно меньше углерода, чем его находится в черных щелоках. Учитывая это, а также и другие обстоятельства, можно без изменения технологического режима вывести из производственного цикла 10—15% черных щелоков, что даст по всем сульфатно-целлюлозным предприятиям Союза ССР десятки тысяч тонн ценных лесохимических продуктов, в том числе сульфатного лигнина, муравьиной, уксусной и молочной кислот и пр. На Соломбальском целлюлозно-бумажном комбинате уже смонтирована опытно-промышленная установка мощностью 1000 т сульфатного лигнина в год.

Проблема наиболее эффективного использования лигнина еще не решена, в самых различных направлениях ведутся интенсивные поиски. Разработана рецептура [5] приготовления фенол-лигнин-формальдегидных смол, позволяющих сэкономить 50% кристаллического фенола и 40% формальдегида. На основе этой смолы была получена пластмасса, изделия из которой по своему внешнему виду и механической прочности не уступали аналогичным изделиям из пластмасс на основе фенол-формальдегидных смол К-18-2, однако себестоимость их была в два раза ниже.

Исследования по применению фенол-лигнин-формальдегидных смол для оболочковых форм в литейном производстве показали, что эти смолы могут заменить дефицитный и дорогостоящий пульвербакелит. Более перспективными в экономическом и техническом отношении смолами на основе сульфатного лигнина представляются ксиленол-лигнин-формальдегидные. Они дешевле других смол этого типа, так как для их производства используется технический ксиленол. Эти смолы испытывались в качестве связующего для производства древесно-стружечных плит [20]. Сульфатный лигнин исследовался также в качестве активного наполнителя синтетических каучуков [3, 4].

Работы по использованию лигнина ведутся и за рубежом [21]. В США проводились испытания шин с покрышками, в состав которых лигнин входит в качестве усилителя. Испытания показали, что прочность покрышек на износ на 15% выше, чем стандартных с сажевыми

усилителями. Сульфатный лигнин нашел применение в сахарной промышленности для очистки сахарных сиропов. В соответствующих условиях им можно пользоваться для удаления ионов кальция и магния из водных растворов. Диспергирующие свойства лигнина используются в промышленных масштабах при крашении ацетатного шелка.

Перспективным может оказаться применение лигнина для производства диметилсульфида [21] и пластмасс. Диметилсульфид с выходом 3% от веса лигнина получается при нагревании концентрированного щелочного раствора сульфатного лигнина с сернистым натрием при температуре 300°. Диметилсульфид, и особенно его производное — диметилсульфоксид, является ценным растворителем.

Обработанный таким образом лигнин с уменьшенным содержанием метоксильных групп может составить основу для бесфенольной пластмассы, которая, возможно, будет более прочной, чем получаемая на основе сульфатного лигнина и описанная в настоящем сборнике.

Приведенные данные убедительно показывают большие возможности использования побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства в народном хозяйстве.

ВЫВОДЫ

1. Выработка таллового масла на сульфатно-целлюлозных предприятиях, перерабатывающих сосновую древесину, должна быть не ниже 45—50 кг, а сульфатного скипидара не ниже 10—12 кг на тонну целлюлозы.

2. На сульфатно-целлюлозных предприятиях необходимо организовать производство одоранта-сульфана, флотореагентов, фитостерина, сульфатного лигнина и разнообразных производных скипидара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бардышев И. И., Пирятинский А. Л., Бардышева К. В., Черняева В. И. О составе отечественных скипидаров из обыкновенной сосны. «Журн. прикл. химии», 1950, т. 23, вып. 2, стр. 203.
2. Богомолов Б. Д., Горбунова С. Ф. Цимол — ценный продукт сульфатно-целлюлозного производства. «Бум. пром.», 1960, № 9, стр. 9.
3. Богомолов Б. Д., Лазарянц Э. Г., Щербакова Н. В., Румянцева З. М., Емельянов Д. П. Использование щелочного сульфатного лигнина в качестве усиливающего наполнителя для синтетических каучуков. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1959, № 5, стр. 150.
4. Богомолов Б. Д., Кирпичников П. А., Москва В. В., Чумаков Н. С. Щелочный сульфатный лигнин как усилитель искусственной кожи. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1960, № 1, стр. 141.
5. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Вопросы изучения щелочного лигнина и использование его как химического сырья. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1958, № 2, стр. 143.
6. Брюс Ж., Прат М., Блик Ж. Продукты французской канифольно-скипидарной промышленности. М., Изд-во центр. бюро техн. информации лесн. пром., 1958.
7. Васильев Е. А., Козубов Г. М. Валка и трелевка деревьев с корнями. «Лесн. пром.», 1960, № 5, стр. 8.
8. Ефишев П. И., Матюшкина А. П., Прохоров А. В. Новый способ очистки сульфатного скипидара. «Бум. пром.», 1956, № 6, стр. 22.
9. Катаев А. И. Олифа из таллового масла. «Тр. Зап.-Сиб. филиала АН СССР по лесн. хоз.», вып. 2, 1955, стр. 295.
10. Комшилов Н. Ф., Летонмяки М. Н. Причины выпадения осадка в выпарных аппаратах. «Бум. пром.», 1955, № 3, стр. 6.
11. Комшилов Н. Ф., Спиркова Л. И. Распределение смолистых веществ в сосновом пне. «Изв. Карело-Финск. филиала АН СССР», 1950, № 2, стр. 10.

12. Комшилов Н. Ф., Спиркова Л. И. К вопросу об использовании соснового сухостоя. «Изв. Карело-Финск. филиала АН СССР», 1955, № 3, стр. 64.
 13. Летонмяки М. Н. Использование побочных продуктов и отходов сульфат-целлюлозного производства. В кн.: «Сб. статей по результатам исследований в области лесн. хоз. и лесн. пром. в таежн. зоне СССР». М.-Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 289.
 14. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных шелоков и процесс растворения лигнина. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.
 15. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф., Джурицкая Н. Г. Состав органической части черного шелока. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 4, стр. 138.
 16. Матюшкина А. П., Петронио В. Н., Комшилов Н. Ф., Катаев А. И. Стерины из таллового пека. «Бум. пром.», 1958, № 11, стр. 19.
 17. Медников Ф. А. Применение свежих сосновых пней для получения канифольно-скипидарных продуктов. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 8, 1955, стр. 139.
 18. Плате А. Ф., Тарасова Г. А. Получение р-цимола из сульфатного скипидара. «Журн. прикл. химии», 1944, т. 17, вып. 11—12, стр. 576.
 19. Соколова А. А., Богомолов Б. Д. Эффективность использования древесины при производстве целлюлозы. В кн.: «Мат-лы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины». М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 123.
 20. Соколова А. А., Павлов В. П., Богомолов Б. Д., Меньшикова Л. В., Гусева К. В., Эданова Р. С., Калугина Э. С. Новые связующие для древесных плит. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1958, № 6, стр. 144.
 21. Чудаков М. И. Химическое использование лигнинов. «Гидролизн. и лесохим. пром.», 1959, № 4, стр. 29.
-