

В С Н И Т О
ВСЕСОЮЗНОЕ НАУЧНОЕ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
(ВНИТО)
САХАРНОЙ, СПИРТОВОЙ и ЛИКЕРНО-ВОДОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. И. ШАРКОВ
профессор, доктор технических наук

НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ
В ГИДРОЛИЗНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ЗА ГРАНИЦЕЙ

М О С К В А * 1 9 4 1

66 $\frac{1-4}{28}$

В С Н И Т О

ВСЕСОЮЗНОЕ НАУЧНОЕ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
(ВНИТО)

САХАРНОЙ, СПИРТОВОЙ и ЛИКЕРНО-ВОДОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. И. ШАРКОВ

профессор, доктор технических наук

НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ
В ГИДРОЛИЗНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ЗА ГРАНИЦЕЙ



М О С К В А * 1 9 4 1

Ответственный редактор проф., д-р техн. наук Р. В. ГИВАРТОВСКИЙ.

Л-90985. Заказ № 1450. Тираж 1000 экз. Об'ем 5½ п. л. Уч. авт. л. 6½.
Подписано к печати 17/IV 1941 г.

Типография «Путь Октября», Москва

I. ВВЕДЕНИЕ

Гидролиз высших полисахаридов растений был впервые открыт в 1811 г. русским химиком Кирхгофом. Этот исследователь полагал, что при нагревании крахмала с разбавленной серной кислотой он распадается с образованием глюкозы.

Через 8 лет после этого открытия, в 1819 г., французский ученый Браконно, применив концентрированную серную кислоту, подверг аналогичному гидролизу целлюлозу и получил из нее также глюкозу. В 1822 г. была опубликована работа русского ученого Фогеля, который впервые подверг гидролизу древесину и солому. С тех пор ученые почти всех стран земного шара продолжали изучать и совершенствовать метод гидролиза, с помощью которого из растительных тканей, являвшихся отбросом различных производств (опилки, хлопковая шелуха, солома и т. д.), можно было приготовить сахара с различными весьма ценными свойствами. Сахара, получаемые этим методом, после соответствующей очистки могли быть переработаны на кристаллическую глюкозу и ксилозу. Сбраживая часть этих сахаров, можно было получать винный спирт. Таким образом создавалась возможность превращения не имеющих ценности растительных отходов в пищевой сахар (глюкозу и ксилозу) и винный спирт. Открытый химиками новый путь облагораживания природного сырья был весьма заманчив, и этим объясняется большое количество попыток осуществить этот процесс в производственных условиях. Однако многие попытки в этом направлении встретили на своем пути большие трудности коммерческого и аппаратного характера. Рождающаяся промышленность вынуждена была конкурировать с существовавшей много десятилетий винокуренной, сахарной и крахмало-паточной промышленностями, уже далеко ушедшими по линии рационализации и упрощения производства.

С другой стороны, необходимость работать с концентрированными кислотами на холоду и с растворами разбавленных кислот при высоких температурах и давлении создавала большие трудности в подборе необходимой достаточно устойчивой производственной аппаратуры для гидролизных процессов.

Все эти трудности усложнялись еще кустарным подходом к решению основных производственных вопросов и отсутствием

обмена опытом между работниками разных предприятий в условиях капиталистической конкуренции.

Благодаря этому гидролизная промышленность за границей многие годы рождалась в муках. Десятки заводов, построенных в разное время, с единственной целью — получения дешевого спирта, не имели достаточного опыта и средств для преодоления встречавшихся на их пути трудностей и после нескольких неудачных экспериментов вынуждены были переходить на сбраживание мелассы или закрываться. К числу таких предприятий можно отнести опытные и промышленные заводы Арну и Пелуза (1854 г.), Симонсена (1898 г.), Кляссена (1903—1910 гг.), Терриса и Леви (1924 г.) и т. д.

И только с 1916—1923 гг. начинается серьезная разработка отдельных технологических процессов гидролиза при участии выдающихся ученых: проф. Бергиуса, проф. Хеглунда, проф. Люэrsa, проф. Финка, инж. Шоллера и др. Наибольший интерес к проблеме гидролиза был проявлен учеными и инженерами Германии, которые в этой области пошли значительно дальше ученых Франции, Италии и Соединенных Штатов Америки. Упорство, с которым перечисленные выше ученые работали над практической разработкой проблемы гидролиза в последние годы, увенчалось успехом. Последние пять лет за границей ознаменовались переходом в новой промышленности от систематических экспериментов к большому промышленным предприятиям, вырабатывающим миллионы литров винного спирта и тысячи тонн кристаллической глюкозы в год из древесины и других отходов сельского хозяйства.

В связи с этим в специальной литературе за границей, особенно последние годы, уделяется большое внимание новым гидролизным производствам.

В соответствии с постановлением XVIII съезда Всесоюзной коммунистической партии (большевиков) в СССР созданы необходимые условия для строительства гидролизных заводов и развития мощной гидролизной промышленности. Для этого Советский Союз имеет все необходимое.

В результате упорной работы ряда специальных научно-исследовательских институтов, отдельных лабораторий и опытных заводов в СССР разработаны собственные оригинальные методы гидролиза растительных тканей, которые положены в основу новых заводов гидролизной промышленности. Но, независимо от имеющихся в СССР достижений, работники гидролизной промышленности должны быть знакомы с достижениями аналогичной промышленности за границей и в своей повседневной работе учитывать накопленный ею опыт.

С этой целью мы излагаем ниже новейшие достижения гидролизной промышленности за границей. Обзор составлен за последние 5 лет по литературным источникам, перечень которых приводится в конце каждой главы.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ВИННОГО СПИРТА ПО МЕТОДУ ШОЛЛЕРА

Краткая история вопроса

В 1922—1923 гг. в лаборатории технической химии Высшей технической школы в Мюнхене (Германия) под руководством профессора Люэrsa работал над своей диссертацией инженер Генрих Шоллер. Темой его диссертации была кинетика гидролиза амилоида при помощи горячей разбавленной соляной кислоты.

Это исследование, не имеющее прямого отношения к его изобретению, послужило толчком для последующих размышлений, приведших Шоллера в 1926 г. к идее перколяционного гидролиза целлюлозы. Первые опыты, поставленные им в 1926 г. с перколяторами лабораторного типа, показали, что этим методом выхода сахара из целлюлозы могут быть увеличены по сравнению с методом Мельсенса-Симонсена более чем в два раза. В этот период времени перколяция производилась 1%-ной серной кислотой при температуре 185°C. Выхода редуцирующего сахара при этом достигали 43% и сбраживаемого — 33% от веса сухой древесины, но концентрация сахара в гидролизате была слишком мала. Низкая концентрация сахара в гидролизатах привела к необходимости в 1927 г. применить сильно спрессованный растительный материал и осуществлять гидролиз батарейным методом.

Полученные при этом положительные результаты дали возможность Г. Шоллеру заключить соглашение с дрожжевым и винокурным заводом в Торнеше (Голштиния), расположенным на железной дороге Гамбург—Киль. На этом заводе, начиная с 1927 г., при участии директора О. Шаала и его сотрудников Бекмана и Карша, под руководством Г. Шоллера была сооружена полузаводская установка с шестью перколяторами, работавшими батарейным методом. В 1929 г. в присутствии профессора Люэrsa на этой установке гидролиз производился через 4 перколятора при помощи 1%-ной серной кислоты, нагретой предварительно в монжу до 160—185°C. При этом получалось около 46% редуцирующего сахара, или 38% сбраживаемого сахара. Концентрация сахаров в гидролизате при этом достигала 4,13%. Однако при снижении концентрации кислоты до 0,2—0,5% в растворе концентрация редуцирующих веществ быстро уменьшалась. Многочисленные попытки увеличения концентрации сахара в гидролизате при этом методе работы не дали положительных результатов, вследствие чего уже в 1929 г. Г. Шоллер отказался от осуществления перколяции в промышленном масштабе и взял новый патент на так называемую «прерывистую перколяцию», представляющую собой вариант многоступенчатого метода гидролиза. В результате проверки этого метода в Торнеше в 1931 г. был построен опытный гидролизный завод, работавший уже в декабре 1931 г. Этот завод, находившийся в ведении Акционерного общества германской древесногидролизной и хими-

ческой фабрики в Торнеше, был оборудован тремя перколяторами, из которых два имели емкость по 20 м³ и один — 25 м³. На основании опыта эксплуатации этих автоклавов в течение 1932—1933 гг. в 1934 г. на фабрике в Торнеше был установлен еще один перколятор емкостью 50 м³. Испытание его также дало положительные результаты. Эти опыты были положены в основу проектирования и постройки большого гидролизного завода в Дессау (Средняя Германия). Этот завод имел проектную мощность в 5 млн. литров 100%-ного спирта в год. На заводе в Дессау было установлено 8 автоклавов по 50 м³ емкостью каждый. Этот завод был почти в 3 раза больше завода в Торнеше. Он был рассчитан на переработку 60—80 т сухой, преимущественно хвойной древесины в сутки. Производство спирта на этом заводе было начато летом 1936 г. В этот же период времени в Германии было приступлено к постройке второго большого гидролизного завода в Хольцминдене (Западная Германия), оборудованного шестью автоклавами по 50 м³. Этот завод был рассчитан на годовую производительность около 3.500.000 литров спирта и должен был вступить в строй в конце 1937 г. В 1938 г. этот завод был в числе действующих предприятий. На этом заводе перерабатывается преимущественно буковая древесина. Таким образом к настоящему времени Германия располагает тремя гидролизными заводами, работающими по методу Шоллера и имеющими следующую проектную мощность:

Завод в Торнеше	1.500.000 л в год
» в Дессау	5.000.000 » » »
» в Хольцминдене	3.500.000 » » »
Итого	10.000.000 » » »

По имеющимся у нас сведениям, метод Шоллера в промышленном масштабе осуществлен только в Германии. Многочисленные газетные заметки о планах строительства таких заводов в Швейцарии, Японии и т. д., повидимому, не вышли из стадии предположений.

Нижне мы дадим краткое описание метода и аппаратуры при гидролизе по методу Шоллера, разбив для упрощения изложения весь технологический процесс на отдельные звенья.

Схемы гидролизных установок на заводах в Торнеше и Хольцминдене

(см. стр. 7 и 8)

Хранение и загрузка древесины в автоклав

На гидролизные заводы Шоллера в Германии древесина подается в товарных вагонах по железной дороге.

Древесина поступает в виде отходов лесопиления — опилок, стружки, щепы и муки, получаемой при обработке древесины рашпилем. Хранится древесина на специальных складах, представляющих собой черепичную крышу, поддерживаемую на же-

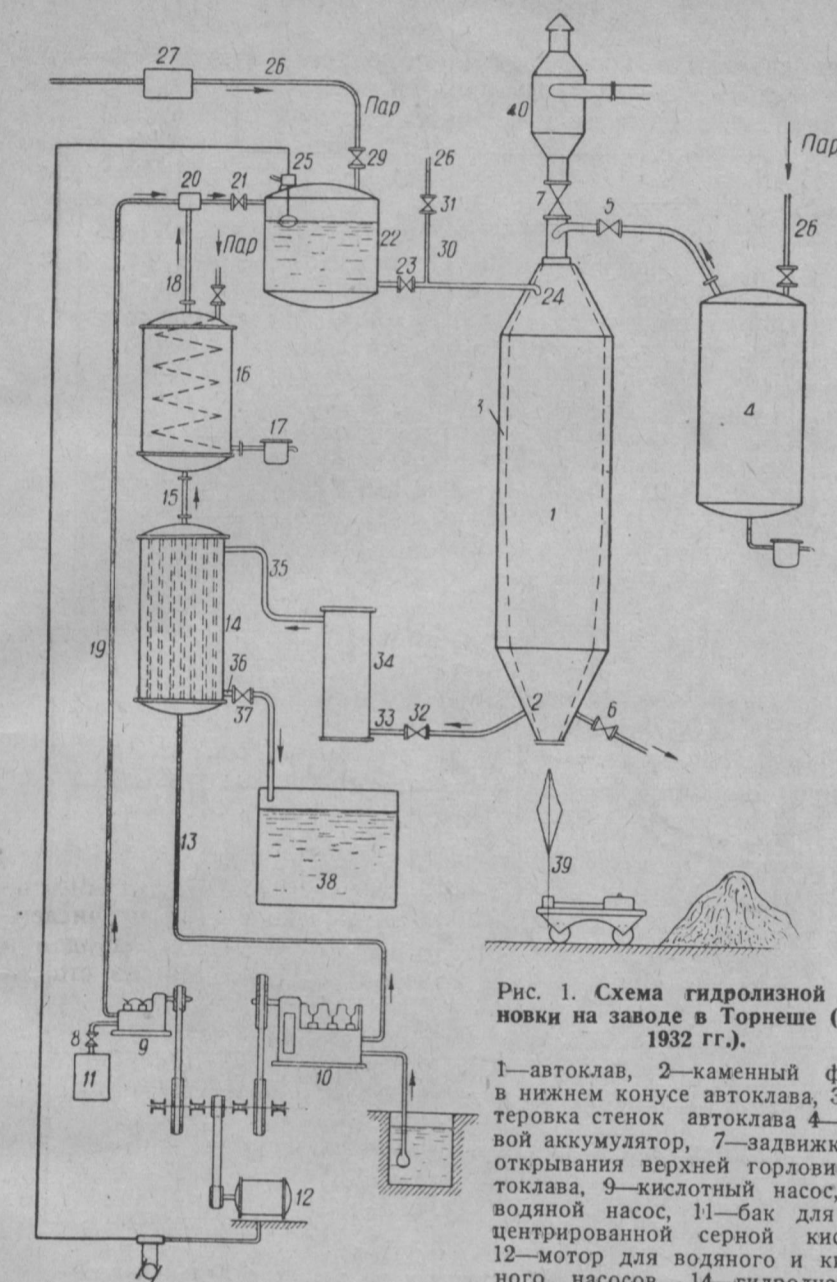


Рис. 1. Схема гидролизной установки на заводе в Торнеше (1931—1932 гг.).

1—автоклав, 2—каменный фильтр в нижнем конусе автоклава, 3—футеровка стенок автоклава, 4—паровой аккумулятор, 5—задвижка для открывания верхней горловины автоклава, 6—выходной патрубок автоклава, 7—автоматический выключатель мотора при заполнении монжу, 8—бак для концентрированной серной кислоты, 9—кислотный насос, 10—водяной насос, 11—бак для концентрированной серной кислоты, 12—мотор для водяного и кислотного насосов, 13—гидрозатвор, 14—теплообменник, 15—подогреватель воды глухим паром, 16—конденсационный горшок, 17—смеситель воды и кислоты, 18—паровое монжу, 19—распределитель кислоты в автоклаве, 20—автоматический выключатель мотора при заполнении монжу, 21—редуктор пара, 22—нейтрализатор под давлением, 23—сборник горячего гидролизата, 24—бор-машина для высверливания лигниновой лепешки, 25—циклон для загружаемого растительного материала.

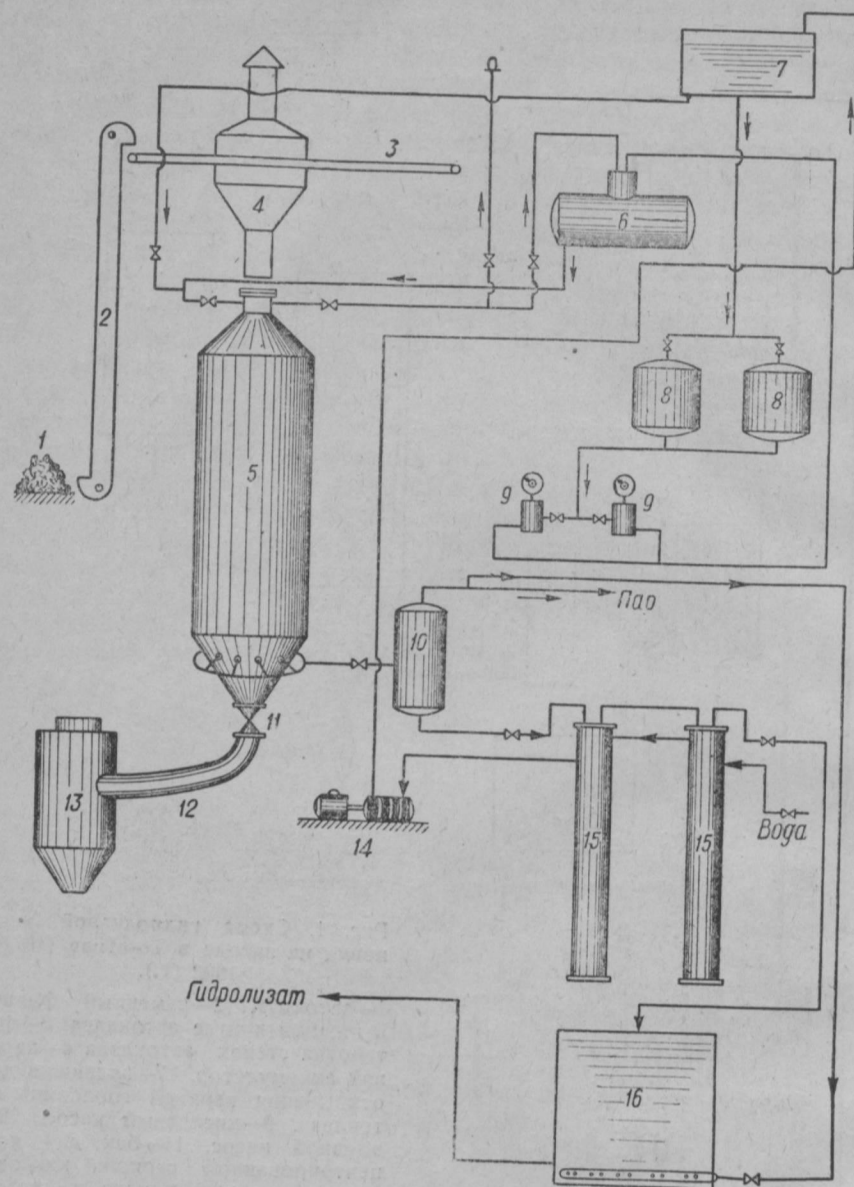


Рис. 2. Схема гидролизной установки на заводе в Хольцминдене (1937—1938 гг.).

1—склад опилок, 2—элеватор, 3—транспортёр, 4—загрузочная воронка, 5—автоклав, 6—монжу для разбавленной кислоты, 7—бак с горячей водой, 8—баки для концентрированной серной кислоты, 9—кислотные насосы, 10—испаритель, 11—клапан для выгрузки лигнина, 12—выдувная труба для лигнина, 13—циклон для отделения лигнина от пара, 14—водяной насос, 15—трубчатые теплообменники, 16—инвертор.

лезобетонных столбах. Боковых стен такие склады не имеют. Ниже на рис. 3 и 4 можно видеть отдельные детали такого склада. На рис. 3 с правой стороны в глубине виден главный корпус гидролизного завода.

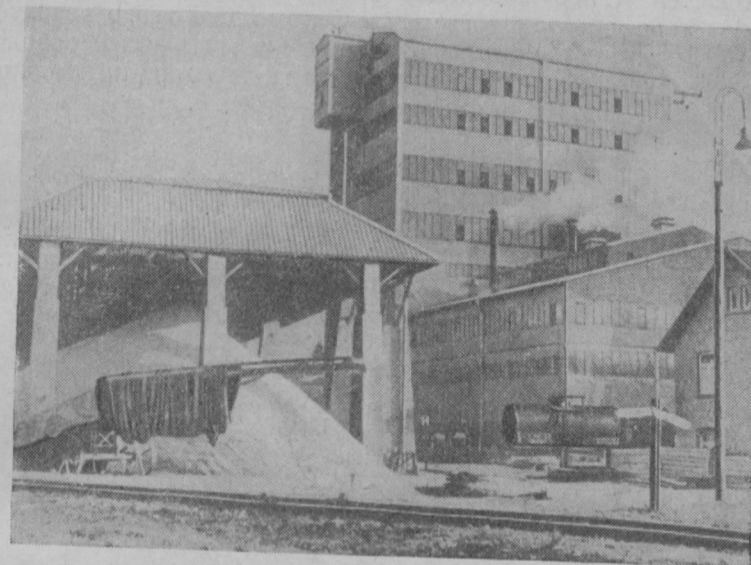


Рис. 3. Общий вид склада опилок на гидролизном заводе Шоллера.

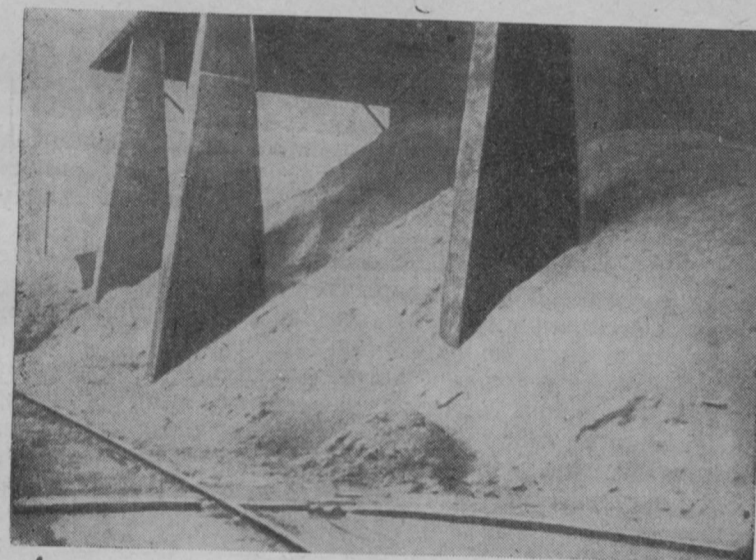


Рис. 4. Деталь склада опилок с поворотным кругом на гидролизном заводе Шоллера.

По складу древесина распределяется с помощью ленточного транспортера, расположенного вдоль склада под крышей. Разгрузка склада производится в железнодорожные вагоны при помощи подъемного транспортера (рис. 4). В таком виде древесина подается к вертикальному элеватору, установленному на наружной стене гидролизного цеха. С помощью этого элеватора древесина поднимается на высоту 25—28 м, где она перебрасывается на горизонтальный ленточный транспортер, проходящий над верхними горловинами автоклавов — рис. 5.

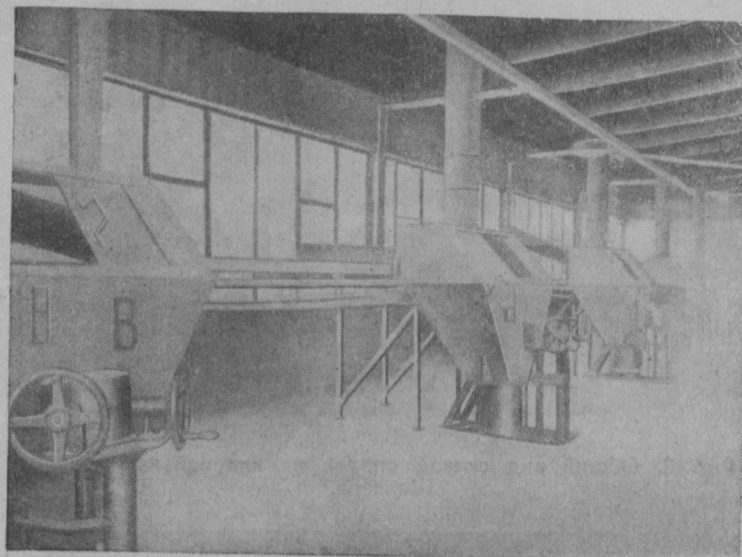


Рис. 5. Горизонтальный транспортер и загрузочные воронки для опилок над перколяторами.

Для сбрасывания древесины с движущегося транспортера в горловину автоклава применяются специальные воронки, снабженные плунжерными сбрасывателями, опускаемыми сверху на ленту при помощи рукоятки — рис. 5.

Для предохранения от попадания пыли и пара в помещение верхняя часть этих воронок закрывается специальными щитами и снабжается вытяжной трубой, выходящей на крышу здания.

Нижняя часть загрузочных воронок переходит в трубу, подходящую к верхней горловине автоклава. Для удобства загрузки эта труба изготовлена из двух кусков, верхнего и нижнего (рис. 6). Нижний кусок трубы имеет диаметр несколько больший, чем верхний. В этих условиях нижний кусок трубы может подниматься и опускаться вдоль верхнего отрезка трубы. При загрузке древесины в горловину автоклава, для предохранения от рассыпания ее, нижняя труба опускается до отверстия автоклава. По окончании загрузки нижняя труба поднимается и этим освобождает пространство для подведения крышки к отверстию ав-

токлава. Подъем и спуск нижней трубы производится путем вращения штурвала, соединенного с цепями и противовесами.

При помощи этих приспособлений древесина поступает в перколяторы. Средняя влажность применяемой древесины колеблется около 20—30%.

Для увеличения концентрации редуцирующих сахаров в гидролизатах применяется сильное спрессовывание растительного материала в автоклавах при помощи толчков пара сверху. Прессование осуществляется следующим образом (см. рис. 1). После загрузки автоклава (1) измельченным растительным материалом из циклона (40) верхняя горловина закрывается при помощи приспособления (7). Затем открывается кран (6) и быстро открывается кран (5). Через последний кран из парового аккумулятора (4) в верхнюю часть автоклава быстро подается мощная струя пара низкого давления. Подача пара должна осуществляться быстрее, чем он успевает проникнуть в измельченный материал. В результате этого под верхней горловиной создается давление пара, работающего, как поршень пресса, сжимающего растительный материал до необходимой степени. Для прессования опилок применяется давление 2,8 атм и для стружек до 4 атм. По окончании прессования краны (5 и 6) закрываются. В это время давление падает вследствие конденсации пара на холодном материале. Затем открывают крышку или задвижку (7) и снова досыпают автоклав, повторяя операцию прессования несколько раз до тех пор, пока в 1 м³ емкости автоклава не будет помещаться 200 кг абсолютно сухой древесины. При таком методе работы в автоклав емкостью 50 м³ загружается 10 т абсолютно сухой древесины с влажностью около 20%. Так как свободная загрузка дает только 125 кг абсолютно сухой древесины (опилок) в 1 м³, то в результате прессования загрузка увеличивается в 1,6 раза. Труба и кран (6) (см. рис. 1) служат для удаления воздуха и небольших количеств пара с нижней части автоклава для избежания возможности образования противодавления во время прессования. Прессующий пар используется для подогрева древесины в автоклаве. Загруженный и запрессованный автоклав перед подачей кислоты нагревается острым паром до 135—140°C. В 50 м³ автоклаве при 20%-ной влажности древесины на это требуется около одного часа.

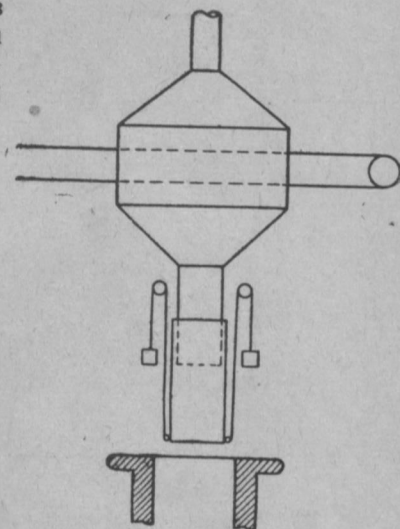


Рис. 6. Схематическое изображение устройства нижней части загрузочной воронки с раздвижной трубой.

Описание автоклава (гидролизатора)

Первые промышленные автоклавы, или перколяторы, установленные в 1931 г. на заводе в Торнеше, были изготовлены из листовой стали и имели сварную конструкцию — рис. 7.

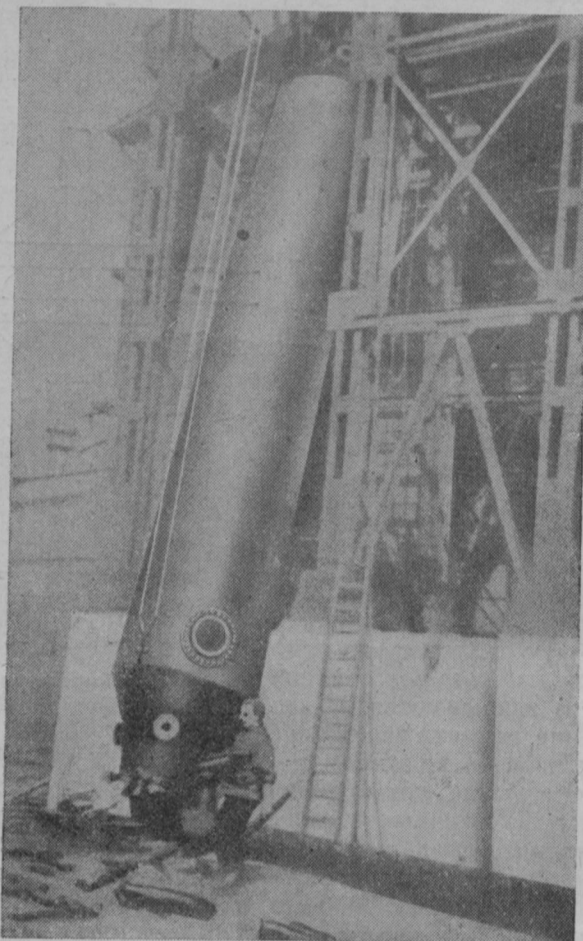


Рис. 7. Общий вид перколятора емкостью в 25 м³ в момент его установки на заводе в Торнеше.

Эти автоклавы имели высоту цилиндрической части около 10 м и диаметр 1,8 м. Они имели форму узкого, вытянутого цилиндра, переходящего на обоих концах в небольшой конус. Вершины обоих конусов заканчивались горловинами. В боковой стенке цилиндрической части автоклава, непосредственно над

нижним конусом, установлен люк для осмотра фильтра и удаления остатков лигнина. Для предохранения от коррозии разбавленной кислотой в первых ползаводских опытах Шоллера перколяторы изготовлялись из красной меди, затем из железа, выложенного листовой медью. Из трех больших перколяторов в Торнеше, установленных в 1931 г., один был покрыт внутри гомогенным слоем свинца и два выложены каменной футеровкой,

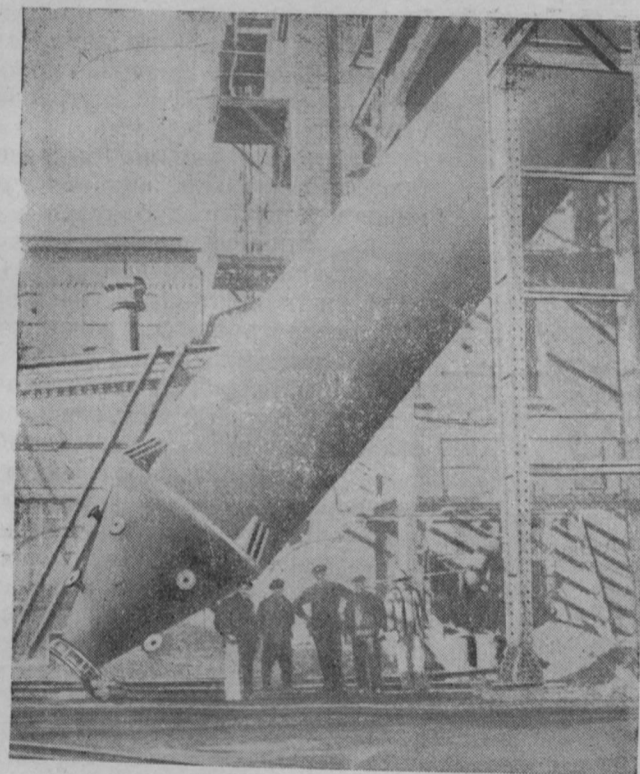


Рис. 8. Общий вид перколятора емкостью в 50 м³ в момент его установки на заводе в Торнеше.

применяемой для обмуровки сульфитно-целлюлозных варочных котлов. Эта футеровка состояла из нескольких слоев керамических плиток, соединенных кислотоупорным цементом. Ввиду того, что высказывались предположения о возможности раз'едания стенок автоклава под плитками, внутренняя поверхность стальных стенок также покрывалась свинцом. В связи с этим полезная емкость оцинкованного автоклава была около 25 м³ и двух, футерованных керамикой, — по 20 м³. В нижнем конусе перколяторов установлены фильтры из каменного материала «дидира». Дальнейшие эксперименты показали непригодность

чистой оцинкованной поверхности. Наилучшие результаты были получены с каменной футеровкой, имеющей свинцовую прокладку. Однако в 1939 г. Шоллер сообщил на собрании Общества целлюлозных и бумажных химиков в Дармштадте, что «можно вполне обойтись без применявшейся до сих пор оцинковки, не опасаясь ухудшить аппарат в отношении надежности его в эксплуатации, что дает значительную экономию в материале».

В 1934 г. в Торнеше был установлен первый опытный автоклав емкостью 50 м³ (рис. 8). Этот автоклав имел высоту 14 м и диаметр 2,40 м. Нижняя горловина такого автоклава имела внутреннее отверстие диаметром 300 мм.

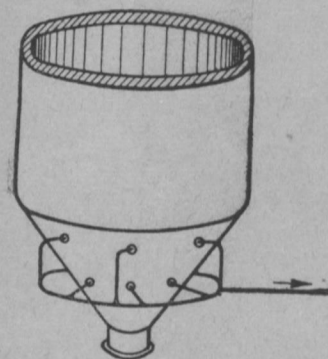


Рис. 9. Схема распределения штуцеров и трубопроводов для сбора гидролизата в нижнем конусе перколятора.

Верхняя горловина была несколько больше. Как можно видеть на рис. 8, на нижнем конусе перколятора в два ряда расположены штуцера. В верхнем ряду 6 штуцеров и в нижнем ряду 4. Штуцера служат для сбора гидролизата в кольцевую трубу, окружающую нижний конус (рис. 9). Внутри 50 м³ автоклава также был выложен кислотоупорной керамикой. В такой автоклав после прессования входило сразу 10 т абсолютно сухой древесины. После всестороннего изучения этот размер автоклава был принят в Германии как «единица осаживания». Путем подбора таких перколяторов можно было получать заводские установки любой мощности. На этом принципе были построены за-

вод в Дессау с 8 гидролизными единицами, или перколяторами, и завод в Хольцминдене с 6 гидролизными единицами.

В германском патенте 643.916 Г. Шоллер рекомендует осуществлять футеровку стенок автоклава таким образом, чтобы образовался небольшой конус в сторону нижней горловины (см. рис. 1). Это мероприятие, по словам изобретателя, предохраняет от образования зазора между стенкой автоклава и лепешкой лигнина во время ее оседания. О проверке правильности этого предложения в литературе сведений не имеется.

Метод гидролиза

В период с 1927 г. по 1930 г. Шоллер на своих опытных установках изучал перколяционный метод гидролиза, заключающийся в следующем: после заполнения автоклава гидролизуемым материалом последний нагревался до необходимой температуры паром и затем из монжу в него подавали горячую, нагретую до температуры реакции, разбавленную кислоту. Кислота подава-

лась под гидравлическим давлением, превышавшим ее паровое давление. В связи с этим жидкость полностью заполняла все свободное пространство в перколяторе. Последнему обстоятельству способствовали также подача кислоты с низа автоклава и выдача гидролизата сверху. По заполнении перколятора жидкостью, через противоположный конец его, полученный гидролизат постепенно удалялся по соответствующей трубе и скоро охлаждался. Благодаря этому удавалось относительно быстро выводить непрерывным потоком образовавшийся сахар из сферы реакции и предохранять его таким образом от разложения. Как уже указывалось выше, этот метод дал возможность получить большие выходы сахара, но концентрация его в растворе была небольшой. Для увеличения концентрации сахара в гидролизате Шоллер применил прессование растительного материала и осуществил на ползаводской установке батарейный гидролиз через 4 автоклава. Эти мероприятия при 1,0%-ной серной кислоте, с которой Шоллер работал на опытной установке, дали возможность поднять концентрацию сахара в гидролизате до 4%. Гидролиз при этом осуществлялся при температуре 160—185°C. При попытках снижения концентрации кислоты удержать концентрацию сахаров в гидролизате около 4%, в условиях принятого метода перколяции с избыточным гидравлическим давлением, превышавшим паровое на 2—4 атм, Шоллеру, повидимому, не удалось. Это обстоятельство, вероятно, и привело его в 1929 г., к заявке на германский патент 607.479, выданный ему в 1934 г., в котором был предложен другой метод гидролиза, принципиально отличный от старого перколяционного способа. Этот новый метод по существу является многоступенчатым гидролизом, но Шоллер его назвал «прерывистой перколяцией». Новый метод заключался в следующем (см. рис. 1): в монжу (22) собирается горячая разбавленная серная кислота в определенном количестве. В автоклаве (1) спрессованная древесина нагрета до 135—140°C и эта температура поддерживается острым паром. Затем, открывая кран (23), из монжу (22) быстро выжимают содержимое его через распылитель (24) в автоклаве. Выжимание производится паром, поступающим в монжу из трубы (26) через кран (29). Порция горячей кислоты медленно стекает по гидролизуемому материалу в низ автоклава, смачивая его. По истечении определенного времени, когда стекший гидролизат соберется на дне автоклава, его выпускают через нижний фильтр и быстро охлаждают. Содержимое автоклава при этом находится в спокойном состоянии, нагретое до необходимой температуры (140—190°C). По истечении определенного времени в автоклав из монжу (22) подают следующую порцию кислоты, и цикл снова повторяется.

В германском патенте 607.479 Шоллер приводит пример, где время подачи кислоты 10 мин., время выдачи гидролизата 10 мин. и пауза 10 мин., т. е. один цикл имеет продолжительность 30 мин. Выдачи гидролизата идут с разрывами на 20 минут. То

же имеет место и с подачей кислоты. Гидролиз ведется при этом таким образом, чтобы температура с каждой следующей ступенью поднималась. В процессе гидролиза температура постепенно растет с 140° до 190°C . Этот метод давал более высокую концентрацию сахара в гидролизате, вследствие чего он был принят Шоллером для промышленной эксплуатации. В соответствии с этим первый завод в Торнеше и последующие заводы в Дессау и Хольцминдене были оборудованы по этому методу гидролиза.

В последние годы этот метод был значительно улучшен. Так, например, Фрицвайлер и Карш сообщают, что в 1938 г. путем повышения начальной температуры с 140° до 150°C удалось увеличить общий выход сахара и уменьшить время гидролиза с 12—14 часов до 10—12 часов. Модуль вытекания также удалось снизить с 15—16 часов до 14 часов.

В 1939 г. Шоллер указывает, что время гидролиза составляет 14 часов. В течение этого времени, через равные промежутки времени, при постепенно повышающейся температуре, через гидролизуемый материал проходило в 1935 г. в среднем 10 порций, а в 1938—1939 гг. — 15—20 порций жидкости, т. е. производилось последовательно 15—20 ступеней гидролиза. Отсюда средняя продолжительность одной ступени будет 0,70—0,25 часа. Усовершенствование этого способа в последнее время пошло по линии применения холодных порций кислоты, температура которых на $10\text{--}30^{\circ}\text{C}$ ниже, чем гидролизуемого материала. Проникающая в перколятор относительно холодная жидкость вызывает быстрое падение давления в реакционном пространстве, что заставляет гидролизат, содержащийся в порах растительного материала, вскипать и выбрасываться в окружающее пространство. Выделяющийся из пор раствор сахара подхватывается потоком жидкости, протекающей сквозь материал, и уносится на дно автоклава и далее через фильтр за пределы автоклава. Чтобы вновь поднять температуру материала, охлажденного холодными порциями кислоты, снизу в перколятор подводится от времени до времени пар. Этот метод гидролиза при правильном его проведении может дать из хвойной древесины до 50—55% редуцирующего сахара, или около 40% сбраживаемого сахара. В 1932 г. на заводе в Торнеше в присутствии профессора Рассова выход редуцирующего сахара был 43,34% и соответственно сбраживаемого сахара — 34,7% от веса абсолютно сухой древесины. Летом 1938 г. выход 40% сбраживаемого сахара от веса древесины по методу Шоллера был проверен специальной комиссией из соответствующих специалистов и должностных лиц в производственных условиях. Комиссия подтвердила возможность получения этим методом указанных выходов сбраживаемого сахара. Концентрация редуцирующего сахара в гидролизатах на заводах, работающих в Германии по методу Шоллера, по его словам, достигает 3,5—4,0%. Однако Финк, изучавший производство кормовых дрожжей на гидролизатах Шоллера в 1938 г., приводит

концентрацию редуцирующего сахара 2,5%. Определение редуцирующего сахара в гидролизатах производится по методу Кьельдаля-Бертрана (с фелинговой жидкостью) без предварительной очистки раствора. Количество сбраживаемого сахара определяется по разности редуцирующей способности раствора до и после его брожения. Исследования проф. Люэкса показали, что определение сбраживаемого сахара этим методом дает практически такие же результаты, как и определение по весу и объему выделившегося CO_2 и по количеству спирта.

Описанный выше метод гидролиза был разработан на заводе в Торнеше и затем перенесен на большие заводы в Дессау и Хольцминдене, работающие по схеме, изображенной на рис. 2. Эта схема отличается от предыдущей способом регенерации тепла. Что касается основной гидролизной единицы — автоклава, то он не претерпел каких-либо существенных изменений. По этой схеме обеспечивается периодическое поступление горячей кислоты из монжу (6) в автоклав (5) (см. рис. 2). Как уже указывалось выше, в автоклав емкостью 50 м^3 входит 10 т абсолютно сухой древесины с влажностью около 20%. В результате гидролиза получается 5—5,5 т редуцирующего сахара, растворенного в $125\text{--}140\text{ м}^3$ гидролизата, что составляет модуль вытекания 1 : 12,5 или 1 : 14,0.

О. Шааль, директор завода в Торнеше, писал в 1935 г., что при всех усовершенствованиях, при которых выгрузка лигнина из автоклава протекает в течение одной минуты, за 6 рабочих дней на каждый перколятор приходится 6—8 оборотов, т. е. продолжительность оборота автоклава при гидролизе по методу Шоллера составляет 18—24 часа. Предварительные исследования описанного метода Шоллера показали, что при гидролизе в 50 м^3 автоклаве первые 30 м^3 гидролизата, полученного при гидролизе 10 т древесины, содержат наряду с моносахаридами небольшое количество полисахаридов в форме, не способной к брожению.

Для инверсии этих полисахаридов (см. рис. 2) применен специальный аппарат, в котором охлажденный до 100°C кислый гидролизат выстаивается в течение 12—14 часов. Этот аппарат (16) представляет собой сборник, снабженный приспособлением для подогрева находящейся в нем жидкости паром, выходящим из испарителя (10). Благодаря этому удалось несколько увеличить общий выход редуцирующих сахаров при гидролизе древесины по методу Шоллера.

Приготовление горячей разбавленной кислоты

На заводах, работающих по методу Шоллера, в конце 1939 г. применялась горячая 0,5%-ная серная кислота. По старой схеме, осуществленной на заводе в Торнеше, последняя готовится (см. рис. 1) в смесителе (20) путем смешения горячей воды и холодной 40%-ной серной кислоты. 40%-ная ки-

слота из резервуара (11) через кран (8), установленный на всасывающей трубе, подается поршневым насосом высокого давления (9) по трубе (19) в смеситель (20). Вода поршневым насосом (10) по трубе (13, 15 и 18) также подается в смеситель (20). По дороге вода проходит систему теплообменников и подогревателей, где она нагревается до необходимой температуры. Из смесителя (20) полученная горячая кислота подается через кран (21) в монжу (22), откуда производится периодическое питание автоклава. Постоянное соотношение между водой и кисло-

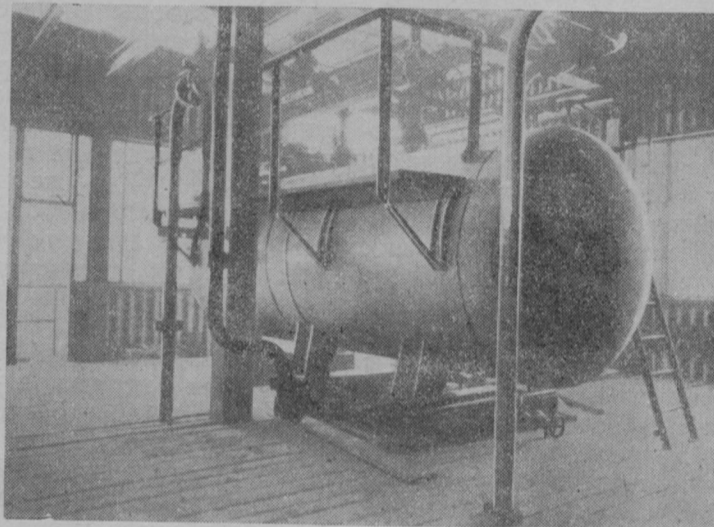


Рис. 10. Бак для горячей разбавленной кислоты.

той выдерживается при помощи системы передач, обслуживающих оба насоса с одной трансмиссией. Последняя приводится в движение от электромотора (12), снабженного автоматическим выключателем (25), выключающим мотор в момент наполнения монжу до определенного уровня.

По новой схеме (см. рис. 2) концентрированная серная кислота предварительно разбавляется до необходимой концентрации в баках (8—8), откуда поступает в кислотные поршневые насосы (9—9). Последние накачивают кислоту в смесительный бак—монжу (6). Фотография последнего приведена на рис. 10.

Холодная вода проходит бардяной теплообменник, трубчатые гидролизатные теплообменники (15—15) и насосом высокого давления (14) подается в напорный бак (7), расположенный над гидролизным цехом.

Из этого бака горячая вода поступает по мере необходимости самотеком в монжу (6), где она смешивается с серной кислотой, образуя раствор 0,5%-ной концентрации. Смесь воды

и кислоты в монжу (6) нагревается острым паром до необходимой температуры (100—150°C) и по мере надобности спускается самотеком в автоклав. Для этого верхняя и нижняя части монжу сообщаются с горловиной автоклава, как это можно видеть на рис. 2.

Описанная схема отличается предельной простотой и значительно упрощает борьбу с коррозией по сравнению со схемой, приведенной на рис. 1.

Тепловой узел гидролизного цеха

Гидролизат, выходящий из автоклава, имеет среднюю температуру около 170°C. Для предохранения от разложения содержащихся в нем сахаров температура раствора должна быть быстро понижена. На заводе в Торнеше эта операция осуществляется путем пропускания горячего гидролизата (см. рис. 1) через два последовательно соединенных теплообменника (14) и затем после соответствующего снижения температуры гидролизат выходит через дроссельный кран (37) в сборник 38. Охлаждение гидролизата в теплообменниках производилось при помощи воды, подававшейся насосом (10). Вследствие теплообмена с гидролизатом вода нагревалась до 150°C. Подогретая вода поступала далее по трубе (15) в подогреватель (16), где она догревалась глубоким паром до температуры реакции (около 170°C). Работа по этой схеме сильно усложнялась тем, что жидкость поступала и выходила из автоклава периодически. Шоллер следующим образом описывает теплообмен в этих условиях: в момент выхода гидролизата через теплообменник (14) пускаются водяной и кислотный насосы. Нагревающаяся при этом вода догревается в подогревателе (16) и после смешения с кислотой постепенно собирается в монжу (22), которое к этому времени было пустым. По наполнении монжу нагретой кислотой контакт (25) автоматически выключает мотор (12) и теплообмен останавливается. Но так как время выдачи гидролизата составляет около одной трети всего времени гидролиза, то и теплообменная установка работает только в течение этого времени. Необходимо учесть при этом, что по методу Шоллера, в современной его модификации, каждый автоклав работает изолированно. Батарейный принцип работы, рекомендовавшийся в период освоения собственно иерколяционного метода гидролиза, в настоящее время отвергнут. Это обстоятельство усложняет график пользования теплообменными установками при работе нескольких автоклавов параллельно.

На новых заводах Шоллер отказался от такого теплообмена и перешел к охлаждению гидролизата методом испарения. По этому методу (см. рис. 2) выходящий из автоклава (5) гидролизат поступает в испаритель (10), имеющий около 2 м³ емкости. Последний представляет собой вертикальный цилиндр, на середине высоты которого подведена труба с гидролизатом из автоклава.

В испарителе постоянно поддерживается давление, соответствующее 130°C . В этих условиях поступающий в испаритель гидролизат через дроссельный вентиль мгновенно вскипает и охлаждается до 130°C (2 атм избыт.). Частично охлажденный гидролизат стекает в нижний конус испарителя и далее поступает в батарею вертикальных трубчатых теплообменников (15—15), где он охлаждается до 100°C . При этой температуре гидролизат поступает в сосуд для инверсии декстринов (16), откуда передается для дальнейшей обработки. Образующийся в испарителе 130° -ный пар через трубу в верхней части испарителя отводится в ректификационное отделение, где он используется для подогрева колонн. Часть пара из испарителя передается по трубе к сосуду для инверсии (16), где он служит для поддержания температуры в 100°C . При этом методе работы брожение гидролизатов идет значительно легче, вследствие удаления ряда летучих ядовитых примесей (фурфурол, формальдегид, скипидар). Одновременно выходящая из колонн горячая барда в бардных теплообменниках нагревает холодную воду, которая используется для приготовления горячей разбавленной кислоты путем пропускания ее через трубчатые теплообменники (15—15). В этих теплообменниках температура воды поднимается до 100 — 120°C . Нагретая вода используется в монжу (6) для приготовления горячей разбавленной кислоты, поступающей в автоклав.

Выгрузка лигнина из автоклава

По окончании гидролиза лигнин занимает около 25—30% от объема автоклава и сосредоточивается в его нижней части. Лигнин получается в виде плотной, сильно спрессованной лепешки, не поддающейся обычному удалению. До 1932 г. на заводе в Торнеше удаление лигнина из автоклава осуществлялось следующим образом: по окончании гидролиза и вытеснении гидролизата паром на лигнин давалось последовательно две порции воды, нагретой до 70°C , причем давление в автоклаве постепенно снижалось. Нагретая вода промывала лигнин и освобождала его от остатков минеральной кислоты. Промытый лигнин продувался паром при 170°C для удаления избытка влаги, после чего пар сдувался и содержимое автоклава охлаждалось. Затем через нижнее отверстие в автоклав вводилось сверло с раздвижными ножами (см. рис. 1), приводившееся во вращение от электромотора. Сверло (39) устанавливалось на подвижной тележке и могло обслуживать ряд автоклавов. Этим сверлом (бор-машина) извлекалась главная масса лигнина, и последние остатки его удалялись вручную через боковой люк. Эта операция в горячем автоклаве была трудно выполнима и требовала много времени. Получавшийся лигнин имел влажность около 70—75%, т. е. на 1 часть сухого лигнина приходилось 3 части воды.

В 1932 г. это затруднение было ликвидировано при помощи метода Шоллера и Эйкемейера. Новый метод заключался в том,

что для взрывания лепешки лигнина применялась перегретая вода, которая при внезапном снижении давления внутри автоклава мгновенно вскипала и измельчала лигнин. Этот метод в настоящее время применяется в следующей модификации: «После промывки и стекания воды происходит выбрасывание лепешки лигнина внезапным открытием нижнего отверстия диаметром

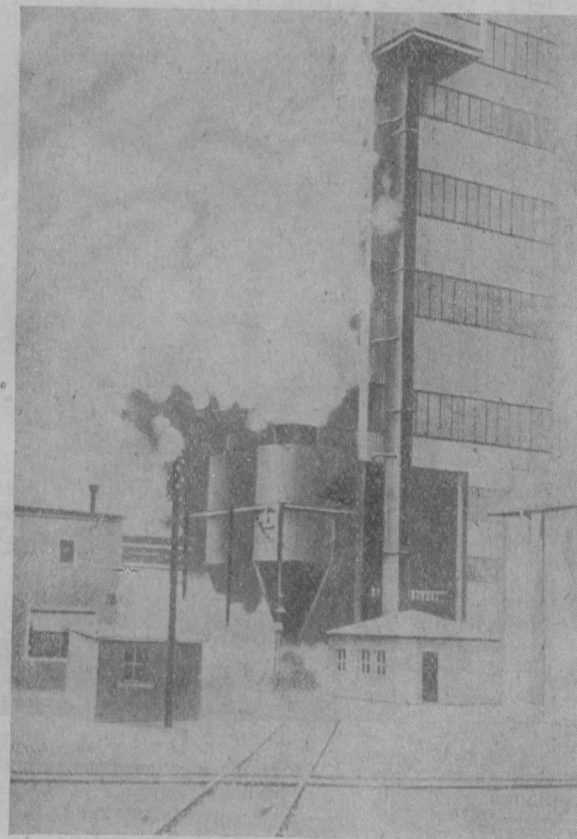


Рис. 11. Общий вид гидролизного завода Шоллера в момент выгрузки лигнина в циклоны.

в 300 мм, вследствие чего содержащаяся в лепешке лигнина вода при температуре в 170°C сразу расширяется, разрывает куски лигнина и в виде пара, смешанного с лигнином, вылетает». Смесь пара с лигнином вылетает по широкой трубе в циклоны, где происходит разделение пара от лигнина. При этом лигнин высыпается через нижнее отверстие циклона, а пар выходит в окружающее пространство через верхнее отверстие циклона.

На рис. 11 можно видеть выделение пара в момент выброса лигнина в циклон на одном из промышленных заводов в Германии, работающих по методу Шоллера.

Циклон для автоклава емкостью 50 м³ также имеет объем около 50 м³. Примерные размеры такого циклона можно видеть на рис. 12.

Выдувная труба подходит к циклону с некоторым наклоном вниз и по касательной. При этом создаются условия центрофугирования, в результате чего лигнин спирально спускается вниз, а пар уходит через верхнее отверстие.

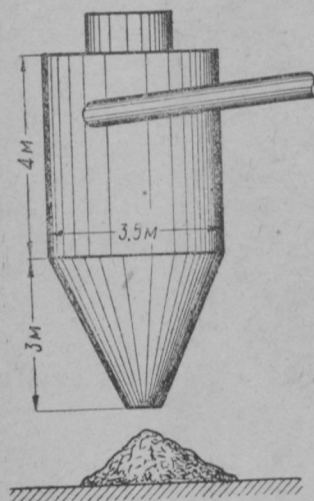


Рис. 12. Схематическое изображение циклона для выгрузки лигнина.

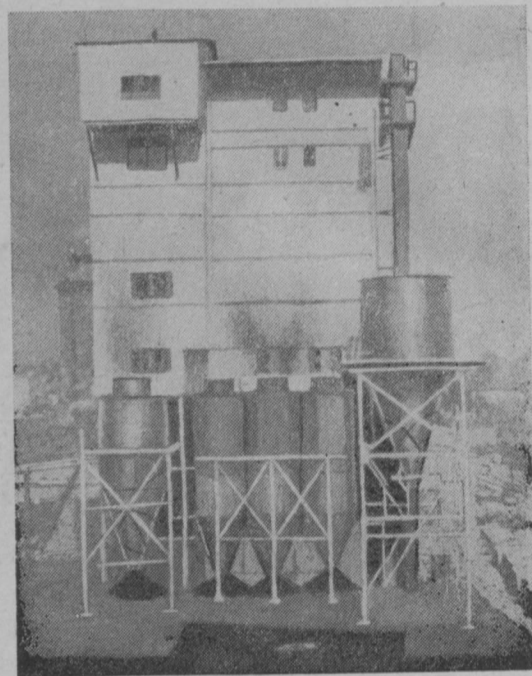


Рис. 13. Общий вид гидролизного цеха на заводе в Торнеше после установки циклонов для лигнина.

О. Шааль, директор завода в Торнеше, указывает, что при соответствующих размерах циклона удастся достигнуть полного разделения пара и лигнина и таким образом предохранить окружающее население от беспокоящего его лигнина, носящегося в воздухе. На рис. 13 приведена фотография гидролизного цеха на опытном заводе в Торнеше.

Левый циклон принадлежит опытному автоклаву емкостью в 50 м³. Остальные циклоны обслуживают автоклавы емкостью 20 м³ каждый.

Существенной деталью нового способа выгрузки лигнина при помощи выстрела, длящегося не более 1 минуты, является конструкция нижнего клапана у автоклава, открывающегося почти

мгновенно. Этот клапан сконструирован по принципу откидного клапана, запирающегося на время гидролиза для предохранения от несчастного случая. На рис. 14 приведена фотография такого клапана, испытывавшегося на первом 50 м³ автоклаве в Торнеше.

На рис. 15 показана конструкция аналогичного клапана, установленного на новых промышленных заводах. Такой клапан открывается при помощи сжатого воздуха. На рис. 15 видна кулиса механизма, освобождающего клапан в момент выстрела.

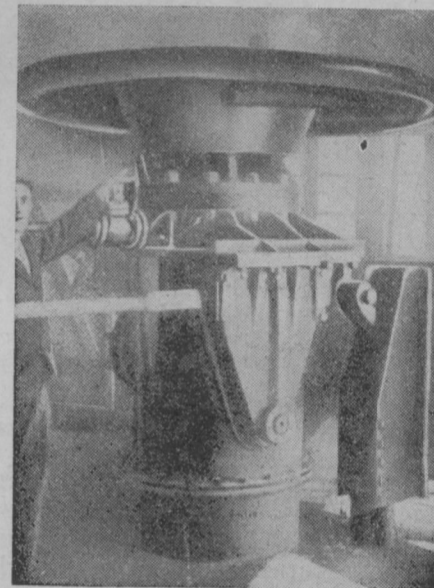


Рис. 14. Общий вид нижней горловины 50 м³ перколятора в Торнеше с клапаном для выгрузки лигнина.

Шоллер указывает, что описанным выше методом удалось получать из циклона лигнин с 50%-ной влажностью, т. е. на 1 часть сухого лигнина приходится 1 часть воды. Количество абсолютно сухого лигнина, получающегося по этому методу гидролиза, составляет около 30—33% от исходной хвойной древесины. В абсолютно сухом состоянии такой лигнин имеет теплотворную способность около 6.000 калорий. Несмотря на целый ряд преимуществ перед старым способом выгрузки лигнина, новый метод не всегда дает полное освобождение автоклава от лигнина. Так, например, О. Шааль указывает, что, «несмотря на то, что иногда не удается полностью удалить весь лигнин и небольшая часть его остается в перколяторе, указанный способ удаления лигнина является значительным техническим усовершенствованием».

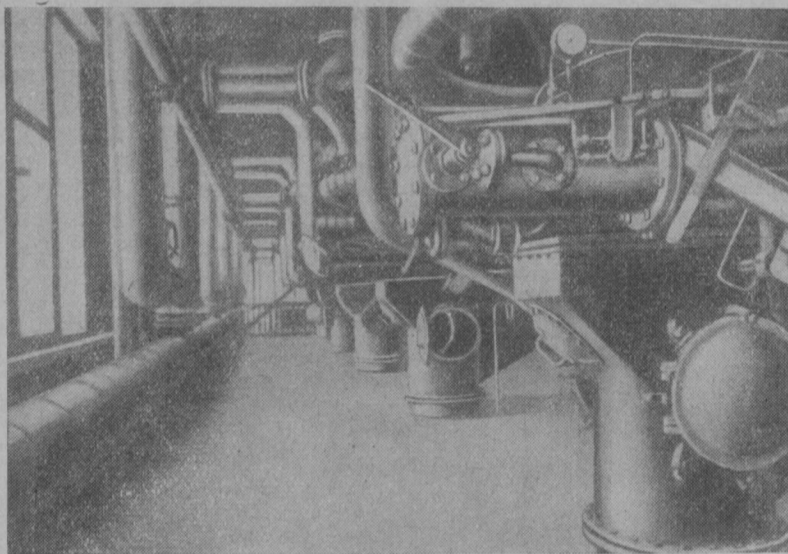


Рис. 15. Общий вид нижней горловины 50 м³ перколятора на новом заводе Шоллера с клапаном для выгрузки лигнина.

Нейтрализация и очистка гидролизата

На заводе в Торнеше нейтрализация гидролизата осуществлялась в две ступени. Первая ступень нейтрализации проводилась в нейтрализаторе (34) (см. рис. 1) при температуре около 170—180°C и при соответствующем давлении. Нейтрализация в этих условиях производилась гранулированным известняком (углекислым кальцием) и отчасти фосфоритом. При этом нейтразоваться успевала только часть минеральной кислоты. Перед брожением гидролизат должен быть доведен до $R_n=5-6$. Эта операция осуществлялась во второй ступени нейтрализации при 90°—95°C при помощи извести по схеме на рис. 16. Для первой ступени нейтрализации применялись стальные, защищенные кислотоупорным слоем колонки, снабженные крышками для загрузки нейтрализующего агента.

Вторая ступень нейтрализации производилась в специальных деревянных нейтрализаторах — рис. 17, снабженных вертикальными деревянными мешалками, приводимыми во вращение конической передачей. Эти нейтрализаторы одновременно выполняли функции нейтрализаторов и отстойников (осветлительных чанов).

Во время нейтрализации в эти аппараты задавалось необходимое количество питательных солей. Нейтрализованный гидролизат из нейтрализаторов проходил ячейковые фильтры для отделения от взвешенных частиц, охлаждался в трубчатых холодильниках (рис. 16) и при 30°C поступал на брожение.

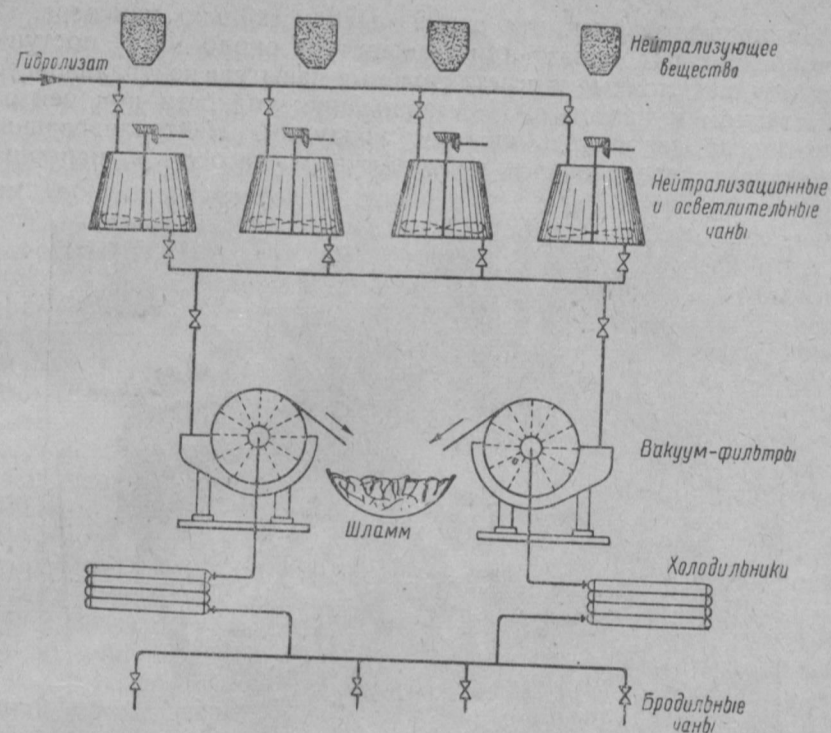


Рис. 16. Схема нейтрализации и очистки древесного гидролизата на заводе в Торнеше.



Рис. 17. Общий вид верхней части нейтрализатора на заводе в Торнеше.

На новых заводах эта схема была несколько изменена. По новой схеме гидролизат при температуре около 100°C поступал в нейтрализационные и осветлительные чаны, где нейтрализовался известняком и известью. Перемешивание жидкости при нейтрализации производилось сжатым воздухом. Нейтрализованный гидролизат перекачивался центробежным насосом в напорный

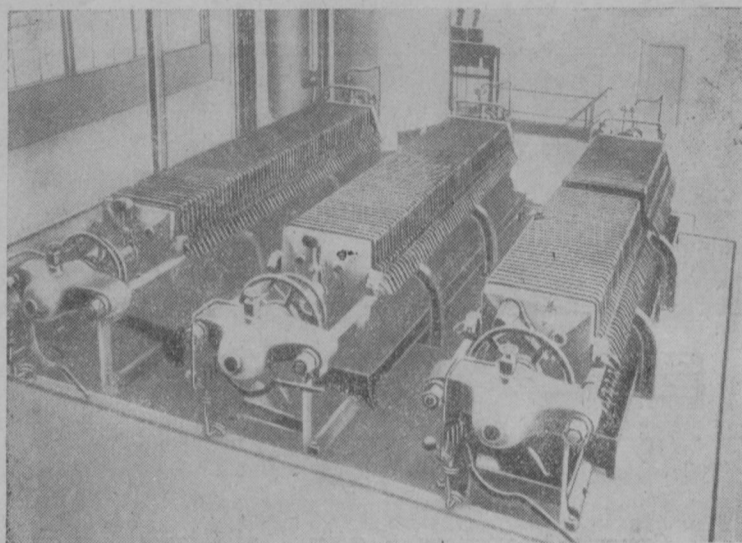


Рис. 18. Общий вид фильтр-прессной установки для очистки гидролизата после нейтрализации.

бак, откуда поступал на фильтр-пресса — рис. 18. Фильтрованный гидролизат охлаждался на градирне и далее направлялся в биохимический цех. По тепловому балансу, опубликованному Шоллером в 1939 г., все тепло гидролизата от нейтрализации до брожения отнималось градирней.

Спиртовое брожение гидролизатов

На заводе в Торнеше при постройке гидролизного цеха бродильную установку строить не предполагалось. О. Шааль в 1935 г. указывал, что бродильная установка перешла без значительной реконструкции от дрожжевого завода, работавшего по воздушному методу. Брожение гидролизатов вначале производилось стационарным методом. Дрожжи направлялись в производство после длительной акклиматизации их в новой среде. Но брожение шло плохо вследствие наличия в гидролизатах большого количества формальдегида и фурфурола. Для умень-

шения вредного влияния этих альдегидов на брожение Карш предложил связывать их с помощью сульфита или бисульфита. Шоллер в германском патенте 643.050 указывает, что перед брожением в древесные гидролизаты необходимо добавлять 1,0—5,0% SO_2 в виде соли натрия, 0,2—2,0% фосфорнокислых солей и от 0,5 до 5,0% органического или иногда минерального азота. Эти добавки выражены в процентах от редуцирующих сахаров в гидролизате. Прибавление этих веществ улучшает брожение гидролизатов. Подготовленное таким образом древесное сусло сбраживалось примерно в 24 часа, причем главное брожение идет около 8 часов. Этот метод брожения, к сожалению, требует весьма большого объема бродильной посуды. Для ускорения брожения был испытан непрерывный метод с прикрепленными дрожжами (метод Ромера). Однако и этот метод имел ряд серьезных недостатков: трудно избегаемое заражение, неполное сбраживание, высокую потребность в питательных солях для дрожжей и, наконец, частую смену биологического фильтра по разным причинам. Все эти причины в конечном итоге привели к необходимости от этого метода брожения отказаться, несмотря на некоторое уменьшение объема бродильной аппаратуры, упрощения в эксплуатации и уменьшение расхода дрожжей.

В 1935 г. был разработан новый метод брожения, основанный на принципе «круговорота дрожжей». Этот метод основан на том, что дрожжи, благодаря постоянному сильному помешиванию, находятся все время во взвешенном состоянии и в соприкосновении с меняющимся несброженным гидролизатом. В чанах имеются соответствующие приспособления, обеспечивающие соблюдение определенного направления бродящей жидкости, что способствует полному потреблению сбраживаемого сахара. Главное преимущество метода — скорость брожения. Практически период брожения может быть ограничен 3 часами, т. е. 8 м³ древесного сусла могут быть сброжены в 1 м³ емкости посуды за 24 часа и таким образом бродильное отделение уменьшается до $\frac{1}{32}$ от помещения при стационарном брожении. При этом методе улучшились также и выхода спирта. Большая производительность бродильной посуды при этом методе указывает на работу с высокой концентрацией дрожжей, которые отделяются от бражки и возвращаются обратно.

Отгонка спирта из бражки

По Шоллеру, после сбраживания его гидролизатов с содержанием 4,0% редуцирующих сахаров, концентрация спирта в бражке достигает 2%. Финк, однако, указывает на концентрацию спирта около 1%. По данным Шоллера, на отгонку спирта из 100 л бражки расходуется около 15 кг пара, что соответствует 15 кг пара на 1 л спирта. Отгонка и укрепление спирта производятся в обычных брагоперегонных колоннах, применяемых в условиях низкой концентрации спирта — рис. 19.

На приведенной схеме изображен одноколонный аппарат с дефлегматором, через который проходит бражка перед поступлением на верхнюю тарелку исчерпывающей части колонны.

Подогрев колонны производится паром, поступающим из испарителей. При отгонке спирта отбирается значительное количество альдегидной фракции, которая снова возвращается в бродильные чаны, где уксусный альдегид восстанавливается

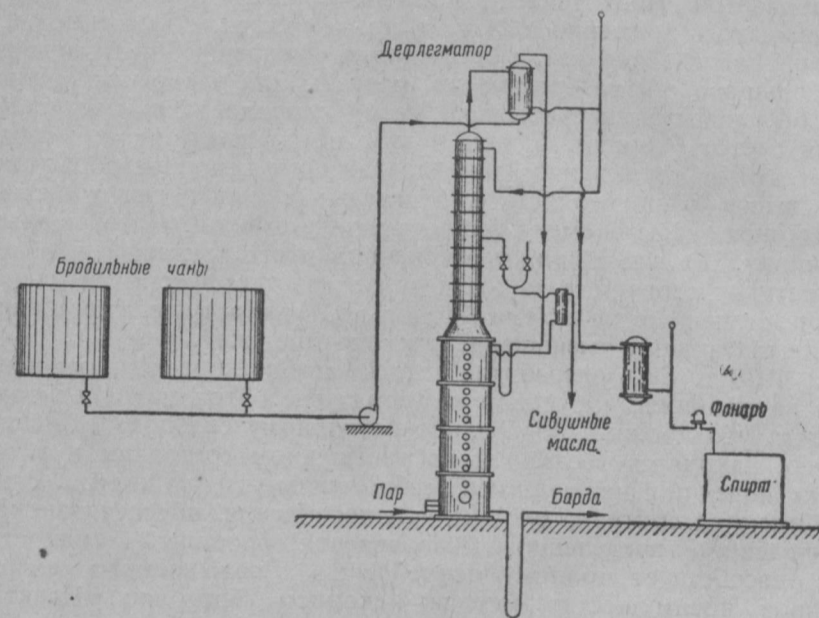


Рис. 19. Схема отгонки спирта из бражки на заводе в Торнеше.

дрожжами до этилового спирта, выход которого при этом несколько увеличивается.

Химический анализ сивушных масел с заводов, работающих по методу Шоллера, дал следующие результаты:

этилового спирта	0,2%
n-пропилового спирта	2,0%
изопропилового спирта	следы
изобутилового спирта	15,0%
амилового спирта брожения	65,0%
пироглизовой кислоты	0,1%
2 — цикло-пентапона	1,3%
терпенов и терпеновых спиртов	10,0%
гваякола	0,005%

Что касается барды с заводов Шоллера (сточные воды), то, как указывает Бодэ, «при правильном ведении производства воды содержат мало азотистых веществ, годных для поддержания жизни растений».

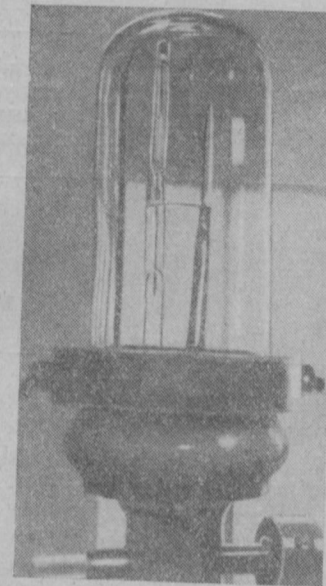


Рис. 20. Фонарь спиртовой колонны на заводе в Торнеше.

Выход спирта по методу Шоллера

В ряде статей Шоллер, Люэрс, Рассов и др. указывали, что из 1 т сухой древесины получается 500—550 кг редуцирующего сахара, или 400 кг сбраживаемого сахара, из которого получается до 240 л 100%-ного алкоголя. Для расшифровки этого выхода необходимо вспомнить, что теоретически, по уравнению Гей-Люсака, 1 т сбраживаемой глюкозы должна дать 644 л абсолютного спирта, что соответствует выходу его из 400 кг сахара в 257 л. Таким образом приведенный выше выход спирта составляет около 93,5% от теории. Столь высокий выход спирта непонятен, так как в процессе производства часть сахаров теряется с гипсовым шламом, расходуется на питание дрожжей, на нечистоту брожения, побочные продукты брожения и т. д. Кроме того часть образовавшегося спирта теряется с бардой и уходит через воздушник. Все эти потери на родственном сульфитно-спиртовом производстве достигают не менее 10—15% (при правильном учете спирта), что соответствует выходу спирта из 1 т сбраживаемых сахаров около 550—560 л. Необходимо отметить

также, что по шкале Фота, при выработке из 1 т сбраживаемого сахара 560 л спирта винокурный завод работает хорошо. Если принять этот выход спирта, то из 1 т сухой древесины по Шоллеру должно получаться не более 220 л спирта. Фактические средние выхода спирта по годам на заводах Шоллера можно видеть в таблице:

Годы	Получено спирта в литрах в год	Получено в среднем литров спирта из 1 т сухой древе- сины	Полезная ем- кость установ- ленных авто- клавов в м ³	Среднегодо- вая выработка спирта в л из 1 м ³ емкости автоклавов
1931—32	133.000	180	65	2.046
1932—33	191.800	177	65	2.951
1933—34	821.600	205	65	12.640
1934—35	1.086.900	199	115	9.451
1935—36	2.261.500	199	115	19.666

О средних практических выходах спирта на заводах Шоллера в 1937 г. мы имеем только сообщение проф. Люэrsa, назвавшего цифру в 215 л спирта из тонны древесины. В 1938 г. Шоллер писал, что «указанные в некоторых работах выхода 21,5 л спирта из 100 кг сухой древесины представляют собой средние годовые значения в условиях работы крупного предприятия». Если мы примем этот выход из 50% редуцирующего сахара от веса древесины, то отсюда переводный коэффициент редуцирующих сахаров на спирт «в бочке» будет около 0,43. О фактической выработке спирта на заводах, работающих по методу Шоллера, в 1937—1938 гг. мы сведений не имеем. Однако в 1938 г. Шоллер сообщил, что в 1937 г. было выработано около 10.000 т редуцирующих сахаров в растворе и в 1938 г. около 15.000 т.

Принимая выведенный выше коэффициент 0,43, мы получаем для 1937 г. выработку около 4.300.000 л и для 1938 г. около 6.500.000 л спирта. Принимая во внимание, что в 1937 г. в работе была 515 м³ емкости автоклавов и в 1938 г.—815 м³, средняя выработка спирта в год на 1 м³ емкости автоклавов будет в 1937 г. 8.350 л и в 1938 г. около 8.000 л. Относительно низкие выхода спирта в последние годы объясняются, повидимому, медленным освоением новых заводов.

Коррозия аппаратуры

Борьба с быстрой коррозией аппаратуры на гидролизных заводах, работающих по методу Шоллера, имеет исключительно большое значение, так как условия технологического процесса предъявляют к аппаратуре весьма жесткие требования. Особенно тяжелым является кислотный узел перколяторов. Удовлетворительные с технической точки зрения решения здесь удалось найти только после многих тысяч часов эксплуатации заводов.

О. Шааль в 1935 г. указал, что «для вентилях, соприкасающихся с раствором разбавленной кислоты, созданы особые конструкции из специальных сплавов», в результате чего текущий ремонт производится быстро и при незначительной затрате средств. «Арматура и трубопроводы, находящиеся в нижней части конуса перколятора, а также теплообменники почти полностью защищены от коррозии благодаря отложению небольшого слоя продуктов разложения сахаров на металлических поверхностях». Таким образом в борьбе с опасностью коррозии были найдены соответствующие с эксплуатационно-технической точки зрения конструкции.

О составе кислотоупорных сплавов, применяемых на заводах, работающих по методу Шоллера, в специальной литературе сведений не имеется. В 1932 г. Люэрс сообщил, что теплообменники и арматура изготовлены из меди и ее сплавов.

Тепловой баланс завода

На рис. 21 приведено графическое изображение теплового баланса, составленного применительно к схеме технологического процесса, представленной на рис. 2.

Приведенный тепловой баланс был опубликован Шоллером в декабре 1939 г. Рассматривая рис. 21, мы видим, что основное тепло, необходимое для технологического процесса, получается путем сжигания в котельной лигнина и угля. Получающийся пар с давлением в 30 атм направляется в машинный зал, где, проходя турбину, расширяется до 15 атм. Этот пар направляется в гидролизный цех, где расходуется главным образом для нагрева перколятора и его содержимого. Весьма небольшая часть свежего пара идет в монжу, и часть его расходуется на ректификацию спирта. По данным Шоллера, на заводе, перерабатывающем 60 т сухой древесины в сутки, от турбины отбирается тепла 5.036 млн. калорий в час: 3.785 млн. калорий поступает в гидролизный цех, где 150 млн. калорий расходуется на нагрев жидкости в монжу, 660 млн. калорий составляют разные потери и 2.975 млн. калорий расходуется на нагрев перколяторов и их содержимого. Кроме этого количества тепла в перколяторы поступает через монжу с горячей водой обратного тепла 3.400 млн. калорий. Выходящий из перколяторов гидролизат поступает в испарители, где образуется трехатмосферный пар, несущий 2.490 млн. калорий. Этот пар смешивается со свежим паром, содержащим 760 млн. калорий тепла, образуя поток пара с низким давлением и теплосодержанием в 3.250 млн. калорий. Одновременно из испарителя выходит гидролизат с температурой 130°C и теплосодержанием 3.020 млн. калорий. Этот гидролизат направляется в трубчатые теплообменники, в которых температура гидролизата падает до 100°C и одновременно водой отнимается 1.510 млн. калорий тепла, возвра-

щаемого в перколяторы. Остальное количество тепла, остающееся в гидролизате и составляющее 1.510 млн. калорий, поступает

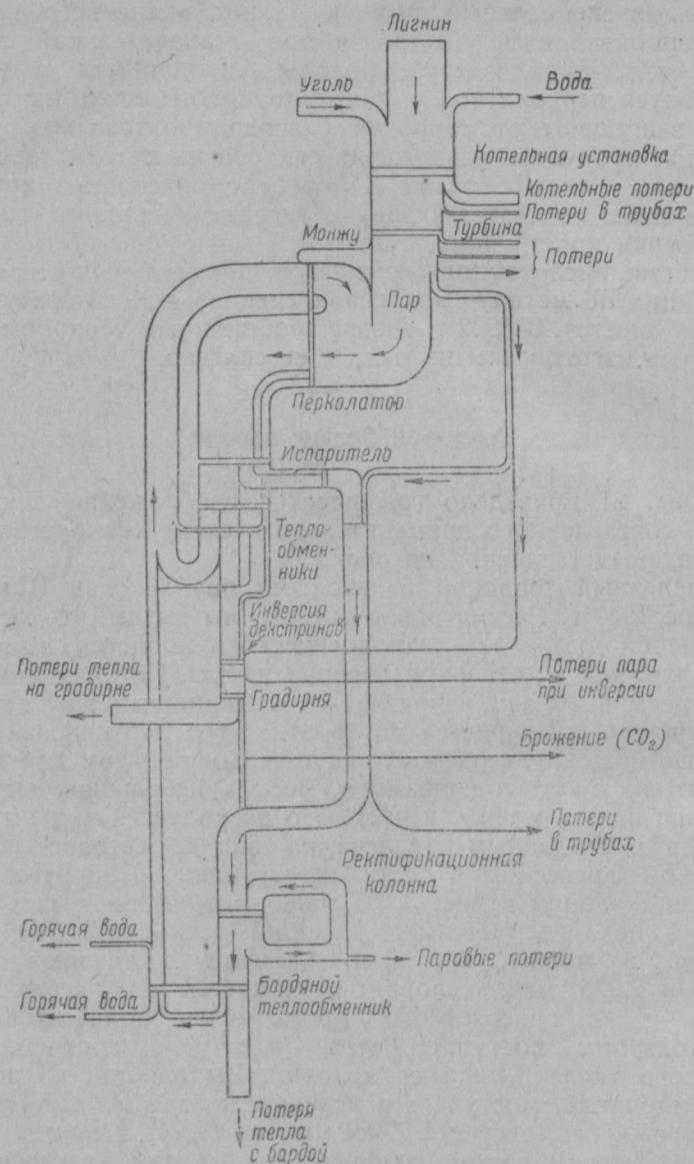


Рис. 21. Схематическое изображение теплового баланса на новых заводах Шоллера в Германии.

в инвертор, где гидролизат кипятится паром, поступающим из испарителей, и отчасти свежим паром. Количество тепла, поступающее на эту операцию с паром из испарителей, составляет

765 млн. калорий и со свежим паром добавляется 207 млн. калорий тепла. Приведенное здесь количество тепла, расходуемое с паром из испарителей на инверсию, составляет самостоятельный поток и не смешивается с потоком низкотемпературного пара, идущего на отгонку спирта из бражки. При инверсии гидролизата часть пара, содержащая 225 млн. калорий тепла, уходит в атмосферу и теряется. Инвентированный гидролизат охлаждается в градирне, где теряется 1.459 млн. калорий с испаряющейся водой и воздухом и остается в охлажденном гидролизате 788 млн. калорий тепла. Охлажденный гидролизат сбраживается, причем за эту операцию теряется 200 млн. калорий тепла. Бражка отгоняется на ректификационной колонне с помощью пара низкого давления (3 атм), несущего с собой около 3.200 млн. калорий. На колонне циркулирует около 1.120 млн. калорий тепла, причем теряется около 340 млн. калорий тепла в окружающее пространство. С бардой выходит 3.540 млн. калорий тепла, которое частично регенерируется, переходя в воду в количестве 1 200 млн. калорий. Эта вода поступает в гидролизный цех и в котельную. Часть тепла барды в количестве 2.250 млн. калорий не используется и уходит в канализацию. Приведенная схема теплового баланса представляет собой пока еще не достигнутый идеал, при котором на 1 т абсолютно сухой древесины расходуется около 3,65 т пара. Из этого количества около 300 кг пара расходуется на прессование древесины в перколяторе по описанной выше методике. Необходимо также отметить, что в опубликованном Шоллером тепловом балансе отсутствует ряд расходных статей, связанных с выгрузкой лигнина из автоклава, а также не учтено тепло поступающей древесины.

Приведенной схемой теплового баланса Шоллер хотел показать, что, при дальнейшей рационализации, можно вести процесс, используя в качестве топлива почти исключительно лигнин, являющийся в настоящее время отходом производства.

Компановка оборудования

На заводе в Торнеше, как уже указывалось выше, гидролизный цех был выстроен около старого дрожжевого и винокуреного завода, от которого перешла вся аппаратура по брожению и отгонке спирта. Гидролизный цех, рассчитанный первоначально на три перколятора по 25 м³ емкости каждый (без футеровки), был построен из железных конструкций и снаружи был обшит гофрированным железом. Перколяторы были установлены на высоте 6—8 м от земли с целью облегчения высверливания лигнина при помощи бор-машины. Отдельные стадии строительства этого цеха можно видеть на рис. 22 и 23.

После установки в 1934 г. перколятора в 50 м³ гидролизный цех был расширен, но метод строительства не изменился. После установки циклонов для выгрузки лигнина гидролизный цех на заводе в Торнеше принял следующий вид — рис. 13. На рис. 24

и 25 изображена верхняя и нижняя часть 25 м³ перколятора на заводе в Торнеше. На рис. 24 обращает внимание расположенная на переднем плане гидролизатная линия, хорошо изолированная и снабженная манометром, термометром и пробным краном.

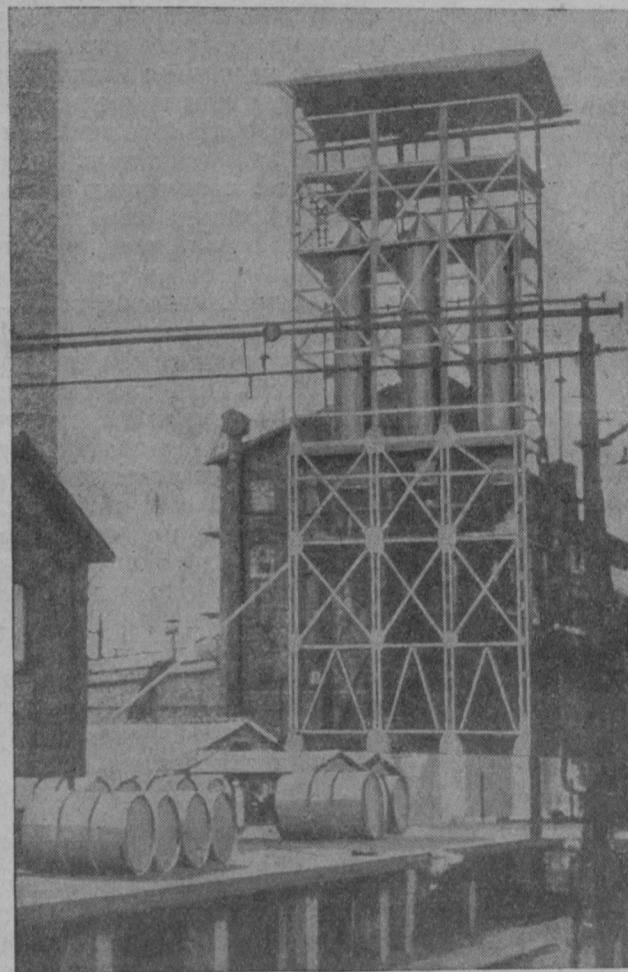


Рис. 22. Гидролизный цех завода в Торнеше во время монтажа перколяторов.

ном с приспособлением для отбора жидкости, находящейся под большим давлением.

На новых промышленных заводах главный производственный корпус имеет форму перевернутой буквы Г. Высокая часть этого корпуса предназначена для гидролизного цеха и цеха ректификации, стоящих под одной крышей. Нейтрализация,

инверсия, брожение — расположены в прилегающей низкой части здания. Расположение оборудования в гидролизном цехе, имеющем 6 автоклавов по 50 м³, можно видеть на рис. 26.

На этом же рисунке можно видеть два центральных пульта управления цехом, из которых один расположен над автоклавами, около кислотного монжу, и один — у нижних горловин автоклавов, рядом с испарителями и теплообменниками. Рис. 26 показывает также, что шесть перколяторов обслуживаются одним

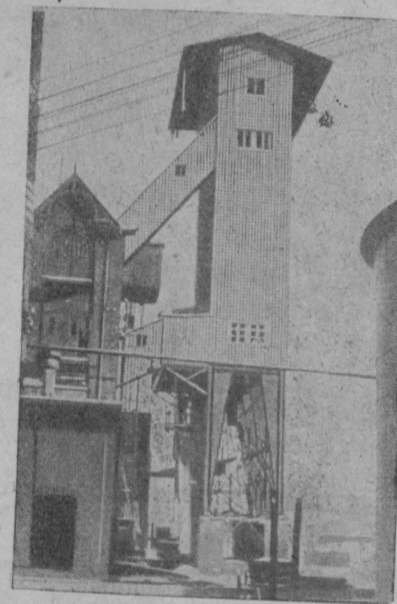


Рис. 23. Гидролизный цех в Торнеше по окончании строительства до установки 50 м³ перколятора.

кислотным монжу, двумя испарителями и шестью теплообменниками. Так же, как и на заводе в Торнеше, на новых заводах перколяторы подняты на 6—8 м над землей, что дает возможность иметь короткую выдвнутую трубу, имеющую только одно колено около 90°. Как видно на рис. 26, пространство под автоклавами оставлено открытым. Благодаря значительному поднятию перколяторов над уровнем почвы высота гидролизного цеха достигла не менее 25 м при высоте низкой части главного корпуса около 9 м.

Территория завода покрыта значительным количеством железнодорожных путей с поворотными кругами, по которым осуществляется транспорт сырья, кислоты, топлива и лигнина и прочих вспомогательных материалов.

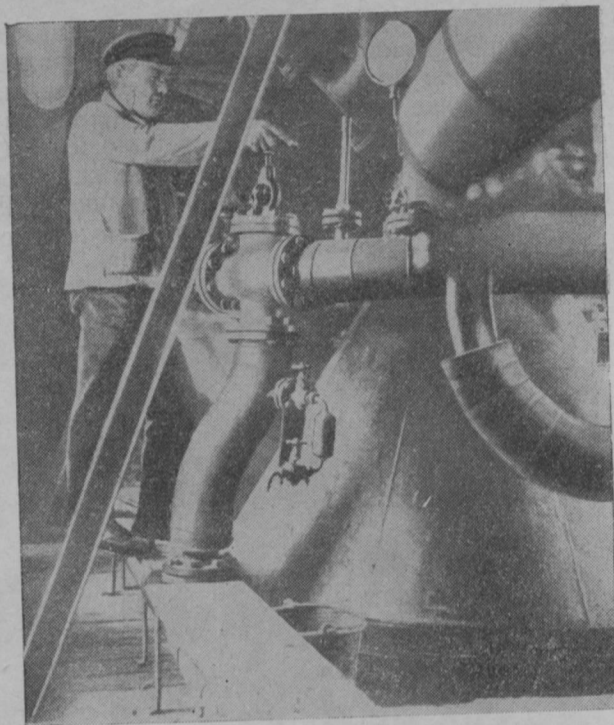


Рис. 24. Верхняя горловина перколятора емкостью 25 м³ на заводе в Торнеше.

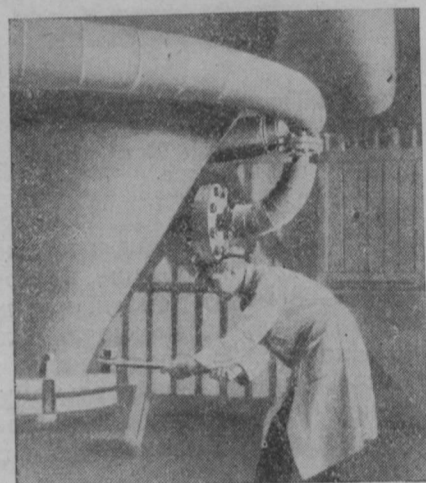


Рис. 25. Нижняя горловина перколятора емкостью 25 м³ на заводе в Торнеше до установки клапана для выгрузки лигнина.

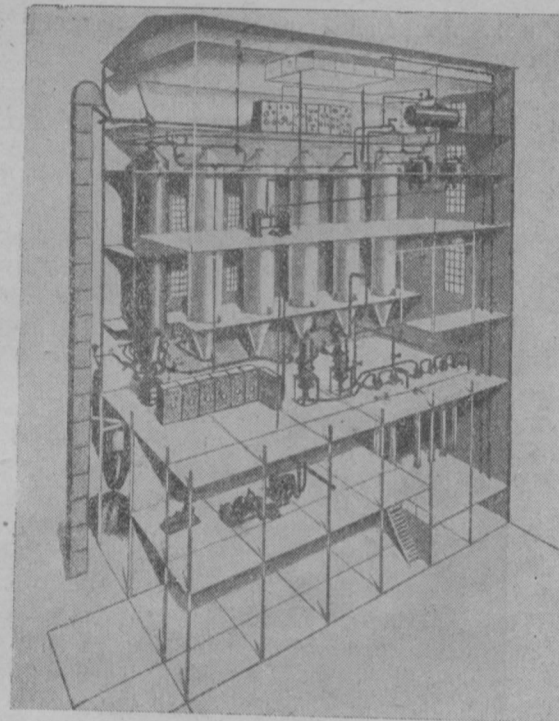


Рис. 26. Общий вид расположения оборудования в гидролизном цехе нового завода Шоллера.

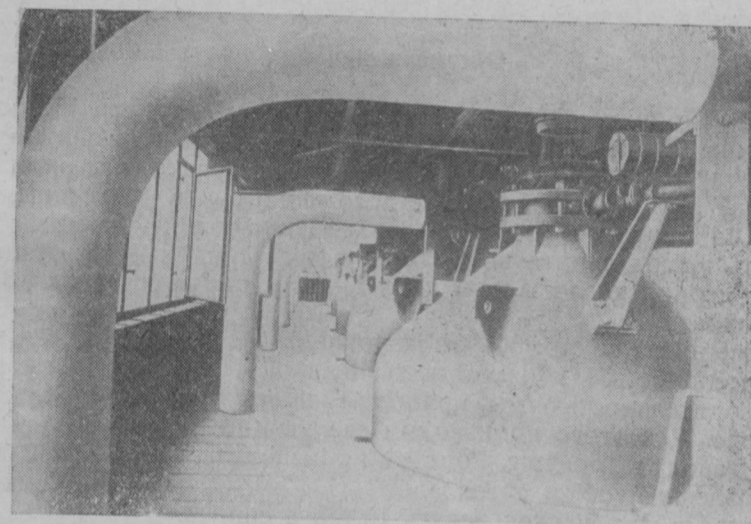


Рис. 27. Общий вид верхних горловин перколяторов на новом гидролизном заводе в Торнеше.

На рис. 27 и 28 приведены фотографии батарей автоклавов на большом промышленном заводе.

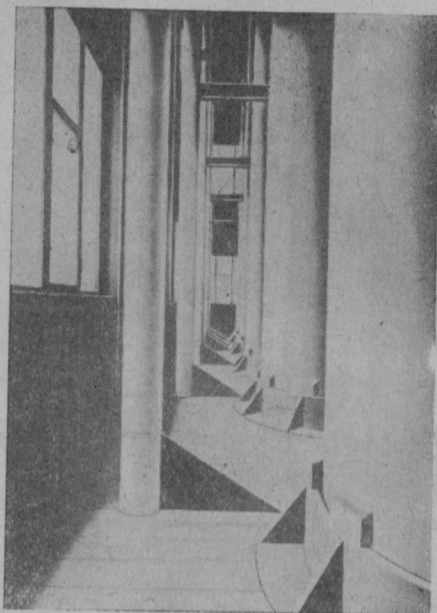


Рис. 28. Боковые стенки перколяторов в гидролизном цехе нового завода Шоллера.

Общие замечания

Как уже указывалось выше, по методу Шоллера гидролиз древесины производится 0,5%-ной серной кислотой с жидкостным модулем (13—14). Это соответствует расходу серной кислоты в 7,0% от веса исходной абсолютно сухой древесины, или около 14% от веса получаемого редуцирующего сахара. Если принять выход спирта из 1 т сухой древесины в 215 литров, то расход серной кислоты на 1 л 100%-ного спирта составит 0,32 кг моногидрата.

В таблице (на стр. 30) была приведена средняя годовая производительность 1 м³ емкости автоклавов. Для сравнения с этой производительностью мы приводим проектные предположения Шоллера. Для этого производим следующий расчет:

По заводу в **Торнеше**. Годовая производительность 1.200.000 л. Установленный объем автоклавов — 115 м³. Отсюда 1 м³ емкости автоклава в год должен давать 10.435 л спирта.

По заводу в **Дессау** (построен в 1935—1936 гг.). Годовая проектная мощность 5.000.000 л. Установлено 8 автоклавов по 50 м³.

т. е. всего 400 м³. Отсюда 1 м³ емкости автоклавов в год должен давать 12.500 л спирта.

По заводу в **Хольцминдене** (построен в 1937 г.). Годовая проектная мощность 3.500.000 л. Установлено 6 автоклавов по 50 м³, или всего 300 м³. Отсюда 1 м³ емкости автоклава в год должен давать 11.666 л спирта.

Исходя из мощности гидролизного завода в Дессау, одна гидролизная единица соответствует выработке в год 625.000 литров спирта. Заводы Шоллера работают круглосуточно тремя сменами по 8 часов каждая (1938 г.) с остановкой гидролизного цеха на воскресенье, т. е. на каждый 7-й день, который может быть использован на текущий и профилактический ремонт. При таком методе работы в году 310 рабочих дней. Если разделить на эту величину проектную годовую производительность 1 м³ емкости автоклава, то мы получим суточную проектную производительность в 1 м³ автоклава на заводе в Дессау равную 40 л, или в 1 час при непрерывной суточной работе 1,6 л. Эти нормы являются проектными. Для определения коэффициента освоения этих норм в 1938 г. примем на основании приведенных выше расчетов годовую выработку спирта в 6.500.000 л. В 1938 г. работали три завода: в Торнеше, в Дессау и в Хольцминдене, с общей годовой проектной мощностью в 10.000.000 л. Отсюда коэффициент освоения проектной мощности в 1938 г. составит 0,65, и средняя реальная производительность 1 м³ емкости автоклавов в сутки за 1938 г. была $40 \cdot 0,65 = 26$ л абсолютного спирта.

Стоимость гидролизного завода по методу Шоллера производительностью 4.000.000—5.000.000 литров спирта в год по калькуляции 1932 г. не превышала 900.000 германских марок. Однако в 1938 г. Шоллер выступил в специальной литературе с сообщением, что такой завод фактически стоит 2,9—3,0 млн. германских марок. По данным Ессена (1937 г.), такой завод стоит 3,6—3,8 млн. германских марок. Себестоимость спирта на таком заводе составит около 40 пфеннигов за литр. Шоллер указывает, что себестоимость спирта при прочих равных условиях является функцией величины предприятия. Так, например, если при переработке в сутки 120 т древесины 1 л спирта стоит 100%, то при суточной производительности

180 т он будет стоить	94,8%,
240 » » » »	92,0%,
60 » » » »	111,0%,
20 » » » »	154,0%.

Отсюда Шоллер делает заключение, что рентабельными могут быть только крупные гидролизные заводы. Несмотря на это, спирт заводов Шоллера в пересчете на эквивалент моторного топлива стоит дороже синтетического бензина. Но спирт как примесь к бензину имеет ценное свойство повышать способность смеси к сжатию и тем самым уменьшать стук мотора. В этом

свойстве спирт конкурирует с бензолом и тетраэтилсвинцом. Бензол, однако, имеется в недостаточном количестве, а перед тетраэтилсвинцом спирт имеет неоспоримые преимущества.

Замечания о дальнейших перспективах метода Шоллера

При описании своего метода в 1939 г. Шоллер указывает на возможность выделения фурфурола и уксусной кислоты из паров, выходящих из испарителей гидролизного цеха. Применяемый Шоллером метод гидролиза позволит предварительно экстрагировать горячей водой дубильные вещества из растительного материала, а затем фракционированно производить отбор гидролизата разного состава. При ведении процессов при разных температурах Шоллеру в последние годы удалось, по его словам, сразу получать растворы дубильных веществ и отдельно растворы пентоз и гексоз. Особенно это удавалось осуществлять при гидролизе некоторых лиственных древесных пород.

Фирма Отто Вильгельм в Штральзунде взяла патент на новый способ экстрагирования смол из древесины органическими растворителями, производимого в перколяторах Шоллера перед гидролизом. Этот метод даст 3—4% смол от исходной хвойной древесины (сосна). Этот путь даст возможность получать при гидролизе в качестве побочного продукта ценные смолы, необходимые для бумажной и других отраслей промышленности.

В феврале 1938 г. Шоллер заявил патент на способ комплексной переработки гидролизатов, содержащих пентозы и гексозы. Этот способ заключается в том, что из смеси сахаров в гидролизате гексозы удаляются брожением, а оставшиеся пентозы используются для разных целей: получения кристаллической ксилозы, фурфурола и т. д.

ЛИТЕРАТУРА ЗА ПЕРИОД с 1935 г. по 1940 г.

1935 г.

1. O. Schaal. Cellulosechemie, т. 16, с. 7.
2. H. Scholler. Zellstoffaser, № 5, с. 65.
3. H. Grossmann. Bull. de L'Inst. du Pin., № 11.

1936 г.

4. H. Scholler. Chem. Ztg., т. 60, с. 293.
5. Fritzweiler u. Rockstroh. Z. Spiritusind., т. 59, с. 229, 309.
6. Brennerzeitung № 2248, с. 13.
7. H. Luers u. Mörike. Z. Spiritusind., т. 59, с. 383.

1937 г.

8. Zellst. u. pap., № 8, с. 359.
9. H. Luers. Holz als Roh u. Werkst., № 1/2.
10. H. Luers. Z. Spiritusind., т. 60, с. 7.

11. V. Oswald. Schweiz. Bauzeit. № 14, с. 161.
12. E. Iahn. Canad. Chem. u. Metall, № 7, с. 248.
13. Th. Ploetz. Pap. Fabr. № 46, с. 439.
14. V. Iessen. Bergbau, т. 50, № 21, с. 369.
15. Z. Spiritusind., т. 60, с. 177.
16. G. Bode. Ang. Chem., № 31, с. 642.

1938 г.

17. Krumbein. Rundsch. dtsch. Techn., т. 18, № 12, с. 1.
18. Holz als Roh u. Werkstoff, с. 574.
19. H. Scholler. Holz als Roh u. Werkstoff, № 8, с. 309.
20. Holz als Roh u. Werkstoff, № 4, с. 146.
21. Fritzweiler u. Karst. Z. Spiritusindustrie, т. 61, № 28, с. 207, 210.
22. H. Proboscht. Z. f. Papier u. Holzstoff, т. 56, с. 181.
23. H. Fink. Teknisk Tidskrift, т. 50, № 9, с. 213.

1939 г.

24. R. A. Herzner. Holz als Roh u. Werkstoff, № 1, с. 37.
25. H. Scholler. Chemiker. Zeitung, т. 63, с. 737, 752.
26. B. Waeser. The Industrial Chemist, т. 15, № 168, с. 14.
27. Holz als Roh u. Werkstoff, № 4, с. 162.
28. L. Faucounau. Bois et Resineau. № 1085, т. 22, с. 1, 3.
29. L. Faucounau. Bull. de L'inst. du Pin. № 50, с. 1.
30. C. Enders u. K. Körnbach. Holz als Roh u. Werkstoff, стр. 4.
31. H. Scholler. Chim. Ind. Agric. Biol. Realizazz. corp, т. 15, с. 195.

Книги

H. C. Lutz. Der Holzspiritus und die Deutsche Treibschstoffversorgung. Berlin. Parey 1936 г.

III. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГЛЮКОЗЫ И ВИННОГО СПИРТА ПО МЕТОДУ БЕРГИУСА

Краткая история вопроса

В 1859 г. профессор Пелуз опубликовал свое наблюдение над сверхконцентрированной соляной кислотой, которая оказалась превосходным средством для быстрого гидролиза целлюлозы и превращения ее в глюкозу. Это явление было подробно изучено в 1913 г. Вильштеттером и Цехмейстером.

Инициатива практического использования этого открытия принадлежит германскому химику Фридриху Бергиусу, работавшему в акционерном обществе «Гольдшмидт» в Эссене. Интерес этого общества к осахариванию древесины был вызван необходимостью обеспечения его заводов, вырабатывавших гликоль, винным спиртом в условиях военного времени. Практическая разработка открытия Пелуза была начата Ф. Бергиусом в 1916 г. при участии приглашенного для этой цели шведского химика

Эрика Хегглунда, а также инженеров Фрица Коха и присоединившегося впоследствии Э. Фербера. Разработанный технологический процесс был вначале проверен на небольшой установке в Маннгейме-Рейнау (Германия), где были установлены диффузоры емкостью в 100 л каждый. Положительные результаты, полученные на этой установке, послужили основанием для постройки в 1924 г. опытного завода на берегу Женевского озера в Швейцарии. На этом заводе объем диффузоров был доведен до 4 м³. Эта установка предназначалась для уточнения деталей технологического процесса и выработки наиболее удобных для промышленной эксплуатации конструкций производственной аппаратуры. По окончании намеченных экспериментов в 1928 г. этот завод был ликвидирован, а весь инженерно-технический штат завода был переведен в Маннгейм-Рейнау, где было намечено построить небольшой промышленный завод. Подготовительные работы были начаты еще в 1928 г., но по разным причинам строительство задержалось и было начато только в октябре 1932 г. и закончено в мае 1933 года. Этот завод был рассчитан на ежегодный выпуск 6.000—8.000 т чистых углеводов. Емкость диффузоров на этом заводе была доведена до 20 м³. В соответствии с принятой на этом заводе схемой технологического процесса предполагалось вырабатывать только кормовой сахар, не пригодный для производства спирта. Одновременно велись работы на небольшой опытной установке по превращению кормового сахара в кристаллическую глюкозу и винный спирт. В 1934 г. при поддержке германского правительства завод в Маннгейме-Рейнау был значительно расширен путем пристройки цехов по переработке кормового сахара в кристаллическую глюкозу и винный спирт. Однако сразу освоить мощность этого завода Бергиусу не удалось. Так, например, проф. Люэрс в 1937 г. писал, что завод в Маннгейме-Рейнау долгое время давал сильно пониженную производительность вследствие неудовлетворительной работы хлоркальциевой установки, предназначенной для разделения воды и хлористого водорода. В этот период производительность завода определялась только мощностью имевшейся при заводе сульфатной печи. В 1937 г. затруднения с хлоркальциевой печью были в основном устранены и завод приступил к нормальной эксплуатации. Положительные результаты, полученные на заводе в Маннгейме-Рейнау, позволили в 1937 г. приступить к постройке большого гидролизного завода в Регенсбурге (Германия) мощностью на 20.000 т углеводов в год и общей стоимостью 4,5—5,0 миллионов марок. В октябре 1939 г. этот завод еще не был закончен. Кроме того намечено строительство аналогичного завода в Кобленце.

Таким образом в настоящее время по методу Фридриха Бергиуса в Германии работает один завод в Маннгейме-Рейнау, вырабатывающий одновременно кристаллическую глюкозу и винный спирт, и заканчивается строительство второго завода большей мощности в Регенсбурге.

Схема технологического процесса

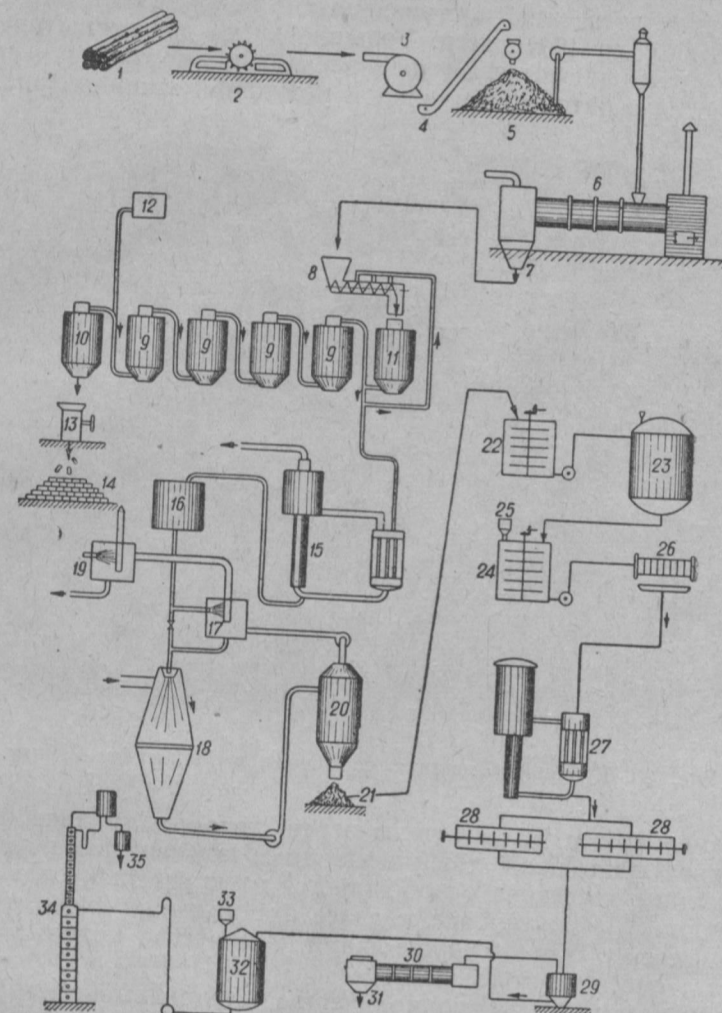


Рис. 29. Схема технологического процесса на заводе Бергиуса в Маннгейме-Рейнау.

1 — древесина, 2 — поперечная дисковая пила, 3 — рубильная машина, 4 — элеватор и сортировка для измельченной древесины, 5 — склад измельченной древесины, 6 — барабанная сушилка для древесины, 7 — бункер для сухой древесины, 8 — шнековый смеситель гидролизата и древесины, 9 — 9 — батарея диффузоров, 10 — диффузор, выключенный из батареи для выгрузки лигнина, 11 — диффузор, загружаемый свежей древесиной, 12 — напорный бак для концентрированной соляной кислоты, 13 — брикетный пресс для лигнина, 14 — брикеты лигнина, 15 — вакуум-выпарной аппарат для гидролизата, 16 — сушилка распылением, 17 — камера для улавливания HCl-газа из гидролизата перед сушкой, 18 — сушилка распылением, 19 — камера для улавливания HCl-газа из гидролизата, 20 — циклон для сухого сахара, 21 — сухой кормовой сахар Бергиуса, 22 — растворитель для сахара, 23 — автоклав для инверсии кормового сахара, 24 — нейтрализующий агент, 25 — фильтр-пресс, 26 — кристаллизатор для выделения глюкозы, 27 — вакуум-выпарной аппарат для отделения кристаллов сахара, 28 — 28 — кристаллизатор для выделения глюкозы, 29 — центрифуга для отделения глюкозы, 30 — сушилка для маточного сиропа, 31 — чистая кристаллическая глюкоза, 32 — бродильный чай для маточного сиропа, 33 — дрожжевая культура, 34 — брагоперегонная колонна, 35 — технический спирт в сборнике, 36 — выход барды.

Подготовка древесины для осахаривания

Дровяная древесина, поступающая на гидролизный завод содержит от 20 до 40% влаги. Большие куски древесины предварительно распиливаются на рашпиле (2) и короткими кусками загружаются в патрон специальной рубильной машины (рис. 30),

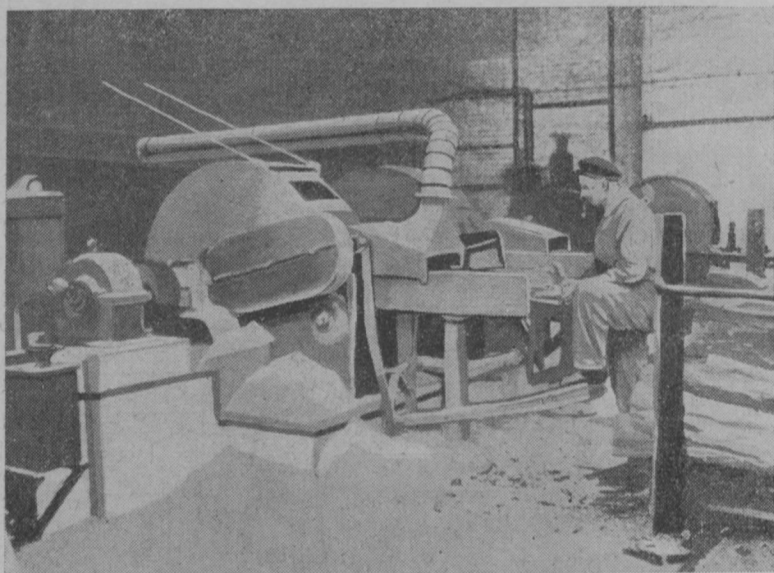


Рис. 30. Рубильная машина на заводе в Маннгейме-Рейнау.

где измельчается до величины зерен, которые крупнее опилок, но мельче щепы целлюлозных заводов. Измельченная на рубильной машине древесина освобождается от крупных кусков и мелких опилок на сортировке и далее поступает на склад, где она смешивается с обычными опилками, количество которых допускается в смеси не более 25%.

Прибавление большего количества опилок вызывает закупоривание диффузора и останавливает протекание через него гидролизата или кислоты. Со склада древесина направляется в барабанную сушилку поточного типа (рис. 31), обогреваемую горячими газами, отходящими из котельной. Температура топочных газов, входящих в барабан, колеблется от 250 до 350°C, а температура газов, выходящих из барабана, не превышает 75—80°C. При этом горячие газы движутся в сушильном барабане параллельно движению древесины, так что свежая древесина соприкасается с наиболее нагретыми газами и, подсушенная, встречает уже частично охлажденные газы.

В первые годы работы завода в Маннгейме-Рейнау высушивание древесины производилось до остаточной влажности в 1%.

В последние годы без вреда для производства остаточную влажность в древесине увеличили до 8—10%. Высушенная древесина собирается в закрытом бункере, откуда транспортируется в диффузоры по закрытым трубам при помощи шнеков для предохранения от поглощения влаги из воздуха.

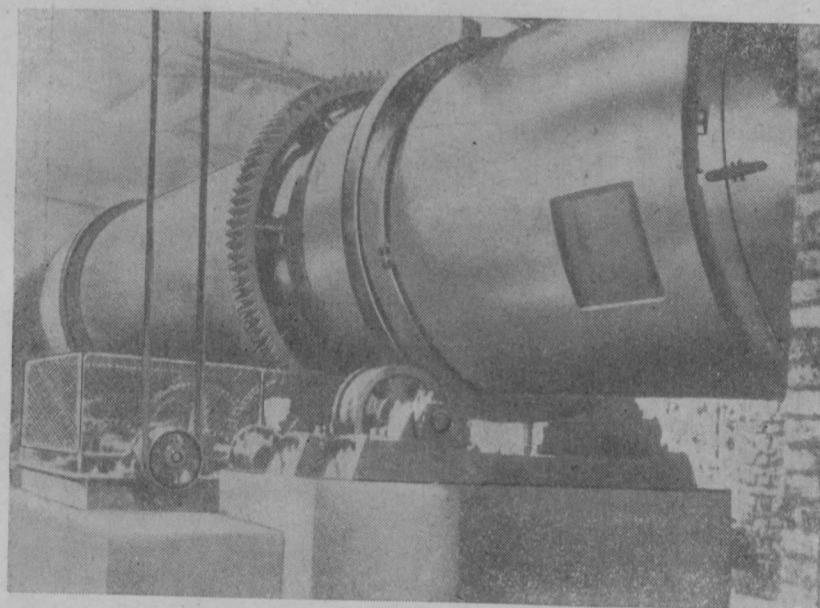


Рис. 31. Барабанная сушилка для древесины на заводе в Маннгейме-Рейнау.

Гидролиз древесины концентрированной соляной кислотой

На заводе в Маннгейме-Рейнау гидролиз древесины производится 40—41%-ной соляной кислотой при температуре около 40°C. Для гидролиза применяется предложенная в 1916 г. Э. Хеглундом диффузионная батарея, состоящая из десяти диффузоров. Емкость каждого диффузора по разным источникам колеблется от 20 до 24 м³.

На рис. 32 можно видеть корпус такого диффузора перед его установкой на заводе. Диффузоры представляют собой железные клепаные сосуды, снабженные верхним загрузочным отверстием и нижним отверстием для выгрузки лигнина. Внутренняя поверхность диффузоров выложена кислотоупорными керамическими плитками, поставленными на специальном кислотоупорном цементе «хавегит». В горловинах диффузоров установлены керамические фильтры, предохраняющие лигнин от попадания в трубопроводы. Кислота и гидролизат подаются в диффузоры снизу, для предохранения древесины от спрессовывания,

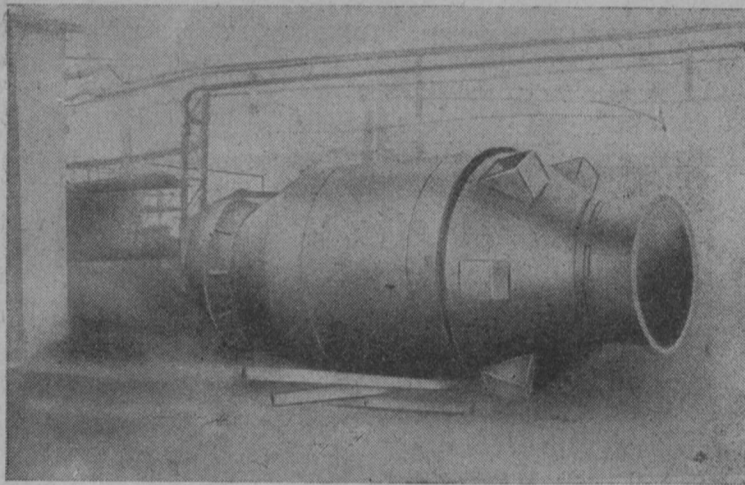


Рис. 32. Общий вид диффузора емкостью 24 м³ перед его установкой на заводе в Маннгейме-Рейнау.

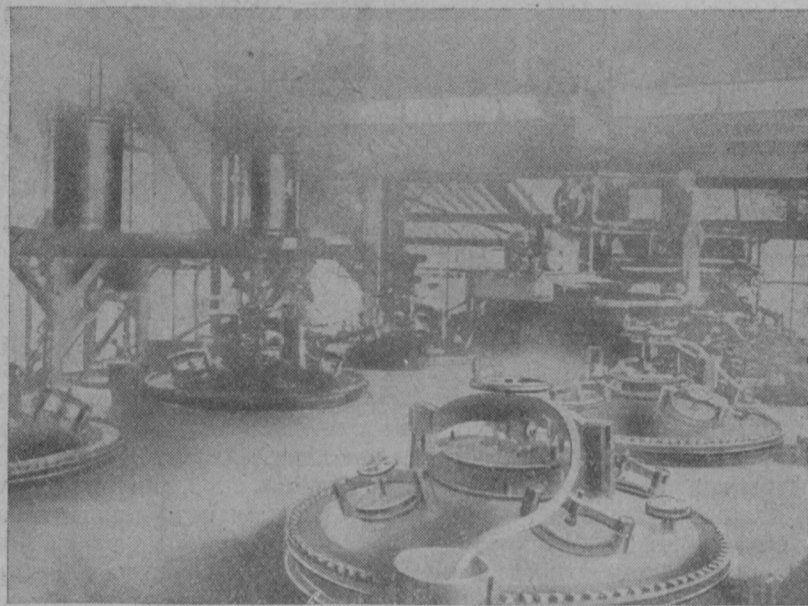


Рис. 33. Общий вид установленных диффузоров на заводе в Маннгейме-Рейнау.

и отводятся сверху. Диффузоры на заводе в Маннгейме-Рейнау (рис. 33) установлены в два ряда по пять штук в ряд и соединены сложной керамиковой коммуникацией с керамиковыми пробочными кранами (рис. 34).

При непрерывной работе завода один из диффузоров находится в загрузке, один — на выгрузке лигнина, четыре диффузора работают в батарее, остальные — на промывке лигнина и часть находится в запасе. Концентрированная кислота из напорных баков, расположенных над диффузорами (рис. 35), поступает в хвостовой диффузор, где она встречает обедненную углеводами древесину.

Из этого диффузора гидролизат постепенно перемещается во второй, в котором находится более богатая углеводами древе-

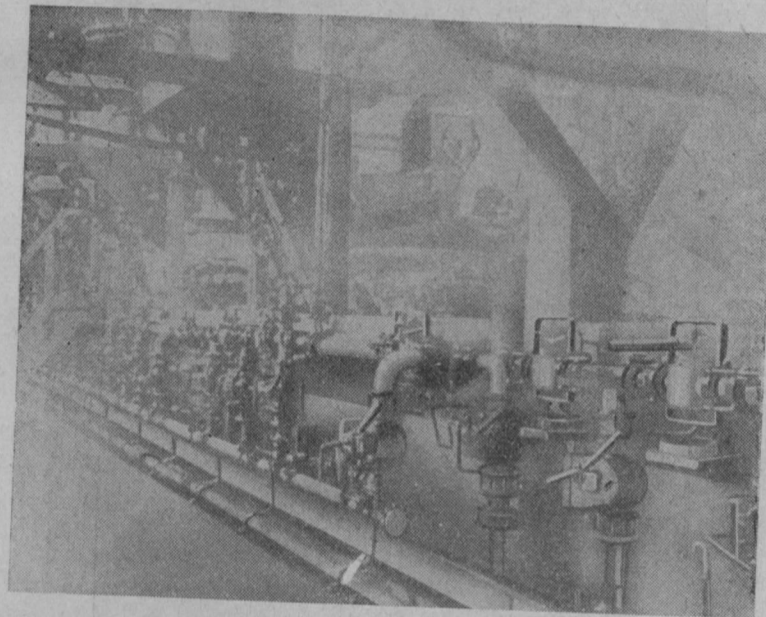


Рис. 34. Общий вид керамиковой коммуникации диффузионной батареи на заводе в Маннгейме-Рейнау.

сина, и затем переходит в третий диффузор. Из последнего гидролизат поступает в головной диффузор, содержащий свежую древесину. Во время перемещения кислоты в диффузионной батарее от хвостового диффузора к головному концентрация углеводов в гидролизате постепенно увеличивается от 0 до 30—32% объемных. Весь процесс гидролиза в одном диффузоре продолжается около 32 часов. В последнее время Бергиусу удалось сократить число диффузоров, одновременно работающих в батарее, до двух. Имеются сведения также об испытании одного непрерывно действующего гидролизера.

Гидролизаты, получаемые по методу Бергиуса, содержат 30—32% углеводов, около 28% хлороводорода и около 40% воды. Общий выход углеводов составляет около 65% от веса исходной

абсолютно сухой древесины. Кроме того на дне хвостового диффузора, при отключении его от батареи, содержится лигнин в количестве около 30% от веса исходной древесины. Необходимо отметить, что на заводе в Маннгейме-Рейнау древесина не сразу загружается в диффузоры, а предварительно проходит специальный шнековый смеситель (8) (рис. 29 и 36), в котором

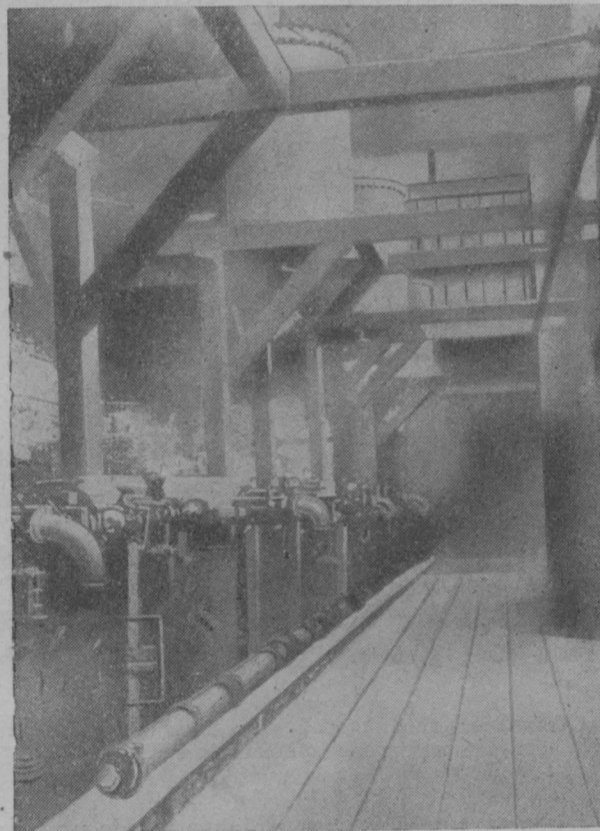


Рис. 35. Напорные баки для кислоты над диффузорами.

она смачивается гидролизатом из головного диффузора для обеспечения равномерной пропитки. Последняя необходима для увеличения плотности загрузки древесины (в 1 м³ входит 250 кг абсолютно сухой древесины) в диффузоре, а также для предохранения массы от местных перегревов. Вскоре после заполнения диффузора древесиной объем ее несколько уменьшается вследствие частичного гидролиза смачивающим гидролизатом. Образовавшаяся в верхней части диффузоров пустота заполняется свежей древесиной, загружаемой в боковые люки, расположенные

рядом с горловиной диффузора. При этой операции хлороводород не вырывается в помещение, так как он прочно удерживается древесиной.

Шнековый смеситель, обслуживающий все десять диффузоров, смонтирован на подвижной тележке, перемещающейся вдоль рядов диффузоров по рельсам. Кроме того шнек может поворачиваться на 180° для обслуживания диффузоров, находящихся по обеим сторонам рельсового пути (рис. 36).

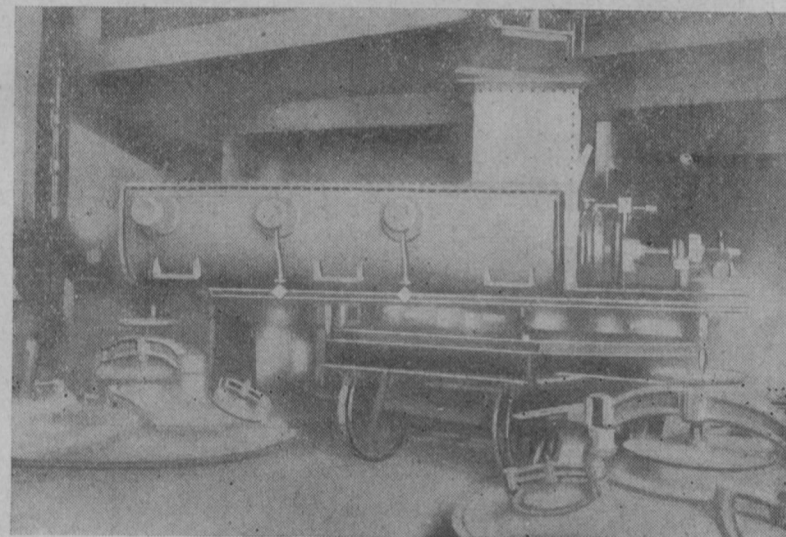


Рис. 36. Шнековый смеситель на подвижной тележке для загрузки диффузоров.

Отделение кислоты от лигнина в диффузорах

При гидролизе древесины диффузионным методом в хвостовом гидролизере остается лигнин, смоченный сверхконцентрированной соляной кислотой. Количество кислоты, удерживаемое во влажном лигнине, составляет около 300% от сухого лигнина. Это количество кислоты должно быть возвращено обратно в производство. Для выделения этой кислоты из лигнина Бергиус применил фракционированную промывку его водой или слабыми растворами соляной кислоты. Чтобы предохранить выделяемую кислоту от излишнего разбавления водой была введена промывка фракциями воды с постепенно увеличивающейся концентрацией кислоты. Для осуществления этого процесса на заводе в Маннгейме-Рейнау были установлены восемь сборников промывных вод (рис. 37), в которые спускались растворы кислоты разных концентраций по керамиковым трубопроводам из диффузоров.

Для перекачки этой кислоты в диффузоры применяются центробежные насосы — рис. 38.

Вымывка кислоты из влажного лигнина производится до тех пор, пока в стекающей воде концентрация кислоты не упадет до

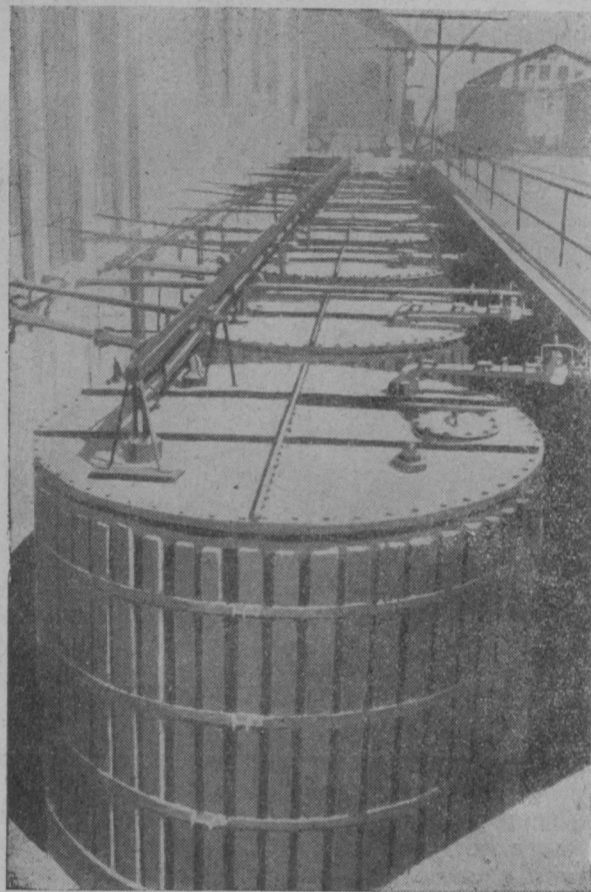


Рис. 37. Сборники кислоты для промывки лигнина в диффузорах.

2% HCl . В этот момент фракционированную промывку лигнина прекращают и остаток кислоты удаляют из лигнина интенсивной промывкой проточной водой. Полученный лигнин сравнительно легко выгружается из диффузоров и далее транспортируется в сушилку, где подсушивается топочными газами до влажности в 12—15%, после чего брикетируется. В таком виде лигнин Бергиуса находит себе применение как топливо.

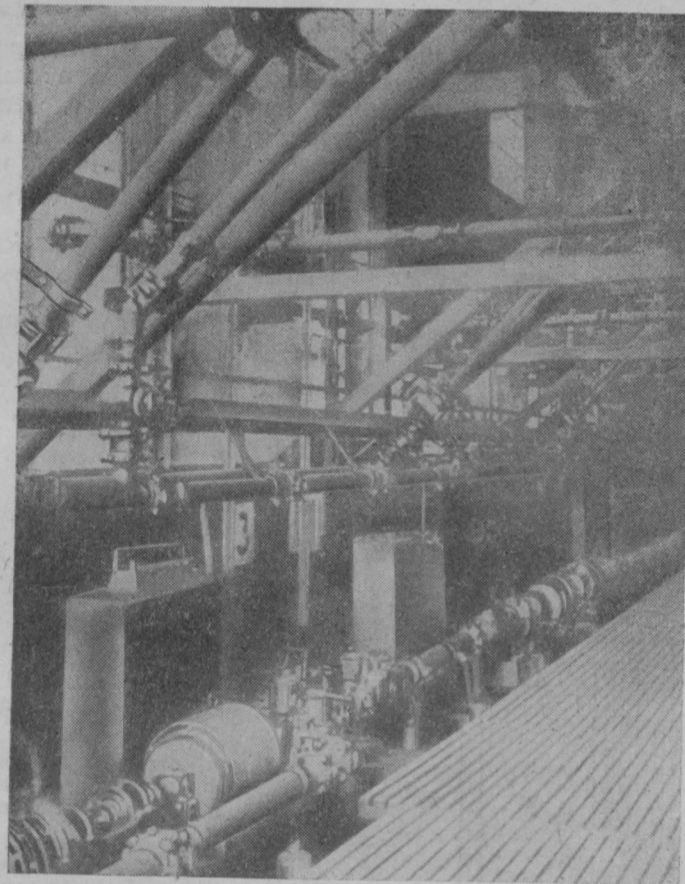


Рис. 38. Центробежные насосы для циркуляции кислоты.

Упаривание кислого гидролизата

Для разделения хлористого водорода от углеводов в гидролизате Э. Хегглунд еще в 1916 г. предложил выпаривание под вакуумом. Этот принцип был принят Бергиусом на заводе в Маннгейме-Рейнау. В настоящее время упаривание солянокислых гидролизатов производится в вакуум-выпарном аппарате с выносными подогревателями — рис. 39.

Упаривание гидролизатов на этом аппарате производится при давлении 30 мм ртутного столба и при температуре 40—45°C. (Бергиус в 1937 г. указывает температуру 36°C). В подогревателе первого вакуум-выпарного аппарата было установлено 35 трубок по 2 метра длиной; трубки были изготовлены из специальной теплопроводной керамики. Бергиус в 1937 г. писал, что трубки из специальной теплопроводной керамики выпаривали на 1 м² в 1 час около 12 кг кислоты. Такой аппарат имел суточную про-

изводительность около 2 т сахара. Позднее удалось построить второй аналогичный аппарат, который имел в подогревателе 100 трубок по 2 м длиной. Производительность его была 6 т сахара в сутки. Корпус выпарных аппаратов был железный. Внутренняя поверхность этих аппаратов была защищена от действия кислоты специальной кислотоупорной резиновой обклад-

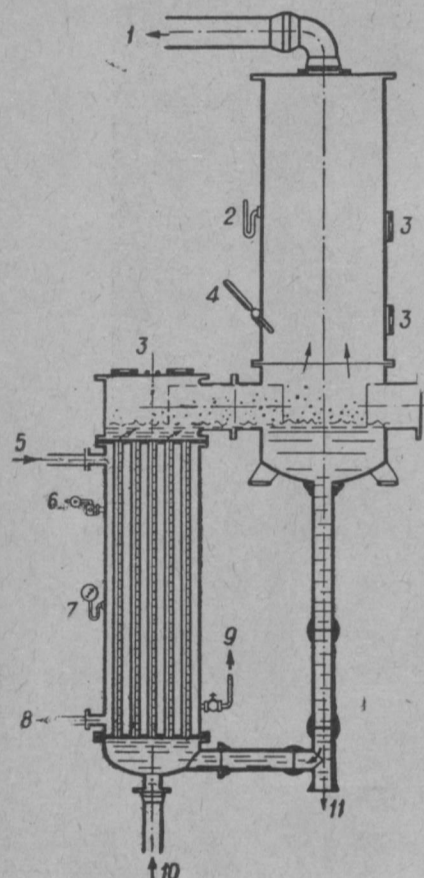


Рис. 39. Схематическое изображение вакуум-выпарного аппарата для концентрирования солянокислотного гидролизата на заводе в Маннгейме-Рейнау.

1—отвод паров кислоты, 2—вакуумметр, 3—наблюдательное стекло, 4—термометр, 5—подача пара в подогреватель, 6—предохранительный клапан, 7—манометр, 8—штуцер для спуска конденсата, 9—кран для спуска воздуха, 10—труба для подачи свежего гидролизата и 11—труба для выведения упаренного гидролизата.

кой. Особые трудности при конструировании этого аппарата возникли вследствие необходимости избежать опасного влияния различных коэффициентов расширения керамических и железных частей при нагревании. Однако все эти трудности с течением времени были преодолены. В последнее время имеются указания на возможность применения для изготовления теплопередающих поверхностей из специальных сплавов или металлов (тантал). Упаривание гидролизатов в этих аппаратах производится периодически. При этом около 80% всей соляной кислоты, содержащейся в гидролизате, удаляется и поступает с парами воды в регенерационную установку. Упаренный гидролизат со-

держит около 56% углеводов, 9% хлороводорода и 35% воды. Общий вид выпарного аппарата описанной выше конструкции приведен на рис. 40.

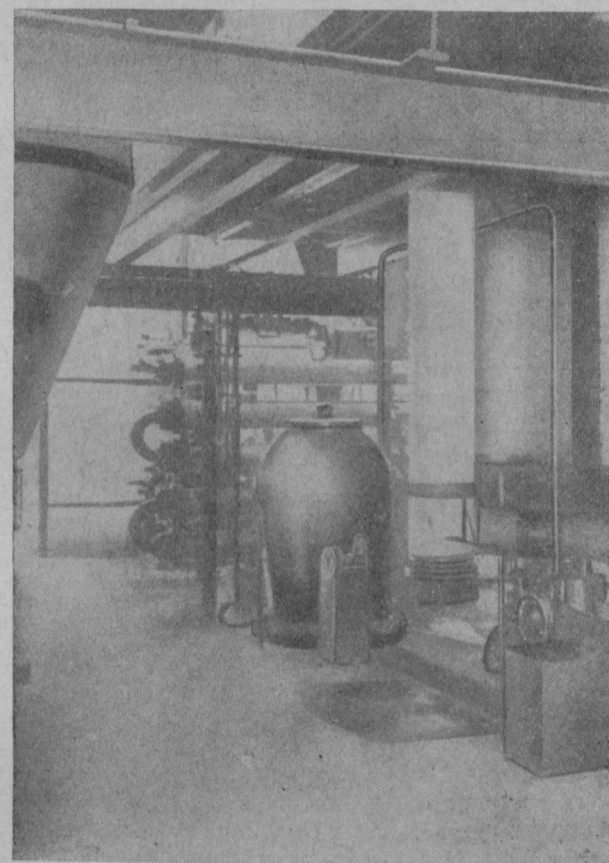


Рис. 40. Общий вид нижней части вакуум-выпарного аппарата с нагревательным элементом и циркуляционной трубой на заводе в Маннгейме-Рейнау.

Сушка ревертированных углеводов

Упаривание кислых гидролизатов в вакуум-выпарном аппарате не дает возможности полностью отделить хлороводород от углеводов потому, что к концу выпарки резко увеличивается вязкость раствора, приводящая к остановке циркуляции. На этом основании Бергиус для окончательной сушки применил другой аппарат, основанный на принципе сушки распылением в струе горячего воздуха. Схема этого аппарата изображена на рис. 40а. Упаренный сироп с концентрацией углеводов 55—60% подаётся

по трубе к форсунке, где он распыляется и вдувается струей сжатого воздуха в поглотительную камеру (17) (рис. 40а), где этот раствор поглощает из воздуха унесенные из циклона (20) частички сухих углеводов. Благодаря этому значительно сокращается потеря сухого сахара с отходящим воздухом. Оседающий на дно камеры (17) гидролизат снова засасывается форсункой и распыляется сжатым воздухом в сушильную камеру (18).

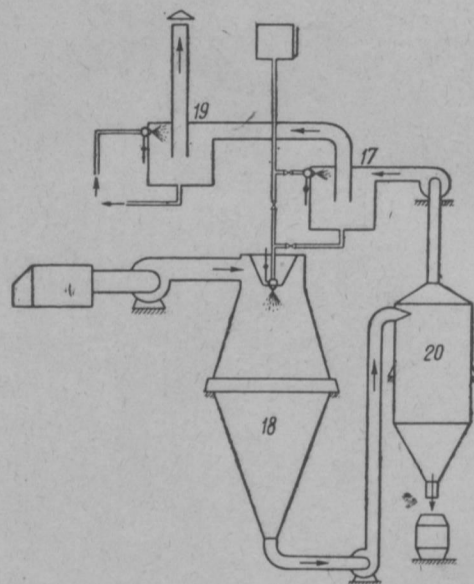


Рис. 40а.

Одновременно в верхнюю часть этой камеры подается при помощи вентилятора воздух, который перед входом в камеру (18) нагревается до $130-145^{\circ}\text{C}$ в системе калориферов. Этот воздух встречает распыленный гидролизат и быстро высушивает его до сухого состояния. Смесь сухого сахара и воздуха с парами воды и кислоты поступает в циклон (20), где происходит разделение воздуха и твердого сахара. Последний высыпается через нижнее отверстие в циклоне, а воздух с парами воды и хлороводородом проходит через верхнюю часть циклона в камеру (17), где он освобождается от сахарной пыли и далее направляется в камеру (19). В этой камере, наполненной войлоком, пульверизируется холодная вода, которая поглощает из воздуха хлороводород, снова возвращаемый в производство. Очищенный воздух выпускается в атмосферу. Описанная выше сушилка, общий вид которой приведен на рис. 41 и 42, высушивает гидролизат до твердого состояния.

Твердый продукт содержит 90% углеводов, 1—2% хлороводорода, 1—2% золы и 6—8% воды.

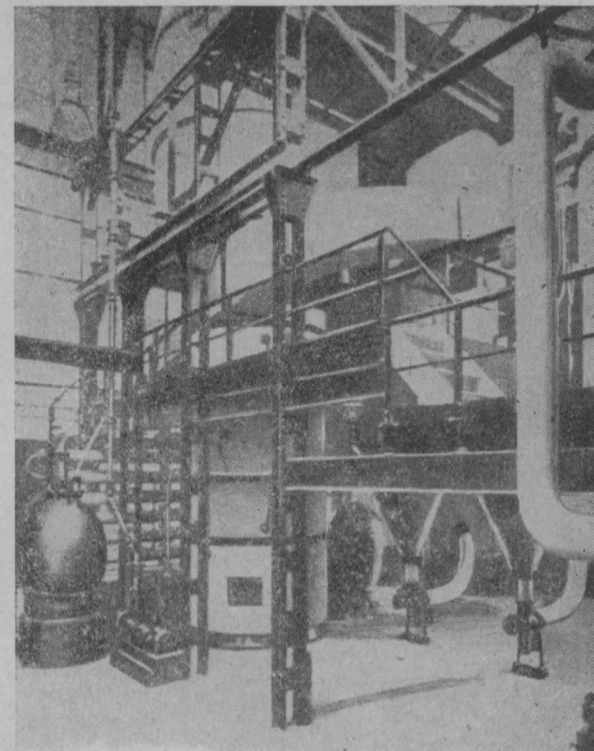


Рис. 41. Общий вид сушилки ревертированного сахара на заводе в Маннгейме-Рейнау.

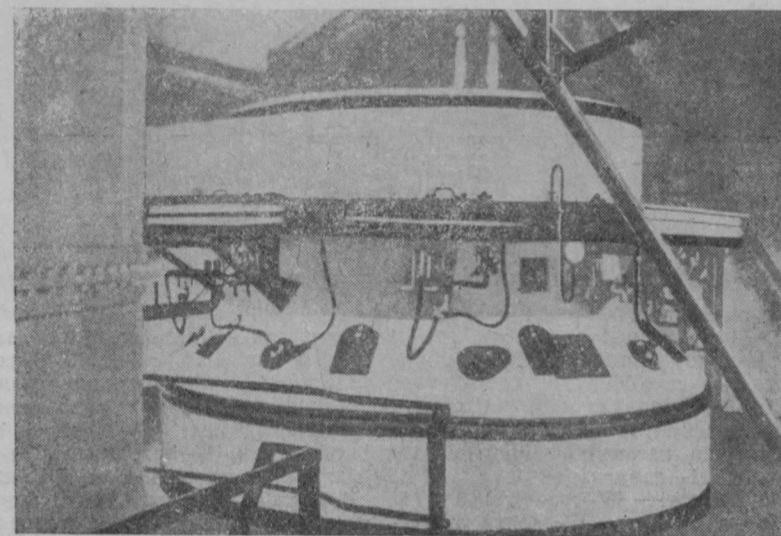


Рис. 42. Верхний контрольный пульт на сушилке для ревертированного сахара.

Регенерация соляной кислоты

Как уже указывалось выше, применяемая для осахаривания древесины концентрированная соляная кислота в процессе производства постепенно отделяется от растворенных углеводов и направляется в регенерационную установку, где она снова превращается в концентрированную соляную кислоту. Наибольшее

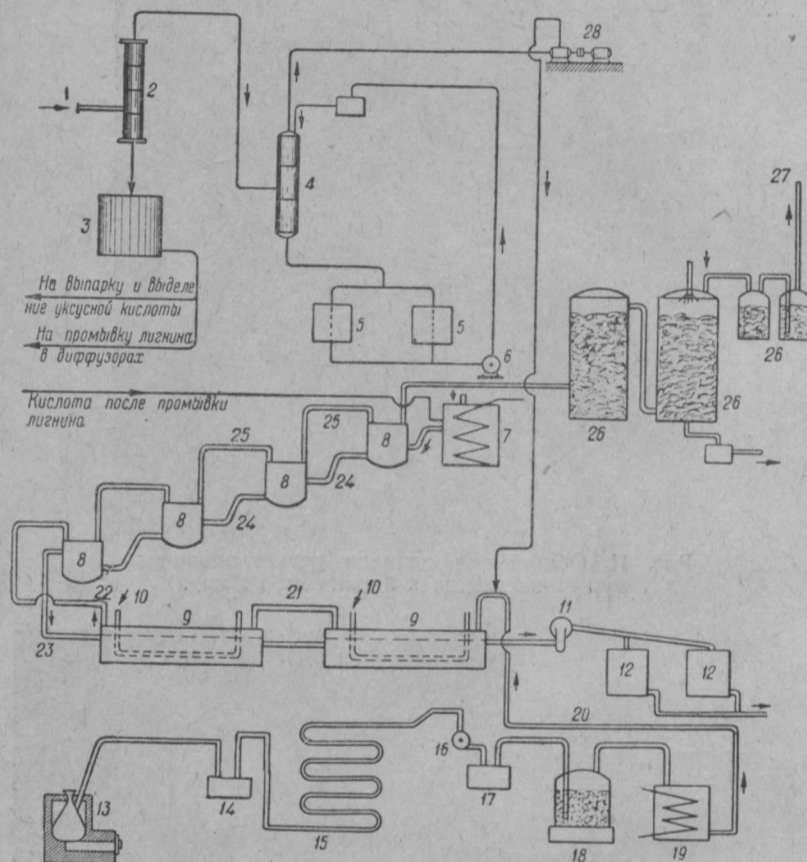


Рис. 43. Схема регенерационной установки для соляной кислоты.

В этой схеме, составленной по различным источникам (Бергиус Хегглунд и др.): 1—поток паров воды и хлороводорода из вакуум-выпарного аппарата, 2—холодильник паров, 3—сборник для конденсированной соляной кислоты, 4—скруббер для сушки хлороводорода, 5—сборники для соляной кислоты, 6—насос для соляной кислоты, 7—холодильник для разбавленной соляной кислоты, поступающей в регенерационный цех, 8—8 батареи целлюлозных для насыщения кислоты хлороводородом, 9—поверхностные поглотители, 11—переливной фонарь, 12—сборники сверхконцентрированной соляной кислоты, 13—сульфатная печь, 14—пылеотделитель, 15—холодильник, 16—вентилятор, 17—ловушка, 18—коксовый фильтр, 19—холодильник, 26—установка для улавливания остатков хлороводорода из воздуха, 28—вакуум-насос для хлороводорода.

количество соляной кислоты, принимающей участие в гидролизе, возвращается из вакуум-выпарного аппарата (15) (рис. 40а). Из этого аппарата удаляются пары воды и хлороводород, которые затем направляются в конденсационную установку. Кроме того на регенерацию поступает промывная жидкость из лигнина, представляющая собою несколько разбавленную водой соляную кислоту (37% HCl), а также промывные воды из различных абсорбционных установок гидролизного завода. Все эти потоки соляной кислоты поступают в регенерационную установку, схематическое изображение которой приведено на рис. 43.

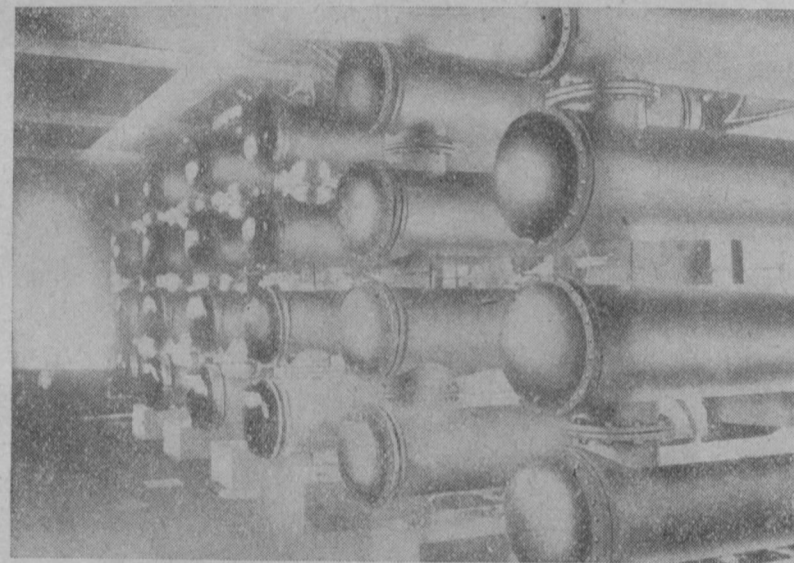


Рис. 44. Холодильник для хлороводородного газа.

По этой схеме процесс осуществляется следующим образом. Смесь паров воды и хлороводорода поступает из вакуум-выпарного аппарата в холодильник (2) (см. там же, и рис. 44), где вода конденсируется и, растворяя HCl , образует 28—30%-ную соляную кислоту, собирающуюся в промежуточном сборнике (3). Для конденсации паров вначале были применены керамические змеевики, сильно охлаждаемые. Позднее они были заменены железным конденсатором, покрытым кислотоупорным слоем (рис. 44).

Значительная часть хлороводорода при этой операции не поглощается водой, оставаясь в газообразном состоянии. Этот газ проходит по трубопроводу в скруббер (4), где производится высушивание его при помощи концентрированной серной кислоты. Последняя собирается в промежуточных сборниках (5—5), откуда она перекачивается насосом в скруббер (4). Таким обра-

зом серная кислота в этой системе циркулирует до тех пор, пока она будет способна сушить хлороводородный газ. Высушенный газ поступает в вакуум-насос (28), поддерживающий соответствующее разряжение во всей системе. Общий вид этого насоса приведен на рис. 45.

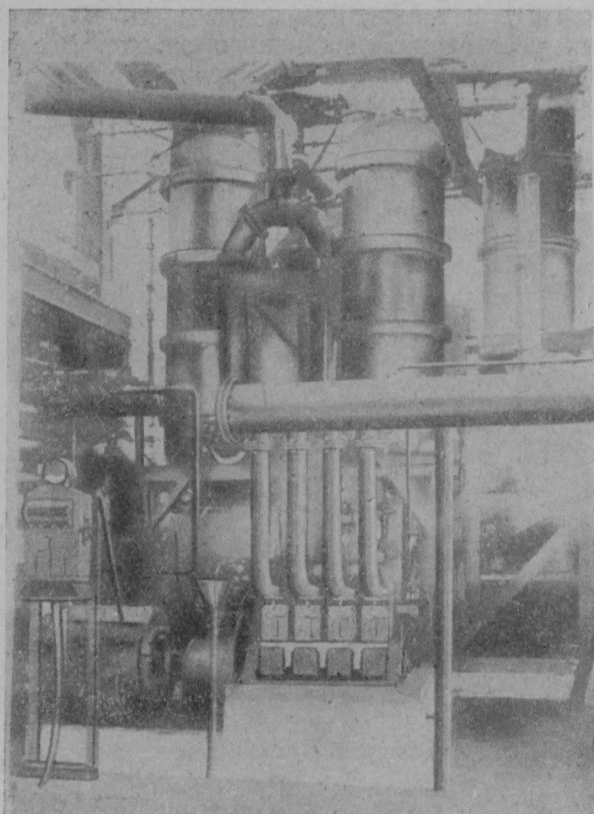


Рис. 45. Вакуум-насос и абсорберы для хлористоводородного газа.

На этом же рисунке на втором плане можно видеть абсорбционные керамиковые башни для соляной кислоты.

Выходящий из вакуум-насоса сухой хлористый водород направляется в поглотительную установку, состоящую из двух поверхностных поглотителей (9—9), охлаждаемых соляным рассолом, проходящим по трубам (10—10) (фридрихсфельдский холодильник). В поглотителях насыщаемая кислота перемещается противотоком по отношению к движущемуся хлороводороду. По трубе (21) хлороводород переходит из одного поглотителя в другой и затем далее по трубе (22) направляется в систему

последовательно соединенных сосудов Целляриуса (8—8), где он в главной своей массе поглощается разбавленной кислотой. Последняя собирается из разных мест производственного процесса и из сосуда (7), в котором она охлаждается, поступает самотеком в сосуды Целляриуса, протекая по системе труб (24—24). Из целляриусов насыщаемый раствор кислоты проходит по трубе (23) в поверхностные поглотители и сливается через фонарь

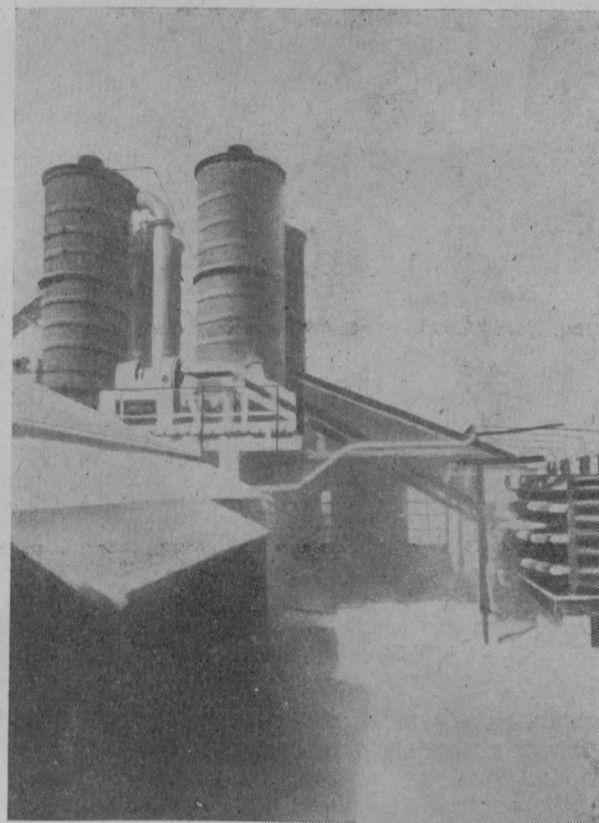


Рис. 46. Поглотительные башни для хлороводорода.

(11) в приемные баки (12—12) в виде готовой для гидролиза сверхконцентрированной соляной кислоты. Воздух, засасываемый вакуум-насосом через неплотности в аппаратуре, вместе с небольшой примесью непоглощенного хлороводорода проходит очистительную установку (26—26), состоящую из батареи поглотительных башен, наполненных коксом и торфом, а также орошаемых водой. В этой установке (рис. 46) воздух освобождается от остатков хлороводорода и выпускается в атмосферу. В про-

цессе производства сахара и при регенерации хлороводорода часть его теряется безвозвратно. Для сохранения баланса хлороводорода в цикле необходимо постоянно восполнять потерю его путем введения количеств, эквивалентных потерянным. Введение новых порций хлороводорода производится при помощи специальной установки, состоящей из сульфатной печи — рис. 47, где поваренная соль обрабатывается концентрированной серной кислотой, и системы аппаратов, служащих для очистки газа от

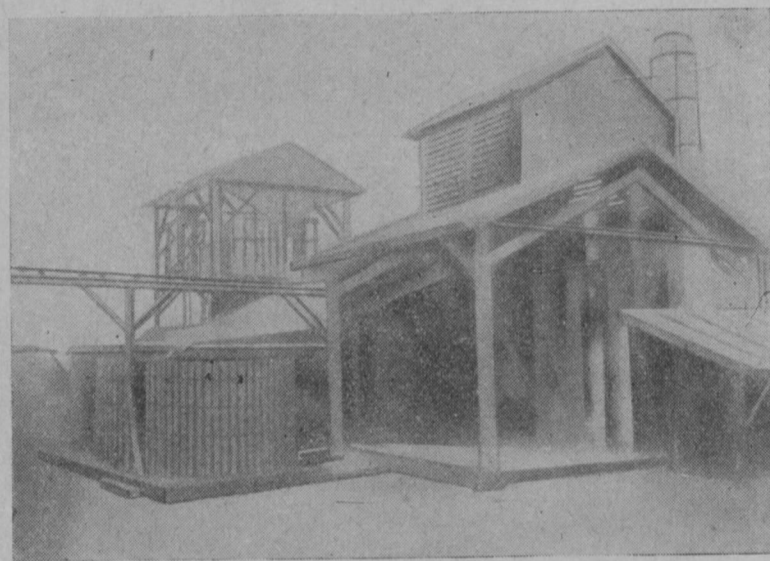


Рис. 47. Установка для получения газообразного хлороводорода на заводе в Маннгейме-Рейнау.

унесенной пыли сульфата и охлаждения хлороводорода перед поступлением его в поверхностные поглотители. В процессе очистки газ вначале проходит пылеотделитель (14), затем холодильник (15), засасывается вентилятором (16) и нагнетается им в коксовый фильтр (18) и далее в последний холодильник (19).

Приведенная выше схема регенерационной установки не предусматривает судьбу воды, которая непрерывно вводится в производственный цикл в виде промывных лигниновых вод, и воды из разных поглотительных устройств. Эта вода непрерывно накапливается и затрудняет основное производство. Для непрерывного выведения этой воды из системы без потери хлороводорода на заводах Бергиуса установлен остроумный аппарат, основанный на старом патенте Сольвея.

На рисунке 48 изображено это устройство, называемое «хлоркальциевой печью». Центральную часть описываемого аппарата составляют U-образная трубка (А), наполненная концентрирован-

ным водным раствором хлористого кальция. Между обеими ветвями имеется второе соединение (Б), служащее для перелива жидкости из правого колена в левый. Если в правую ветвь ввести водный раствор хлороводорода и поднять температуру, то в этой части аппарата быстро начинает выделяться хлороводород, уходящий по трубе (В) в холодильник (Г) и далее в установку для насыщения соляной кислоты (Е). Насыщенная кислота проходит поверхностный поглотитель (Д) и вытекает в сборники по трубе (Ж). Свежий раствор разбавленной кислоты при этом

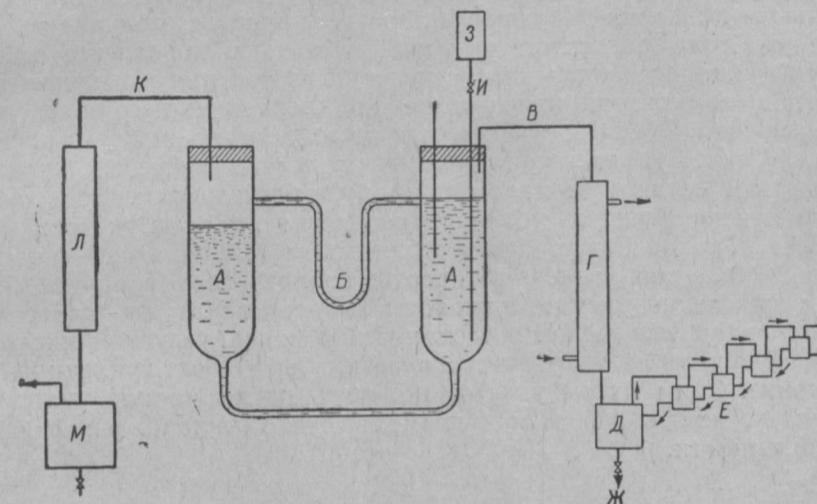


Рис. 48. Аппарат для отделения хлороводорода от воды и уксусной кислоты.

непрерывно подается из напорного бака (3) по трубе (И) в правое колено аппарата. Если теперь левое колено аппарата наполнить водным раствором хлористого кальция, не содержащим кислоты, и сильно нагреть его, то испаряющаяся вода будет подниматься вверх и, выходя по трубе (К) в конденсатор (Л), будет собираться в виде конденсата в приемнике (М). В этих условиях в левом колене раствор хлористого кальция будет концентрироваться, причем удельный вес этого раствора будет больше, чем раствора хлористого кальция в правом колене. Поэтому уровень жидкости в левом колене будет ниже, чем в правом. По мере испарения воды в левом колене в него непрерывно будет притекать по трубке (Б) разбавленный водный раствор хлористого кальция, а упаренный раствор будет возвращаться по нижней ветви и снова разбавляться свежей порцией кислоты из сосуда (3).

Такой аппарат может работать непрерывно, разделяя воду и соляную кислоту при помощи хлористого кальция.

При гидролизе древесины сверхконцентрированной соляной кислотой от нее отщепляется, в зависимости от породы, от 1,0 до 5,0% уксусной кислоты, которая переходит в гидролизат. В вакуум-выпарном аппарате вместе с водой и хлороводородом отгоняется и уксусная кислота. Последняя таким образом попадает в регенерационный цех. При многократном обращении соляной кислоты по заводу она обогащается уксусной кислотой, которая понижает ее гидролизующую способность. На этом основании уксусная кислота должна выводиться из системы. Отделение уксусной кислоты производится также при помощи хлоркальциевой печи. Операция эта осуществляется следующим образом. Когда насыщение уксусной кислоты в конденсате от вакуум-выпарного аппарата достигнет 10%, часть его выключается из общего круга и направляется в хлоркальциевую печь для разделения. Смесь поступает, как было описано выше, в правое колено, где удаляется хлористый водород. Уксусная кислота при этом остается с водой и хлористым кальцием. Во втором колене испаряющаяся вода уходит вместе с парами уксусной кислоты и конденсируется в холодильнике (Л). В этих условиях водный раствор уксусной кислоты собирается в сборнике (М). Для выделения уксусной кислоты из дистиллата его нейтрализуют содой или мелом для получения солей уксусной кислоты или отгоняют ее из раствора в специальной ректификационной колонне. Этим путем удастся получать почти чистую уксусную кислоту, являющуюся побочным продуктом гидролизной промышленности.

Инверсия и очистка сахара Бергиуса

При гидролизе полисахаридов древесины концентрированной соляной кислотой в растворе образуется сложная смесь, состоящая из глюкозы, ксилозы, маннозы, галактозы и других моносахаридов, содержащихся в виде моно- и димеров. В процессе концентрирования гидролизатов, особенно при высушивании на распылительной сушилке, в присутствии хлороводорода эти моносахариды постепенно ревертируются, образуя в среднем тетрамеры, т. е. редуцирующая способность такого сахара составляет около 25% от редуцирующей способности моносахаридов. Общий выход этих углеводов составляет 60—66% от веса исходной абсолютно сухой древесины. В высушенном сахаре, как указывалось выше, содержится еще около 1—2% хлороводорода. Для превращения ревертированных углеводов в моносахариды полученный сырой сахар растворяется в воде в таком количестве, чтобы получилась примерно 30%-ная концентрация его. При этом в растворе образуется 0,5%-ная концентрация соляной кислоты за счет содержащейся в сыром сахаре. Инверсия этого раствора производится в автоклаве в течение 30 минут при 125—135°C. Для осуществления этих операций применяются растворитель

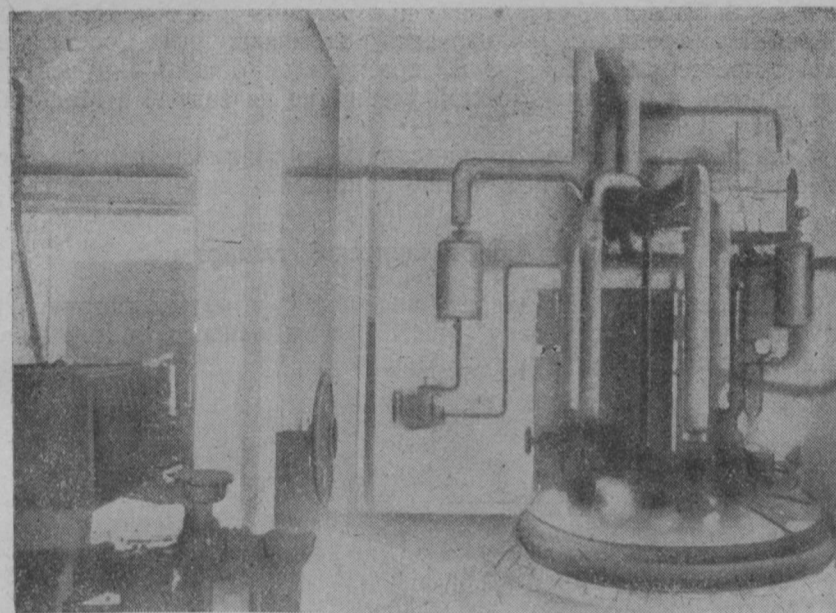


Рис. 49. Автоклав для инверсии ревертированного сахара Бергиуса.

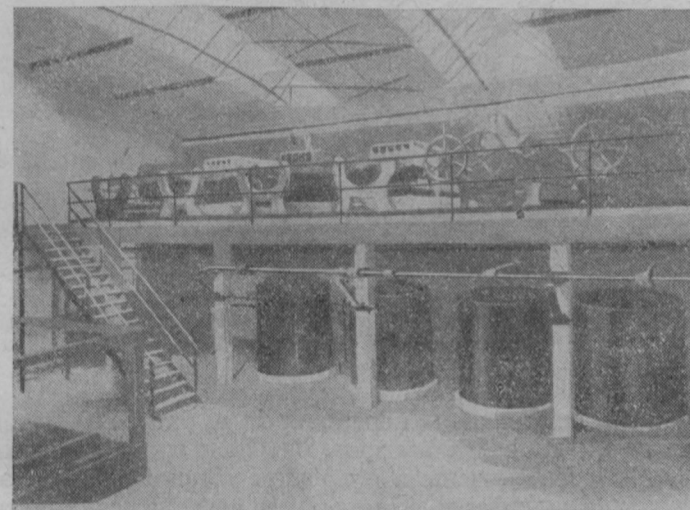


Рис. 50. Общий вид нейтрализационной и фильтрационной установки на заводе в Маннгейме-Рейнау.

и автоклав. Общий вид автоклава для инверсии ревертированных углеводов приведен на рис. 49.

По окончании реверсии горячий гидролизат из автоклава поступает в нейтрализатор (24). В этом аппарате производится ней-

трализация кислого гидролизата при помощи извести. Нейтрализованный гидролизат фильтруется от взвешенных частиц на фильтр-прессе (26). На рис. 50 представлен общий вид нейтрализационной и фильтрационной установки на заводе в Маннгейме-Рейнау.

Фильтрованный и нейтрализованный гидролизат направляется далее на установку по получению кристаллической глюкозы.

Получение кристаллической глюкозы

Фильтрованный гидролизат поступает в четырехкорпусную вакуум-выпарную установку (рис. 51) с выносными подогревателями, где упаривается до густоты сиропа.

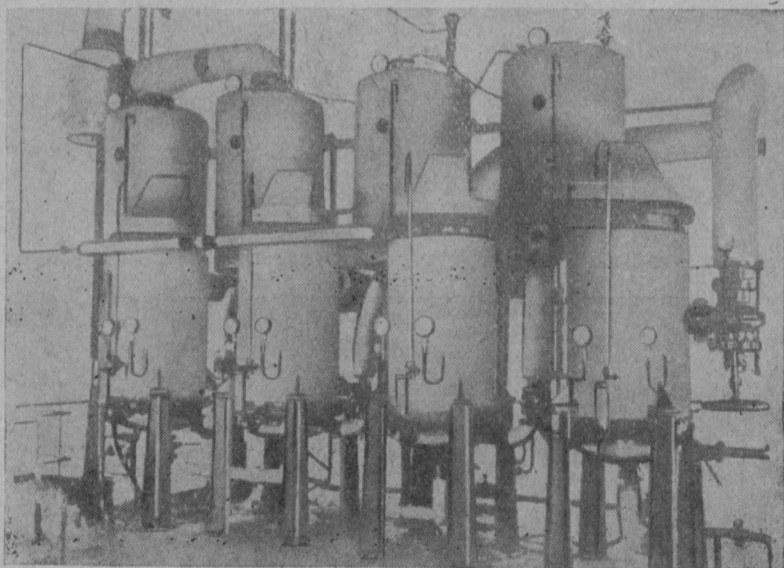


Рис. 51. Батарея вакуум-выпарных аппаратов для упарки сахарных растворов.

Упаренный гидролизат переводится в батарею деревянных горизонтальных кристаллизаторов, снабженных мешалками. Кристаллизаторы расположены в открытой установке в два этажа—рис. 52. В кристаллизаторах медленно выделяется кристаллическая глюкоза, в то время как все остальные углеводы и прочие примеси остаются в маточном растворе. После кристаллизации сироп направляют в фильтр-пресс или в центрофугу, где кристаллы глюкозы отделяются от маточного раствора. По Бергиусу из 100 кг древесины получается 66 кг углеводов, которые после кристаллизации образуют 20 кг кристаллической глюкозы, и 46 кг углеводов остается в маточном растворе.

Сырая кристаллическая глюкоза поступает непосредственно в барабанную сушилку или предварительно перекристаллизуется и также идет на сушилку. Сухой сахар загружается в бочки и в таком виде поступает в продажу.

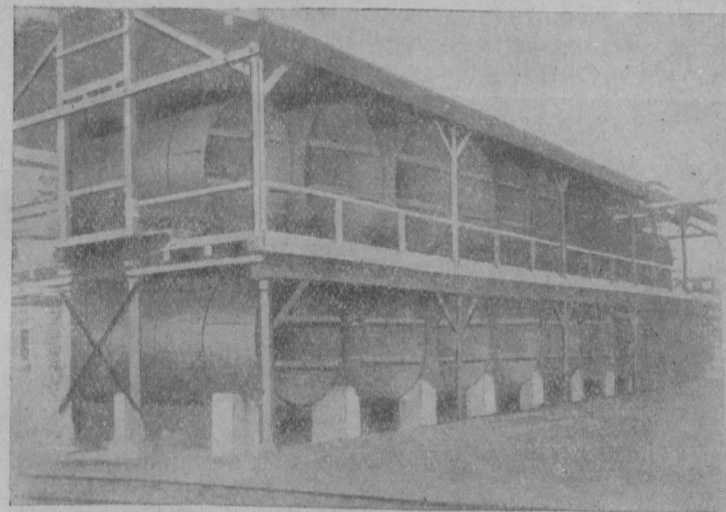


Рис. 52. Горизонтальные кристаллизаторы для глюкозы.

Производство спирта

Маточный раствор, содержащий маннозу, галактозу и пентозы, носит название «древесной мелассы». Этот раствор несколько разбавляется водой и поступает в бродильное отделение завода—рис. 53. Последнее оборудовано железными, герметически закрытыми, чанами, снабженными ловушками для спирта из отходящей углекислоты.

При брожении из 100 кг сбраживаемых редуцирующих веществ образуется около 50 л 100%-ного винного спирта. Бражка с высоким содержанием спирта поступает на брагоперегонную колонну, где спирт отгоняется и укрепляется. При брожении остаются неиспользованные пентозы, которые затем переходят в барду в концентрации около 4%. Для использования этих сахаров применяется возвращение барды обратно в производство для растворения ревертированного сахара перед инверсией. После многократной циркуляции барды в ней накапливается значительное количество несбраживаемых сахаров: пентоз и галактозы. По достижении значительной концентрации этих сахаров в отходящей жидкости она упаривается и затем окончательно высушивается в распылительной установке. При этом получается устойчивый продукт, который может быть использован как кормовое средство, а также и для других целей.

Если принять выход редуцирующих сахаров из 100 кг абсолютно сухой древесины в 65 кг и выход кристаллической глюкозы в 20 кг, то на брожение поступит около 45 кг редуцирующих сахаров, содержащих около 10 кг несбраживаемых моносахаридов. В этих условиях брожению будет подвергаться около 35 кг сахаров. Если принять выход спирта от теории в 90%, то из 35 кг сахаров получится около 19 литров 100%-ного винного



Рис. 53. Общий вид бродильного отделения на заводе в Маннгейме-Рейнау.

спирта. Практически, с учетом производственных потерь, по описанной выше схеме может быть получено из 1 т абсолютно сухой хвойной древесины около 180 л 100%-ного винного спирта и 180—190 кг кристаллической глюкозы. Если вместо производства глюкозы весь сахар направить для спиртового брожения, то в этом случае практический выход спирта увеличится до 300 и более литров из 1 т абсолютно сухой древесины.

Общие замечания

Как уже указывалось выше, в настоящее время по методу Бергиуса работает только завод на 6.000 т сырого сахара в год в Маннгейме-Рейнау и заканчивается другой завод в Регенсбурге. На маннгеймском заводе установлено 10 диффузоров по 20 м³ емкостью, т. е. общая установленная емкость составляет 200 м³. Отсюда 1 м³ установленной емкости диффузоров соответствует годовой производительности в 30 т сырого сахара. В каждый диффузор загружается около 5 т абсолютно сухой древесины, дающей после гидролиза около 3,25 т сырого сахара. По

данным Бергиуса, на тонну сырого сахара расходуется около 100 кг хлороводорода, 6 т пара, 50 м³ воды и 13 kWh электроэнергии. При этом в качестве отходов производства получается 0,48 т лигниновых брикетов и 0,043 т 80%-ной уксусно-кальцевой соли.

Аппаратура на заводе в Маннгейме-Рейнау изготовлена преимущественно из керамики, а также из железа, защищенного кислотостойким слоем керамических плиток, резиной или бакелитовым лаком. Так, например, внутренность железных диффузоров выложена керамикой, шахта сушилки распылением и циклоны для сухого сахара покрыты кислотостойким лаком, баки для соляной кислоты разных концентраций и гидролизатов — бакелитовые. Все трубопроводы и краны диффузионной батареи изготовлены из керамики.

ЛИТЕРАТУРА ЗА ПЕРИОД с 1935 г. по 1940 г.

1935 г.

1. H. Grossmann. Bull. de L'Inst. du Pin. № 11.
2. F. Bergius. Zellstoffaser, т. 32, с. 50.

1936 г.

3. В. И. Шарков. Гидролиз древесины. ГЛТИ, Ленинград, 1936 г.

1937 г.

4. H. Luers. Holz als Roh u. Werkstoff, № 1/2.
5. F. Bergius. Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. № 3, т. 29, с. 247.
6. E. Farber. Pulp a. Pap. of Canada, № 11 с. 753.
7. E. Iahn. Canad. Chemistry a. Metallurgy, № 7, с. 248.

1938 г.

8. F. Bergius. Bull. de L'Inst. du Pin, № 38, с. 31.
9. F. Bergius. Die Umschau Wiss. Techn., № 42, с. 255.
10. STZ, № 51, с. 777.

1939 г.

11. L. Faucouneau. Bull. de L'Inst. du Pin., № 50, с. 1.
12. B. Waeser. The Industrial Chemist, т. 15, № 168, с. 14.
13. F. Bergius. Atti X. Congr. int. Chim, с. 116, март.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ ВИННОГО СПИРТА ПО МЕТОДУ ДЖОРДАНИ—ЛЕОНЕ

Краткая история вопроса

В 1937—1938 гг. в Химическом институте Государственного исследовательского совета в Риме, под руководством итальянских химиков Джордани и Леоне, был разработан новый технологический процесс получения винного спирта из древесины методом

гидролиза. В октябре 1938 г. была построена и пущена полузаводская установка, проработавшая около полугода. На этой установке за 8-часовой рабочий день перерабатывалось около 100 кг сухой измельченной древесины. Эксплуатация этой установки дала положительный результат, вследствие чего было приступлено к строительству большого гидролизного завода в Больцано (Италия), с суточной производительностью 180 гектолитров спирта в день.

В статье Джордани, опубликованной в мае 1939 г., сообщалось, что этот завод намечено было пустить в сентябре 1939 г.

Схема технологического процесса

(см. стр. 69)

Первая фаза гидролиза

При гидролизе по методу Джордани—Леоне могут быть использованы обычные влажные опилки, загружаемые в автоклав (2). Последний не отличается от аналогичных автоклавов, применяемых для гидролиза разбавленными кислотами. В этот же автоклав из бака (20) подается разбавленная серная кислота. Смесь нагревается в автоклаве острым паром до 150°C и при этой температуре выдерживается в течение 30 минут. При этом гемицеллюлозы древесины гидролизуются, в то время как целлюлоза остается практически неизменной. По окончании гидролиза гемицеллюлоз содержимое автоклава (2) выгружается через нижнюю горловину в пресс (3), где производится отделение нерастворимого остатка от гидролизата. Стекающий из пресса гидролизат направляется в ректификационную колонну (7), где из него выделяется фурфурол. Последний укрепляется в верхней части колонны и в виде товарного фурфуrolа выходит по трубе (21). В колонне (7) производится также выделение фурфуrolа из сдувочных паров автоклава (2), для чего пар из него подводится в нижнюю царгу колонны (7). Освобожденный от фурфуrolа и других летучих примесей гемицеллюлозный гидролизат направляется в смеситель (8).

Вторая фаза гидролиза

Нерастворившийся остаток древесины из пресса (3) с влажностью 35—40% проходит сушилку (4), где содержание влаги в нем уменьшается до 8%. Подсушивание содержащего целлюлозу остатка в присутствии разбавленной серной кислоты способствует превращению целлюлозы в гидроцеллюлозу, которая в дальнейшем легче гидролизуется. Высушенная масса переносится на бегуны (5), где она смешивается с серной кислотой плотностью 60°Bé . Кислота в бегуны подается из сборника (6). Количество абсолютно сухого остатка древесины составляет около 70% от исходной древесины, подвергающейся гидролизу в автоклаве. Этот остаток после смешения его с концентрированной серной

кислотой образует равномерную пасту, в которой содержатся лигнин и раствор целлюлозодекстринов в концентрированной серной кислоте.

Схема технологического процесса

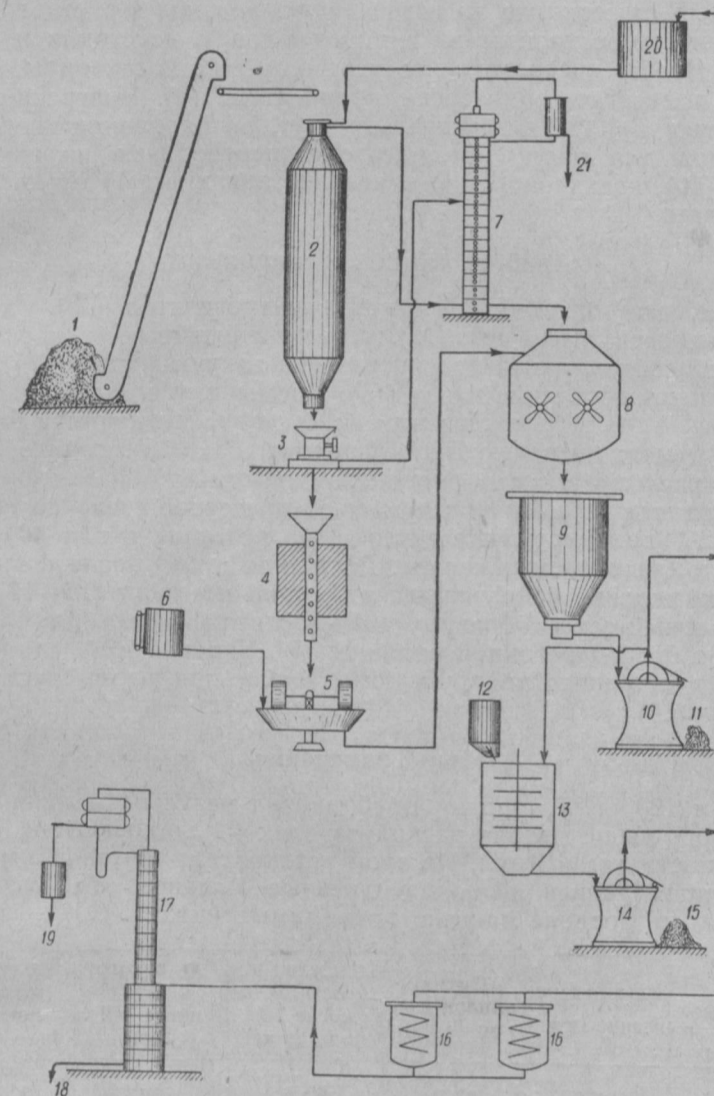


Рис. 54. Схема технологического процесса получения винного спирта из древесины по методу Джордани—Леоне.

1—опилки, 2—автоклав, 3—пресс, 4—сушилка, 5—бегуны, 6—цистерна для серной кислоты, 7—колонна для отгонки фурфуrolа, 8—смеситель, 9—инвертор, 10—вакуум-фильтр, 11—лигнин, 12—известь, 13—нейтрализатор, 14—вакуум-фильтр, 15—гипсовый шлам, 16—бродильные чаны, 17—брагоперегонная колонна, 18—барда, 19—спирт, 20—сборник разбавленной кислоты, 21—фурфурол.

Третья фаза гидролиза

Паста из бегунов (5) передается в смеситель (8), снабженный вращающимися билами. В этот смеситель передается также гидролизат из автоклава (2). Этот гидролизат разбавляет пасту, образуя смесь, состоящую из взвешенного лигнина в растворе, содержащем моносахариды из гемицеллюлоз и декстрина и целлюлозы. Чтобы превратить все углеводы в моносахариды, этот раствор подвергается инверсии в инверторе (9). Инверсия производится при 100°C в течение 30 минут. По окончании инверсии декстринов вся масса из инвертора переводится на вакуум-фильтр (10), где происходит отделение лигнина (11) от кислого гидролизата.

Переработка кислого гидролизата

Кислый гидролизат поступает в нейтрализатор (13), где он обрабатывается известью (12). Нейтрализованный гидролизат, вместе с осадком гипса переносится на вакуум-фильтр (14), где производится отделение гипса (15). Промывные воды из вакуум-фильтров (10 и 14), содержащие свободную серную кислоту и немного сахара, передаются в напорный бак (20), откуда этот раствор расходуется для гидролиза древесины в автоклаве (2). Нейтрализованное и отфильтрованное древесное сусло содержит около 12% редуцирующих сахаров, из которых около 80% составляют сбраживаемые сахара. Древесное сусло после фильтрации и охлаждения направляется в бродильные чаны (16—16), где сбраживаемый сахар образует винный спирт. Бражка затем отгоняется на брагоперегонной колонне (17). Укрепленный спирт поступает в сборники по трубе (19). Барда при этом спускается в канаву (18).

Общие замечания

Летом 1939 г. Джордани опубликовал результаты испытания описанного выше метода на полужаводской установке при Химическом институте в Риме. На этой установке, работавшей непрерывно, проводились пятнадцатидневные балансы, по которым составлялись средние данные, приводимые ниже:

№ 15-дневков	Влаж. в древесине (в кг)	Сухих опилок взято (в кг)	Сухой остаток после 1-й фазы (в кг)	% сухого остатка после 1-й фазы	Получено сахара при 1-й фазе (в кг)
1	16,9	83,0	59,6	72	21,85
2	17,3	82,8	58,6	71	21,05
3	16,5	83,5	60,2	72	22,56
4	16,7	83,4	61,6	74	22,31
5	15,2	84,8	62,0	73	21,35
6	15,4	84,6	62,0	73	21,59
7	15,5	84,4	60,6	72	20,93

№ 15-дневков	Получено сахара при 2-й и 3-й фазе гидролиза (в кг)	Всего получено сахара (в кг)	% сахара от исходной древесины	% фурфурола от исходной древесины
1	33,89	57,74	67,15	2,1
2	34,18	55,23	60,70	2,3
3	33,34	55,90	66,94	2,3
4	32,95	55,26	66,25	2,3
5	35,87	57,22	67,47	2,8
6	40,11	61,70	72,93	1,7
7	30,52	51,45	60,95	1,4

Сбраживая полученные гидролизаты, Джордани и Леоне получили из 100 кг абсолютно сухой исходной древесины около 30 л спирта, 2 кг фурфурола и 30 кг лигнина. При этом на тонну гидролизуемой древесины при промышленном производстве будет расходоваться 24 м³ воды и 1,35 т пара. Отсюда расход пара на литр спирта составит 45 кг. По данным Джордани, на 1 л спирта по методу Шоллера расходуется пара около 104 кг и по методу Бергиуса 44 кг. Таким образом по расходу пара метод Джордани—Леоне близок к методу Бергиуса. Необходимо однако отметить, что, несмотря на низкий расход пара и относительно высокий выход спирта из древесины, новый метод имеет большой недостаток, заключающийся в значительном расходе кислоты на литр спирта. Это обстоятельство привело к тому, что при гидролизном заводе в Больцано строится собственный сернокислотный завод. Изобретатели метода предполагают удешевить производство спирта за счет использования отбросного гипса для приготовления алебаstra путем обжига его в печи с примесью глины. Итальянская установка производительностью 5.000.000 л спирта в год по методу Джордани—Леоне стоит около 11.000.000 марок. Амортизационный капитал составляет 990.000 марок. Аналогичные установки по методу Бергиуса и Шоллера имеют амортизационный капитал около 2.160.000 марок.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Giordani. La Chimica e L'Industria, № 5, с. 265, май. 1939 г.

V. ПОЛУЧЕНИЕ ВИННОГО СПИРТА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПО МЕТОДУ ХОХА И БОГУНЕКА

Краткая история вопроса

Еще в 1896 г. английский исследователь Гор нашел, что жидкий, безводный фтористый водород растворяет фильтровальную бумагу, превращая ее в кашицеобразную массу. Это явление затем было подробно изучено Руфом (1920 г.), позднее Хельфе-

рихом и Бетгером (1929 г.) и Фреденхагеном и Каденбахом (1933 г.). Эти исследователи показали, что при действии паров и жидкого (безводного) фтористого водорода на целлюлозу и другие полисахариды, входящие в состав древесины, последние быстро деполимеризуются, превращаясь в продукты типа декстринов, легко инвертирующиеся до моносахаридов. Однако производственного значения эти работы не имели. Значительно дальше в этом направлении пошли немецкие исследователи Хох и Богунек, которые разработали соответствующий технологический процесс и проверили его на большой опытной установке в Верхней Баварии при химической фабрике Хейфельд. Финансирование установки производилось технической комиссией по лесному хозяйству и государственной машинной фабрикой Вейгельверга в Нейсе-Нейланд. Опытные работы на этой установке проводились в 1938 г. под руководством проф. Люэrsa.

Схема технологического процесса

(см. стр. 73)

Подготовка древесины

Исследования, проведенные на опытной установке в Верхней Баварии, показали, что для гидролиза по методу Хоха и Богунека может быть использована древесина в виде опилок, щепы или стружек. Перед обработкой кислотой измельченная древесина должна быть высушена до содержания влаги от 2 до 3%. При этой влажности, как показал опыт, концентрация обрабатываемой кислоты практически не изменяется. Повышение содержания влаги более 3% вызывает удлинение времени откачки фтороводорода, дает неравномерные результаты расщепления полисахаридов, затрудняет выделение уксусной кислоты из системы и способствует коррозии аппарата. В соответствии с этим древесина (1) со склада подается в рубильное отделение (2), где измельчается до размеров мелкой щепы. Щепы поступает далее в барабанную сушилку (3), аналогичную применяемой в методе Бергиуса. Высушенная древесина при помощи закрытых шнеков загружается в гидролизеры (4).

Обработка фтористым водородом

Процесс обработки сухой древесины фтористым водородом по методу Хоха и Богунека заключается в следующем. Сухая древесина загружается в гидролизер, в котором затем создается высокий вакуум. Затем в гидролизер вводят необходимое количество паров фтористого водорода при температуре 35—40°C с таким расчетом, чтобы в гидролизере все время оставался небольшой вакуум. Благодаря пониженному давлению облегчалось регулирование температуры в гидролизере по сравнению с ведением процесса при атмосферном давлении. По окончании реакции часть фтороводорода удаляется путем понижения давления, а другая, более прочно связанная часть фтороводорода, удаля-

Схема технологического процесса

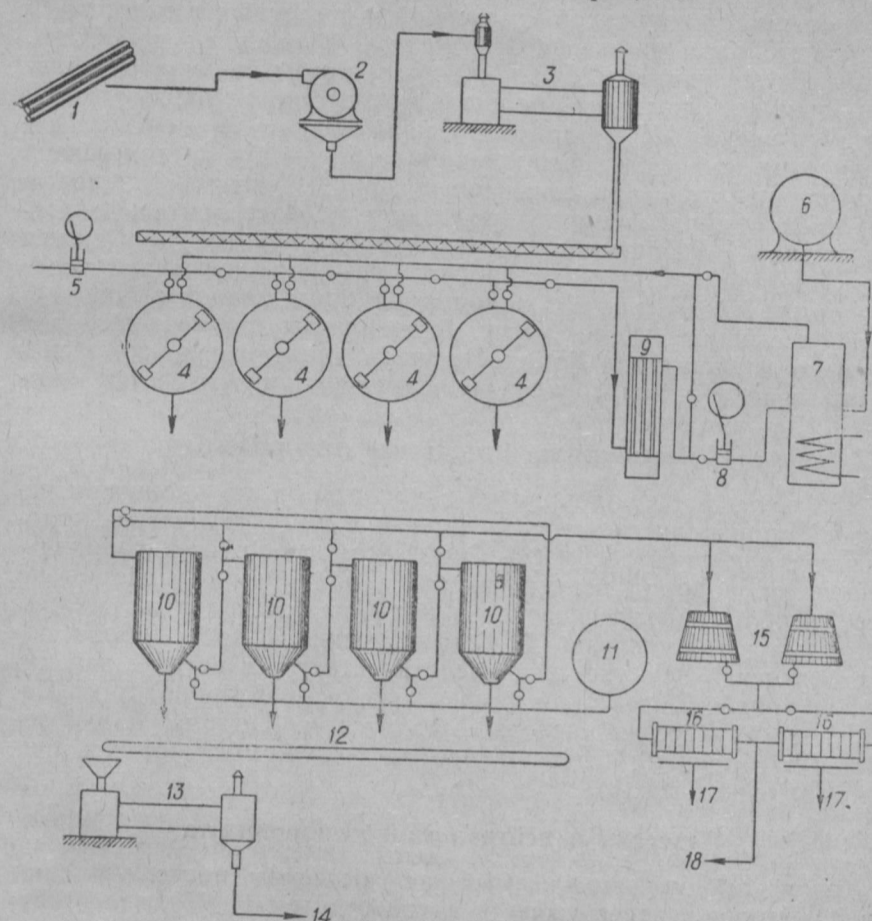


Рис. 55. Схема производства сбраживаемого сахара по методу Хоха и Богунека.

1—склад древесины, 2—рубильная установка, 3—барабанная сушилка, 4—гидролизеры, 5—вакуум-насос, 6—сборник жидкой фтористоводородной кислоты, 7—испаритель, 8—насос, 9—конденсатор для фтороводорода, 10—инверторы, 11—сборник для разбавленной серной кислоты, 12—транспортер для лигнина, 13—сушилка для лигнина, 14—сухой лигнин, 15—нейтрализаторы, 16—фильтр-пресса, 17—гипс, 18—готовый сахарный раствор в биореакторах.

лась при последующем подогреве всей массы до 62°C. Этим способом удается удалить почти всю фтористоводородную кислоту. Остаток последней в обработанной древесине составляет около 1%. Проверка этого режима на опытной установке показала, что применяемая фтористоводородная кислота должна иметь концентрацию 95—100%. Такая кислота реагирует быстро,

однородно и дает наибольший выход декстринов. Оптимальное соотношение между сухой древесиной и введенным в гидролизер фтороводородом составляет 40 кг на 100 кг сухой древесины. Проф. Люэрс указывает, что для того, чтобы найти этот оптимум, пришлось поставить большое количество экспериментов, в которых расход HF на древесину колебался от 28 до 85%. При увеличении количества фтороводорода более 40% выход сахара не увеличивался, а при снижении его до 30% выход ухудшался. Обратная откачка фтороводорода идет удовлетворительно. Одновременно с удаляемым фтороводородом уходит и уксусная кислота, образовавшаяся в процессе реакции. Древесина после обработки и удаления фтороводорода представляет собой черную блестящую сухую массу. Гидролизеры, применяемые для осуществления метода Хоха и Богунека, представляют собой шаровые вращающиеся сосуды (4). Вакуум в них создается насосом (5).

Регенерация фтористого водорода

Удаление фтороводорода из гидролизеров по окончании реакции производится путем соединения их с трубчатым холодильником (9) и насосом (8). Сконденсировавшийся в холодильнике фтороводород перекачивается в приемник (7), где он по мере необходимости испаряется и снова поступает на свежую древесину в гидролизере (4). При испарении фтороводорода содержащаяся в нем уксусная кислота остается в остатке как кипящая при более высокой температуре, чем фтороводород. Периодически уксусная кислота выводится из системы и направляется в сборники. Потеря фтороводорода компенсируется притоком его из бака (6).

Инверсия и нейтрализация гидролизата

Сухой продукт, получаемый из древесины после удаления фтороводорода, перегружается в инверторы (10—10), где декстрины превращаются в моносахариды. Инверсия осуществляется в автоклавах, где производится гидролиз декстринов 2%-ной серной кислотой при 130—135°C в течение 30—45 минут. Содержавшийся в исходной древесине лигнин при этом остается в осадке, а моносахариды переходят в раствор. Разделение раствора и лигнинового остатка производится по Люэрсу на фильтр-прессах или на фильтрах в дне инверторов. В последнем случае (см. рис. 55) после удаления гидролизата лигнин выгружают из гидролизеров на транспортер (12). После подсушивания в барабанной сушилке (13) лигнин выходит с влажностью, достаточной для использования его в качестве топлива. Гидролизат из инверторов направляется в нейтрализаторы (15—15), где он нейтрализуется известью до необходимой для брожения кислотности. Нейтрализованный гидролизат проходит фильтры (16—16) и направляется далее на сбраживание в бродильные чаны (18). Периодически из фильтр-прессов (16) выгружают гипс (17).

Общие замечания

По описанной выше схеме из сухой хвойной древесины получается 63% углеводов, или 55% редуцирующих сахаров. Из буковой древесины в тех же условиях получалось 65% углеводов, или 57% редуцирующих сахаров. Инверторы на опытной установке были изготовлены из железа. Находящиеся внутри инверторов мешалки также были железными. Каждый инвертор был снабжен рубашкой для подогрева водой содержимого гидролизеров. Опыты показали, что коррозия в этом аппарате незначительна. Для создания вакуума в системе применялся обычный железный, поршневый вакуум-насос. В виду того, что железо пассивно к высококонцентрированной фтористоводородной кислоте, все сосуды для ее хранения также были железными. Для трубок змеевиков бралось железо или для лучшей теплопроводности — медь. Для холодильника (9), где конденсируются вместе HF и уксусная кислота, также можно применять железо и медь. Для сгущения паров HF применялся железный компрессор (8) с уплотнением из парафинового масла. В этом месте также устойчивы чугун, монель, алюминиевая бронза. Инверторы были сделаны из железа с внутренней оцинковкой для серной кислоты и с кислотоупорной цементацией для соляной кислоты. Для сбора кислых гидролизатов применялись деревянные кадки с оцинковкой внутри или покрытые кислотоупорным слоем бетонные сосуды. Материалом измерительных приборов являлись: серебро, монель, алюминиевая бронза и благородные стали. Трубы были изготовлены из железа или меди, гидролизатные линии — из резины. Для кранов и вентилей брались: чугун, монель, алюминиевая бронза. Уплотнение во фланцах состояло из асбестовых омедненных колец или «гуттазии», а также из асбестового талькированного или графитированного шнура. Таким образом аппаратное оформление метода Хоха и Богунека не представляет больших трудностей. При организации этого производства необходимо учитывать большую ядовитость фтороводорода и его относительную дороговизну. Для предохранения рабочих помещений от попадания в них фтороводорода весь процесс обработки древесины фтороводородом ведут в аппаратуре, находящейся под вакуумом.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Luers. Holz als Roh u. Werkstoff, № 9. 1938 г.

VI. НОВЫЕ, МАЛОИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДЫ ГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

Гидролиз по методу Дарбовена

Этот способ основан на обработке влажного гидролизуемого материала газообразным хлористым водородом. Отличительной особенностью нового метода является применение некоторых ор-

ганических растворителей, например, бензина и четыреххлористого углерода, для отнятия избыточного тепла, образующегося при поглощении хлороводорода влагой древесины. Благодаря этому температура древесины, насыщаемой хлороводородом, не поднимается настолько сильно, чтобы разрушить образующийся сахар. Расход хлороводорода на насыщение органических растворителей весьма невелик, так как растворимость его в них составляет около 0,2—0,1%.

По методу Дарбовена процесс осуществляется следующим образом. Влажная древесина насыщается хлороводородом в присутствии, например, бензина, причем насыщение идет при подаче газа под давлением и с водяным охлаждением смеси. Благодаря последнему осахаривание полисахаридов ускоряется. По окончании гидролиза растворитель отделяют, а твердую осахаренную массу просушивают и освобождают от соляной кислоты продуванием воздухом. Выделяющаяся при этом соляная кислота поглощается и затем снова используется для следующей операции осахаривания. Органический растворитель также многократно используется для охлаждения реакционной массы. Обращение его производится до тех пор, пока он не обогатится смолами. Для освобождения от них органический растворитель периодически подвергается дистилляции. Сухой продукт осахаривания древесины содержит около 50% углеводов, из которых только часть обладает нормальной редуцирующей способностью. Большая же часть этих углеводов получается в виде декстринов.

Последние легко растворимы в воде и в таком виде быстро инвертируются разбавленными минеральными кислотами при повышенных температурах. После инверсии получают гидролизаты, пригодные для брожения и производства дрожжей. Преимуществами метода Дарбовена, по мнению проф. Люэrsa, является простота процесса и аппаратуры, а также удобство транспортировки сухого осахаренного продукта к месту потребления. Метод Дарбовена намечено проверить на опытных установках при пфальцском спиртовом заводе и при заводе прессованных дрожжей в Людвигсгафене. О результатах работы этих установок в специальной литературе сведений не имеется.

Гидролиз по методу Миттербиллера

Способ представляет собой вариант патентов шведского исследователя Экстрема, взятых еще в 1906 г. В основе этого способа лежит осахаривание полисахаридов древесины концентрированной серной кислотой, причем обработка полисахаридов производится до момента перехода их в амилоид. Раствор кислоты затем отделяется от лигнина и разбавляется водой, причем амилоид выпадает в виде нерастворимого в кислоте осадка.

При осуществлении этого метода древесина в виде опилок с нормальной влажностью обрабатывается 1,5 часа при 15—20°C семикратным количеством серной кислоты удельного веса 1,53,

что составляет 62,5 весового процента. В этих условиях полисахариды древесины почти полностью переходят в раствор. Нерастворившийся лигнин отделяется фильтрацией. Отфильтрованный раствор разбавляется равным количеством воды, причем амилоид выпадает из раствора в виде белого творожистого осадка, названного «целлокамнем». Этот осадок, тщательно отмытый и высушенный, составляет около 50% от исходной древесины. Целлокамень плохо инвертируется и поэтому мало пригоден для производства спирта и кормовых дрожжей. Употребляется он главным образом как углеводный корм для скота. Но в этом направлении еще необходимо проведение соответствующих экспериментов. Потребляемая при этом способе и в больших количествах концентрированная серная кислота регенерируется упариванием по способу Лурги. Проф. Люэрс, описывая этот метод, высказывает, однако, сомнение в возможности многократного оборачивания кислоты вследствие быстрого накопления в растворе органических примесей, которые будут расходоваться на свое окисление большие количества кислоты.

Эбнер сообщает, что по этому методу в 1937 г. велись опыты на полужаводской установке в Баннербрунне (Бавария, Германия), перерабатывающей в сутки около 5 т воздушно-сухой древесины. На этой установке опилки вначале смешивались с сильно охлажденной серной кислотой, выдерживались в ней определенное время и затем смесь направлялась в центробежный насос, превращавший все в однородную массу. Такая смесь затем разбавлялась водой и выпавший осадок амилоида и лигнина отделялся на центрифуге. После промывки водой получался хороший углеводный корм для скота. Дальнейшая судьба этой установки неизвестна.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Luers. Holz als Roh u. Werkstoff, № 1/2. 1937 г.
2. I. W. Darboven. DRP. 569549 и 611271.
3. H. Luers. Holz als Roh u. Werkstoff, № 1/2. 1937 г.
4. A. Ebner. Pulp a. Pap. of Canada, № 8, с. 378, 1937 г.

VII. ПРОИЗВОДСТВО КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ ИЗ ДРЕВЕСНОГО САХАРА

Краткая история вопроса

Регулярного производства кормовых дрожжей из древесного сахара в настоящее время, в промышленном масштабе, за границей, повидимому, не существует.

Несмотря на это, в Германии на протяжении последних пяти лет ведутся большие опытные работы по выращиванию кормовых дрожжей «торула утилис» на древесных гидролизатах Шоллера и Бергиуса. Первая установка по получению кормовых дрожжей была смонтирована в 1933 г. на заводе Шоллера в Торнеше. На этой установке, оборудованной чанами по 50 м³ и имеющей мощность около 700 т сухих дрожжей в год, в пе-

риод 1933—1934 гг. по заданию германского министерства питания производилась заготовка кормовых дрожжей. В 1937 г. была пущена вторая установка при заводе Шоллера в Дессау. Общая емкость чанов этой установки составляет 16.000 л.

В 1935 г. под руководством Финка была построена полужаводская установка, на которой ставились опыты по выращиванию кормовых дрожжей на древесной мелассе Бергиуса. Емкость товарных чанов этой установки составляла 7.000 л. Весной 1936 г. эта установка была перенесена на завод прессованных дрожжей в Северной Баварии, где на протяжении ряда лет велись систематические исследования. Сырьем на этой установке также была меласса Бергиуса.

Схема технологического процесса

(см. стр. 79)

Общая характеристика дрожжевой культуры

Для получения кормовых дрожжей на опытных установках в Германии применяется почти исключительно торула (*torula utilis*), усваивающая главным образом сбраживаемый сахар. Несбраживаемый сахар (пентозы) при этом усваивается только частично. Исследования Финка в 1935 г. показали, что эта культура дрожжей хорошо растет и размножается на древесных гидролизатах в присутствии минерального азота. Вводимый в сусло минеральный азот усваивается в среднем на 95%, поэтому прибавление его должно производиться по расчету без избытка его в растворе. Редуцирующие вещества шоллеровских гидролизатов *torula utilis* использует на 80—87%.

За последние два года в специальной иностранной печати стали появляться сообщения о лабораторных попытках биохимического использования пентоз путем сбраживания их на винный спирт, а также использования их для выращивания кормовых дрожжей *monilia candida*. В этом случае оказалось возможным использовать в качестве источника пентоз барду после сбраживания гексоз на винный спирт.

Подготовка гидролизата для размножения дрожжей

По Шоллеру (1939 г.) кислый гидролизат (1), выходящий из испарителей, поступает в осветлительные баки (2—2)¹, где он нейтрализуется известью, подаваемой из мерников (3—3). Затем, для отделения от выделившегося гипса, раствор пропускается через фильтр-пресс (5) и собирается в сборнике (7). Питательные соли, содержащиеся в необходимом количестве калий, магний, аммиак и фосфорную кислоту, прибавляются в гидролизат перед или после нейтрализации в чан (7). Нейтрализованное сусло должно иметь $R_n = 5-6$. Перед поступлением в товарные чаны (10—10) древесное сусло проходит холодильник (8), где оно охлаждается до 25—28°C.

¹ Перемешивание жидкости во время нейтрализации производится по видимому сжатым воздухом.

Схема технологического процесса

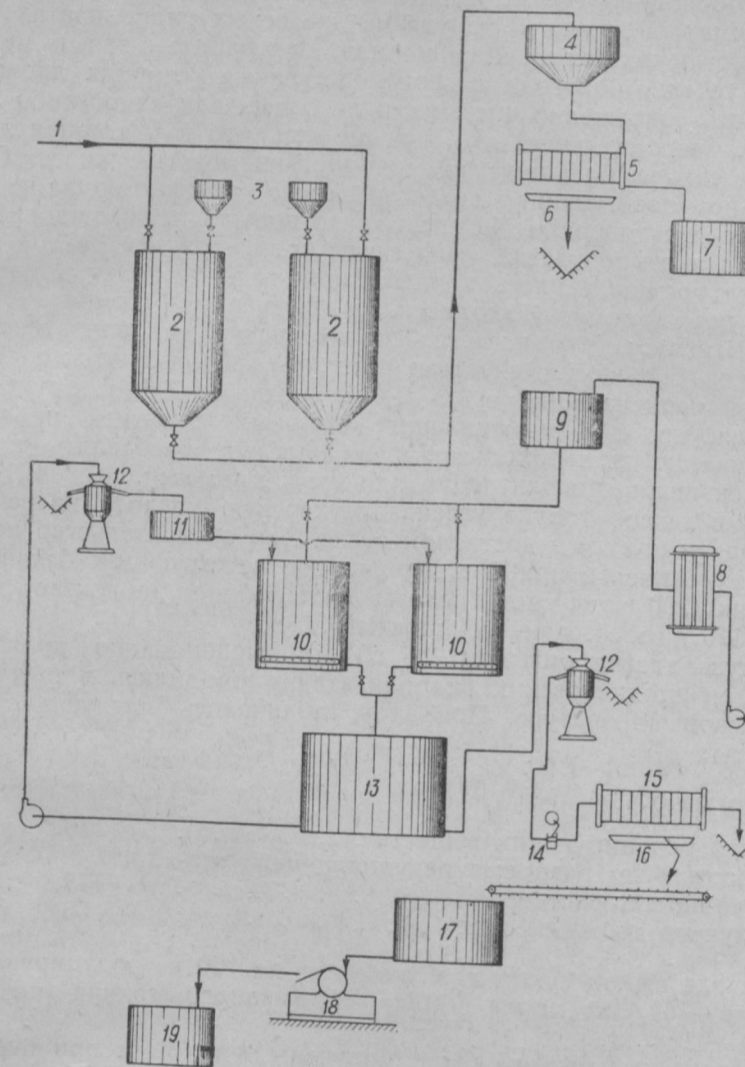


Рис. 56. Схема технологического процесса получения кормовых дрожжей по Шоллеру.

1—кислый гидролизат из испарителей, 2—2' осветлительные чаны, 3—нейтрализующие вещества, 4—напорный чан, 5—фильтр-пресс, 6—шлам, 7—бак для задачи питательных солей, 8—холодильник сусла, 9—напорный чан, 10—товарные чаны, 11—сборник дрожжевой суспензии, 12—дрожжевой сепаратор, 13—сборник бражки, 14—насос, 15—фильтр-пресс для дрожжей, 16—прессованные дрожжи, 17—автолизатор, 18—барабанная сушилка для дрожжевой автолизованной массы, 19—сборник для сухих дрожжей.

Выращивание дрожжевой массы

По сообщению Финка, отличительной особенностью производства кормовых дрожжей торула на древесных гидролизатах является почти полная их стерильность. При работе с этими дрожжами в течение полугода в производственных условиях дрожжи оставались совершенно чистыми и не содержали какой-либо инфекции. Финк объясняет это явление тем, что в растворах древесного сахара большинство микроорганизмов не живет. При длительном пребывании в древесном сусле дрожжи торула не теряют своей активности. Интересно, что при отсутствии ядовитых примесей в гидролизатах наилучшей концентрацией сахара для развития торулы явилась концентрация в 5—6%. Эту концентрацию, повидимому, приходится создавать при сбраживании мелассы Бергиуса. Что касается шоллеровских гидролизатов, то они, имея большое количество примесей, используются с естественной концентрацией в 3,0—4,0%. Однако в 1938 г. Крумбейн указывал, что для выращивания кормовых дрожжей на этих гидролизатах их необходимо предварительно разбавлять водой для уменьшения концентрации ядовитых примесей.

Кроме гексоз торула усваивает уксусную кислоту из ее солей, содержащихся в древесном сусле. Это обстоятельство необходимо учитывать при составлении соответствующих балансов. По Финку 100 г уксусной кислоты дают прирост дрожжевой массы на 176 г (прессованных дрожжей).

Полузаводские опыты (1936 г.) по выращиванию дрожжей торула на шоллеровских гидролизатах проводились в обычной дрожжевой аппаратуре. При этом получались следующие результаты:

Пример 1.

Взято редуцирующих веществ	136,8 кг
Сбродило по разности редуцирующей способности раствора	113,8 кг
Получено дрожжей сухих	56,36 кг

Отсюда выход сухих дрожжей в кг на 100 кг редуцирующих веществ — 41,4 кг и на 100 кг сброженного сахара (по разности) — 49,5 кг.

Аналогичные выходы были получены Финком и при переработке мелассы Бергиуса.

При проверке в 1937 г. приведенного выше опыта на установке в Дессау Финку удалось получить следующие результаты:

Пример 2.

Взято редуцирующих веществ	268,8 кг
Сбродило по разности редуцирующей способности	232,9 кг
Получено сухих дрожжей	115,8 кг

Отсюда выход сухих дрожжей из 100 кг редуцирующих веществ составляет 43,1 кг и из 100 кг сбродившего сахара — 59,8 кг.

В последнее время технологический процесс выращивания кормовых дрожжей на установках Шоллера подвергся существенным усовершенствованиям. Размножение дрожжей в настоящее время ведется в специальных аппаратах, называемых дрожжевым автоматом Шоллера (английский патент 448.689 и французский патент 799.358). Этот аппарат работает непрерывно. Вытекающая из него непрерывным потоком дрожжевая суспензия направляется в сепаратор, где она подвергается концентрированию и окончательно прессуется на фильтр-прессах. При этом значительно сокращается рабочий объем бродильной посуды. Кроме того для улучшения распределения продуваемого воздуха в сусле применена микроаэрация.

Несмотря на большие достижения в области техники выращивания дрожжей на шоллеровских гидролизатах, этот процесс еще не удалось освоить полностью из-за чрезмерного пенообразования, с которым трудно бороться (Финк, 1938 г.). При переработке гидролизатов Бергиуса на кормовые дрожжи пенение растворов наблюдается в меньшей степени. В общем при выращивании кормовых дрожжей торула на древесных гидролизатах на каждые 100 кг редуцирующих веществ получается около 41—42 кг сухих дрожжей, или 164 кг прессованных дрожжей с 75% влаги. В отдельных опытах выход прессованных дрожжей достигает 200 кг на 100 кг редуцирующих веществ в гидролизате.

Средние выходы сухих дрожжей в процентах к сброженному сахару составляли:

на установке в Торнеше	48,6—52,5%
„ „ „ Дессау	50,7—61,0%
„ „ „ Баварии	58,6—61,5%

В 100 г сухих дрожжей торула содержится около 50 г белка, 600 биологических единиц витамина В₁ и 2.000 биологических единиц (по Шейблеру) витамина В₂.

Получение прессованных и сухих дрожжей

После накопления дрожжей в товарных чанах (10—10) и промежуточном сборнике (13) дрожжевая суспензия подается на сепаратор (12). Сгущенная суспензия при помощи насоса (14) перекачивается на фильтр-пресс (15), где остаются прессованные дрожжи с содержанием 25% сухого вещества и 75% воды. В таком виде дрожжи торула выдерживают транспорт на большие расстояния не подвергаясь порче. Финк указывает, что древесносахарные дрожжи торула обладают необычайно высокой устойчивостью при хранении. Несмотря на это, для длительного хранения дрожжи подвергаются высушиванию. Перед этой операцией прессованные дрожжи должны быть снова превращены в жидкое состояние. Эта операция осуществляется в автолизаторе

(17), где прессованные дрожжи подвергаются нагреву до 70—80°C. При этом протоплазма отмирает, а выделяющиеся ферменты гидролизуют белки дрожжей до аминокислот. Во время этого процесса¹, носящего название «автолиза», дрожжевая масса постепенно разжижается и становится подвижной. Автолизированные дрожжи окончательно высушиваются на горячих вальцах (18), обогреваемых паром. Необходимый для этой операции пар по Шоллеру берется из гидролизатных испарителей.

В последнее время в целях рационализации процесса сушки дрожжей Экмейером было предложено автолизат, перед окончательной сушкой, упаривать в скоростных испарителях до консистенции теста. Упаренный таким образом автолизат подвергается окончательной сушке на горячих вальцах.

Общие замечания

Сухие и прессованные дрожжи торула предназначаются главным образом для удовлетворения потребности организма животных в легко усвояемом белке. Последний вводится в рацион животных в количестве от 0,2 до 0,1 от усвояемых углеводов. Опыты кормления скота дрожжами из древесного сахара, проведенные в Германии Фингерлингом и Хонкампом, а также Бюнгеном, показали, что эти дрожжи равноценны имеющимся в продаже пивным дрожжам, а также могут заменять белок соевых бобов. Кроме того Рихтер и Шейнерт установили, что кормовые дрожжи, выращенные в присутствии неорганического азота, по меньшей мере равноценны дрожжам, выросшим на органическом азоте, а в отношении некоторых витаминов даже превосходят их по качеству. Этими опытами была доказана возможность получения высококачественных кормовых дрожжей на древесном сахаре.

На этом основании в Германии по плану развития ее химической промышленности намечено в ближайшем будущем довести выработку древесно-сахарных кормовых дрожжей до 100.000 т в год. Финк указывает, что средняя производительность завода для выработки кормовых дрожжей из древесины должна быть около 5.000 т в год, что соответствует гидролизному заводу с годовой производительностью в 5.000.000 л спирта. Недостатком этих дрожжей является их относительно высокая стоимость, достигающая в Германии 45—60 марок за центнер. Из этой суммы 25 марок падают на технические затраты по получению дрожжей. Остальное относится за счет высокой стоимости древесного сахара.

Заслуживает внимания также указание Финка, что при экстрагировании тонны прессованных кормовых дрожжей торула удается получить до 10 кг дульцита, применяемого в виде взрыв-

¹ Помимо описанного способа возможно также непосредственное высушивание дрожжей в сушилках различных конструкций. В этом случае в сушилку поступает дрожжевое молоко непосредственно из сепаратора.

чатого нитродульцита в военной технике. Одновременно из тонны дрожжей получается 50—80 кг жиров. Использование этих продуктов должно несколько снизить стоимость белкового корма.

Шоллер в 1939 г. опубликовал расчеты, которые показывают изменение стоимости дрожжей в зависимости от размеров производства. Так, например, если стоимость дрожжей на заводе, перерабатывающем 120 т древесины в сутки, принять равной 100%, то при переработке:

20 т древесины	стоимость дрожжей будет	156,8%
60 " "	" "	112,2%
180 " "	" "	94,6%
240 " "	" "	90,7%

Таким образом с увеличением производительности завода себестоимость дрожжей вначале быстро уменьшается, а затем снижение себестоимости продолжается, постепенно замедляясь. Общий выход дрожжей из древесины по методу Бергиуса больше, чем по методу Шоллера. Так, например:

Выход сбраживаемого сахара в % от веса древесины	Получается сухих дрожжей в % от древесины	Получается сухого белка в % от древесины
1. По Шоллеру 41,0	21,1	12,2
2. По Бергиусу 52,0	31,2	16,1

В последнее время в специальной германской литературе появились сообщения о попытках выращивания жировых дрожжей *endomycetes vernalis*, содержащих до 17% жира от веса сухого вещества. В 1937 г. была описана небольшая, полужавовская установка, рассчитанная на суточное выращивание 50 кг таких дрожжей. Однако сырьем для выращивания дрожжей на этой установке являлся нейтрализованный сульфитный щелок. Применялись ли для этой цели древесные гидролизаты, неизвестно.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fink, R. Lechner, E. Heimisch. *Biochem. Ztschr.*, т. 278, с. 23. 1935 г.
2. H. Fink, R. Lechner. *Ang. Chem.*, т. 43, № 43, с. 775. 1936 г.
3. H. Fink, H. Haechel, W. Hoerburger. *Chem. Ztg.*, № 72, с. 723. 1937 г.
4. H. Fink. *Angew. Chem.*, т. 51, № 28, с. 475. 1938 г.
5. H. Fink. *Teknisk Tidskrift*, т. 50, № 9. 1938 г.
6. H. Fink, F. Gust. *Biochem. Ztschr.*, т. 300, тетр. 1. 1938 г.
7. H. Fink, F. Gust. *Biochem. Ztschr.*, т. 296, тетр. 5/6. 1938 г.
8. Krumbein. *Rundschau Deutsche. Techn.*, т. 18, № 12, с. 1. 1938 г.
9. H. Fink и его сотрудники. *Biochem. Zeitschr.*, т. 301, с. 137 и 170. 1939 г. т. 302 с. 1. 1939 г.; т. 303, с. 1, с. 234 1939 г.; т. 303, с. 308, 329, 404. 1939 г.
10. H. Scholler. *Chem. Ztg.* № 100—101. 1939 г.

VIII. УТИЛИЗАЦИЯ ЛИГНИНА

Краткая история вопроса

При гидролизе древесины и других растительных тканей разбавленными и концентрированными кислотами получается нерастворимый и негидролизуемый остаток, называемый лигнином. При гидролизе хвойной древесины этот остаток составляет от 30 до 33%, а у лиственной древесины — 20—25%. Теплотворная способность абсолютно сухого лигнина составляет около 6.000 больших калорий на килограмм.

Проблема утилизации лигнина, несмотря на ее большую важность, до сих пор полностью не разрешена.

По имеющимся в литературе сведениям, лигнин на гидролизных заводах Германии используется почти исключительно как топливо.

Одновременно с этим ведутся опыты в широком масштабе по изысканию новых, более рациональных путей использования лигнина.

Благодаря низкой зольности лигнина и его способности легко истираться в тончайшую пыль были поставлены опыты вдувания его в распыленном состоянии в цилиндры моторов типа «Рипа».

Лигнин был испытан как составная часть разнообразных пластических масс. При сульфитировании лигнина сернистой кислотой были получены лигносульфоновые кислоты, применяемые в кожевенной промышленности в качестве дубильных материалов. Большая адсорбционная поверхность лигнина использовалась для очистки воды от растворенных солей железа и других металлов.

Хорошие результаты дало применение лигнина в сельском хозяйстве, где он употребляется для покрытия грядок вместо бумаги с целью предохранения земли от высыхания и роста сорняков. Кроме того лигнин на песчаных почвах заменял собой гумус и этим обеспечивал возможность использования таких почв для нужд сельского хозяйства. Хорошие результаты дали специальные удобрения, содержащие лигнин с питательными солями, легко вымываемыми из почвы водой. Шааль описывает изготовленные из лигнина и цемента лигнобетонные доски, отличающиеся большой легкостью. Из лигнина пробовали готовить активированный уголь с положительными результатами. Краткий перечень отдельных, наиболее интересных направлений в области использования лигнина указывает на большие перспективы применения его в промышленности. Однако тем не менее единственный способ промышленного использования лигнина в настоящее время состоит в его сжигании в топках паровых котлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Schaal. Cellulosechemie № 1, с. 7. 1935 г.
2. H. Luers. Holz als Roh u. Werkstoff, № 1—2. 1937 г.
3. D. H. Welson. Pap. Tr. 1, с. 29. 1939 г.
4. H. Scholler. Chem. Ztg, № 100—101. 1939 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	Стр. 3
II. Получение винного спирта по методу Шоллера	
Краткая история вопроса	5
Схемы гидролизных установок на заводах в Торнеше и Хольцминдене	6
Хранение и загрузка древесины в автоклав	6
Описание автоклава (гидролизатора)	12
Метод гидролиза	14
Приготовление горячей разбавленной кислоты	17
Тепловой узел гидролизного цеха	19
Выгрузка лигнина из автоклава	20
Нейтрализация и очистка гидролизата	24
Спиртовое брожение гидролизатов	26
Отгонка спирта из бражки	27
Выход спирта по методу Шоллера	29
Коррозия аппаратуры	30
Тепловой баланс завода	31
Компановка оборудования	33
Общие замечания	38
Замечания о дальнейших перспективах метода Шоллера	40
Литература	40
III. Получение кристаллической глюкозы и винного спирта по методу Бергиуса	
Краткая история вопроса	41
Схема технологического процесса	43
Подготовка древесины для осахаривания	44
Гидролиз древесины концентрированной соляной кислотой	45
Отделение кислоты от лигнина в диффузорах	49
Упаривание кислого гидролизата	51
Сушка ревертированных углеводов	53
Регенерация соляной кислоты	56
Инверсия и очистка сахара Бергиуса	62
Получение кристаллической глюкозы	64
Производство спирта	65
Общие замечания	66
Литература	67
IV. Получение винного спирта по методу Джордани—Леоне	
Краткая история вопроса	67
Схема технологического процесса	68
Первая фаза гидролиза	68
Вторая фаза гидролиза	68

	Стр.
Третья фаза гидролиза	70
Переработка кислого гидролизата	70
Общие замечания	70
Литература :	71

V. Получение винного спирта из древесины по методу Хоха и Богунека

Краткая история вопроса	71
Схема технологического процесса	72
Подготовка древесины	72
Обработка фтористым водородом	72
Регенерация фтористого водорода	74
Инверсия и нейтрализация гидролизата	74
Общие замечания	75
Литература	75

VI. Новые, малоизученные методы гидролиза растительных тканей

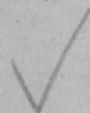
Гидролиз по методу Дарбовена	75
Гидролиз по методу Миттербиллера	76
Литература	77

VII. Производство кормовых дрожжей из древесного сахара

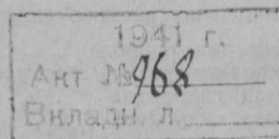
Краткая история вопроса	77
Схема технологического процесса	78
Общая характеристика дрожжевой культуры	78
Подготовка гидролизата для размножения дрожжей	78
Выращивание дрожжевой массы	80
Получение прессованных и сухих дрожжей	81
Общие замечания	82
Литература	83

VIII. Утилизация лигнина

Краткая история вопроса	84
Литература	84



ME 5514



86

Третья
Перер
Общи
Литер

V

Кратк
Схема
Подгс
Обраб
Реген
Инвер
Общи
Литер

VI.

Гидро
Гидро
Литер

V

Крат
Схем
Общ
Подг
Выра
Полу
Общ
Лите

Крат
Лите

ПОДПИСНОЕ ИЗДАНИЕ

24108

66

2

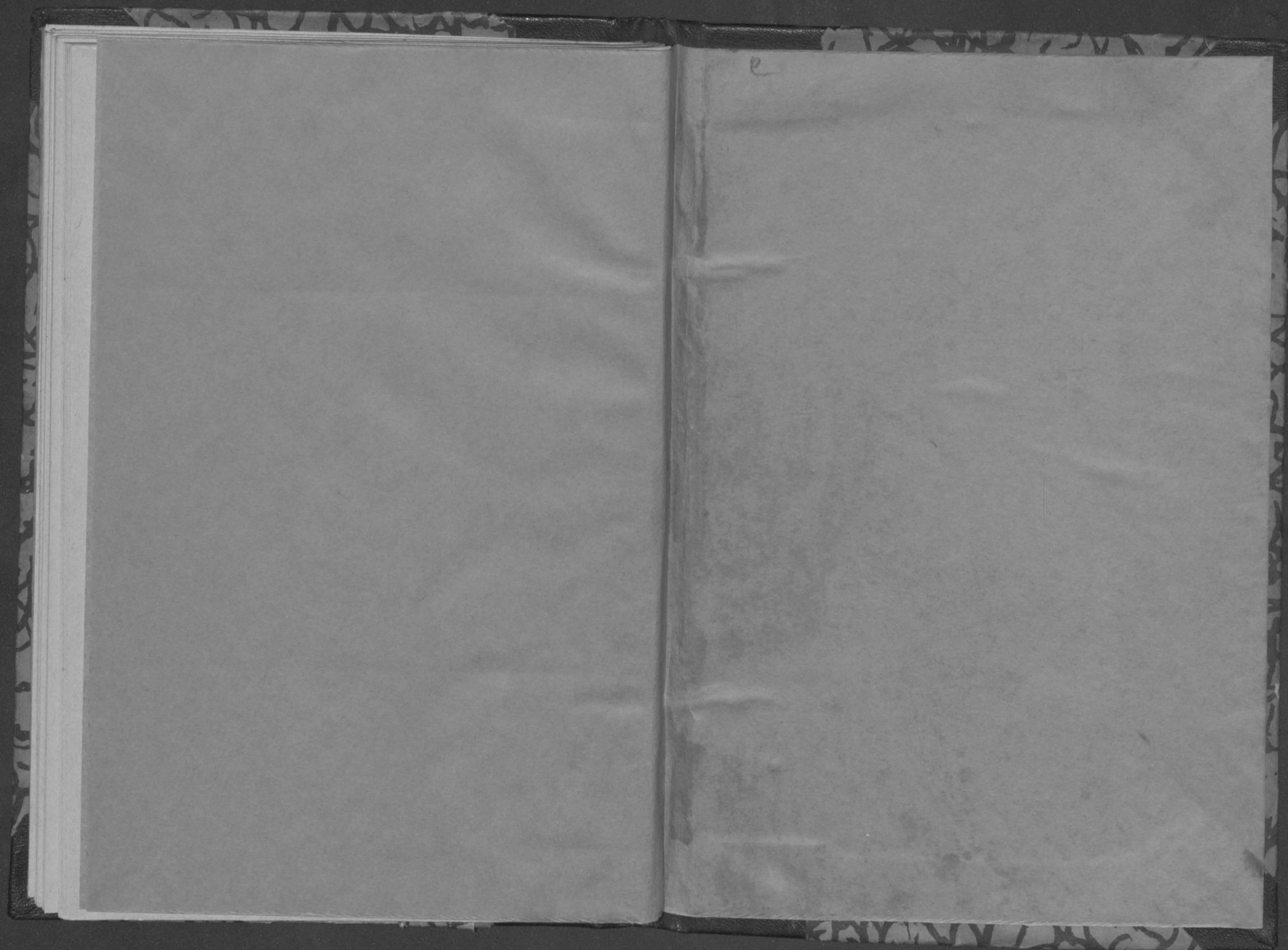
Тре
Пер
Оби
Лит

Кра
Схе
По.
Об
Рег
Ин
Об
Ли

Ги
Ги
Ли

К
С
О
П
В
П
С
Л

К
Л



T66 $\frac{\Gamma-4}{28}$