

Неизвестный автор

Реконструкция углежжения на Урале.

Часть 1

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Н45

Н45 **Неизвестный автор**
Реконструкция углежжения на Урале.: Часть 1 / Неизвестный автор – М.:
Книга по Требованию, 2020. – 110 с.

ISBN 978-5-458-60563-2

Труды Уральской комплексной экспедиции 1939-1940 г.

ISBN 978-5-458-60563-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2020

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2020

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

расколотых дров. В углевыжигательных аппаратах с естественной циркуляцией, в камере жжения, в местах соприкосновения древесины с раскаленными газами и стенками реторт или калорифером древесина высушивается и обугливается значительно быстрее, чем вдали от источника теплоты. Поэтому, в то время как в пунктах непосредственного соприкосновения с нагретыми рабочими газами древесина уже обуглилась, в удаленных пунктах имеет место лишь испарение влаги. В виду различия в темпах разложения древесины во всей массе загруженных дров образующаяся парогазовая смесь удаляется из печи медленно и, проходя через зоны с различной температурой, претерпевает изменения.

Часть парообразных органических веществ — смолистых веществ, эфиров, кетонов, альдегидов и др. — подвергается от соприкосновения с раскаленным углем и газами разложению с образованием неконденсируемых газов, так как последние более устойчивы при повышенных температурах. Поэтому в условиях промышленного обугливания древесины выход продуктов обугливания должен быть иным, чем в лабораторных условиях.

В табл. 1 приведены данные о выходе продуктов обугливания березовой древесины в аппаратах лабораторного и промышленного типа.

Таблица 1

Наименование продуктов	В лабораторных условиях ¹ в %	В заводских условиях ² в %
Уголь	31.80	34.47
Газы:		
CO ₂	9.96	22.6 × 0.688 =
CO	3.32	22.6 × 0.2225 =
CH ₄	0.54	22.6 × 0.075 =
C ₂ H ₄	0.19	22.6 × 0.0132 =
H ₂	—	22.6 × 0.00132 =
Метанол CH ₃ OH	1.60	1.88
Уксусная кислота CH ₃ COOH	7.08	6.89
Смола	7.93	7.82
Разные органич. вещ. (эфиры, кетоны и пр.)	8.36	5.85
H ₂ O	27.81	20.20
Потери	1.41	0.29
	100	100

Данные табл. 1 подтверждают высказанные соображения о различии процесса обугливания древесины в лабораторных и заводских условиях. Выход древесного угля в заводских условиях больше, чем в лабораторных. Особенно резкая разница наблюдается в выходе неконденсируемых газов, которых в заводских условиях получается на 90% больше, чем в лабораторных. Увеличение выхода газов в первом случае происходит главным образом за счет уменьшения выхода воды, которой в лабораторных условиях получается на 7.6% больше, чем в заводских. Кроме того, часть парообразных органических веществ подвергается термическому распаду также с образованием неконденсируемых газов. Что же касается уксусной кислоты и метанола, то выход их практически одинаков и не зависит от условий обугливания. Это и понятно, так как уксусная кислота и метанол

¹ K l a s o n. Z. angew. Chem. 1909.

² Козлов, Мишин и Панов. Исследование американских стандартных реторт Ашинского химкомбината. УНИЛХИ, 1934.

наиболее устойчивы при повышенных температурах по сравнению с другими парообразными органическими веществами.

Таким образом, кислорода древесины переходит значительно больше в воду и меньше в газы при обугливаниях в лабораторных условиях, нежели при обугливаниях в промышленных условиях. Однако выход угля в заводских условиях получается больше, чем в лабораторных.

Это увеличение выхода угля в промышленных печах происходит главным образом за счет уменьшения парообразных органических веществ. Отсюда можно предположить, что парообразные органические вещества, окружая в больших массах обугливаемую древесину в момент ее разложения и препятствуя образованию вновь таких органических веществ, способствуют увеличению выхода угля по весу.

Теоретически процесс разложения древесины можно представить в следующем виде: при нагревании древесины за счет подвода тепла извне происходит увеличение внутренней энергии молекул составляющих ее веществ, продолжающееся до тех пор, пока температура не достигнет $280-300^{\circ}$. По достижении этой температуры тепло, сообщенное древесине, превращается в химическую работу, молекулы приобретают подвижность и при данной температуре способность к разрыву с отщеплением углеродсодержащих групп и с образованием новых веществ с меньшим молекулярным весом. Нужно думать, что оторвавшиеся углеродсодержащие группы и осколки молекул соединяются между собой, образуя более простые вещества, чем составные части древесины, которые в дальнейшем под влиянием высокой температуры уплотняются и полимеризуются, образуя новые разнообразные вещества, являющиеся уже более устойчивыми при высоких температурах. При любой данной температуре образующаяся паро-газовая смесь представляет собою результат целого ряда последовательно протекающих реакций, из которых одни уже почти закончились, другие пахотятся в переходной стадии, а остальные только начинаются. Каждая отдельная реакция является лишь одним из звеньев в сложной цепи многочисленных химических реакций, и продукты одной реакции служат начальными образующими для следующих. Как эти реакции протекают, какие первоначальные углеродсодержащие группы и в какой последовательности отщепляются от составных веществ древесины, как эти группы уплотняются, полимеризуются, пока мы точно не знаем. Если бы мы знали точно условия образования паро-газовых продуктов разложения древесины, знали силу притяжения между первоначально образующимися углеродсодержащими группами, то путем изменения условий обугливания мы могли бы свести образование продуктов вторичных реакций до минимума или заставить промежуточные продукты реагировать в желательном нам направлении.

Некоторое представление о процессе образования тех или иных продуктов термического разложения древесины и об изменении этих продуктов под действием высокой температуры можно получить, исходя из термодинамических вычислений изменения свободной энергии или энтропии веществ, получающихся в результате разложения древесины. Известно, что если свободная энергия системы уменьшается или энтропия увеличивается, то реакция термодинамически возможна. Если же, наоборот, свободная энергия увеличивается или энтропия уменьшается, то реакция термодинамически невозможна.

Следовательно, если для какой-либо реакции, протекающей при данных условиях, известны величина и знак изменения свободной энергии или энтропии, то можно предсказать возможность самопроизвольного процесса.

Отрицательная величина свободной энергии реакции показывает, что реакция может идти самопроизвольно, положительная величина ΔF , наоборот, показывает, что реакция самопроизвольно пойдет в обратном направлении.

Определить свободную энергию можно по следующему уравнению:

$$\Delta F = -\Delta Q_0 + \alpha T \ln T + \beta T^2 + \frac{\gamma T^3}{3} + \dots - IT, \quad (1)$$

где ΔQ_0 — тепловой эффект реакции при абсолютном нуле, T — абсолютная температура, I — константа интегрирования термодинамического уравнения изохоры реакции, определяемая для каждой реакции особо; α , β и γ — коэффициенты, определяемые из формулы теплоемкостей исчезающих и получающихся веществ последующей химической системы.

Чтобы определить ΔQ_0 , нужно знать тепловой эффект реакции при какой-либо температуре и выражения для средних теплоемкостей.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается уравнением

$$\Delta Q_T = \Delta Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

Зная свободную энергию, можно определить константу равновесия реакции из формулы:

$$\Delta F = -RT \ln K_p. \quad (2)$$

Отсюда

$$K_p = e^{-\frac{\Delta F}{RT}}.$$

Здесь R — газовая константа, отнесенная к грамм-молю и равная 1.98 кал; T — абсолютная температура; K_p — константа равновесия, представляющая собою соотношение концентраций реагирующих веществ в момент химического равновесия, причем концентрации реагирующих веществ как множители входят в числитель K_p , а концентрации продуктов реакции в знаменатель. Чем больше свободная энергия, тем меньше константа равновесия, следовательно, тем глубже может протекать реакция.

Зная константы равновесия для рассматриваемых реакций, не трудно вычислить состав газовой фазы при равновесном состоянии для любой температуры.

В том случае, когда отсутствует числовое значение интегральной константы в формуле для свободной энергии, для определения константы равновесия и свободной энергии можно воспользоваться приближенным уравнением Нернста:

$$\lg K_p = -\frac{Q}{4.571 T} + \sum \nu \cdot 1.75 \lg T + \sum \nu C, \quad (3)$$

где Q — тепловой эффект реакции при комнатной температуре в малых калориях на грамм-моль, $\sum \nu$ — алгебраическая сумма числа реагирующих молей, T — абсолютная температура, C — химические константы Нернста.

Если химические константы для того или иного вещества рассматриваемой реакции не известны, то они могут быть определены по формуле (Нернст), выражающей зависимость между значением химической константы и тригонометрической константой:

$$C = 0.14 \frac{\lambda}{T}, \quad (4)$$

где λ — теплота испарения одного моля рассматриваемого вещества при температуре его кипения, T — абсолютная температура кипения.

Зная $\lg K_p$, можно определить и свободную энергию по уравнению (2).

Подсчет изменения свободной энергии позволяет установить термодинамическую устойчивость получающихся продуктов термического разложения древесины и предсказать, как далеко пойдет реакция при данных условиях и как необходимо изменить эти условия, чтобы получить наибольшие выходы ценных продуктов термического разложения древесины.

Однако термодинамические расчеты возможно производить только для некоторых реакций, протекающих в результате процесса термического разложения древесины, например, для углеводородов, CO_2 , CO , H_2O ,

CH_3COOH , CH_3OH и др. Для большинства же органических веществ, вследствие отсутствия данных о тепловом эффекте образования и о теплосмкостях, сделать термодинамические расчеты не представляется возможным. Вообще же надо сказать, что расчеты по химической термодинамике дают только указание о направлении химических превращений и характеризуют возможность этих превращений с качественной стороны. Поэтому теоретические представления о ходе реакций на основании термодинамических расчетов являются, в сущности говоря, первым приближением к решению вопроса о характере процесса термического разложения древесины. Что же касается количественных выходов тех или иных продуктов реакции, то поскольку химическая термодинамика рассматривает реакции в равновесном состоянии и поскольку при процессе термического разложения древесины большая часть реакций не идет до равновесного состояния, определить количественные выходы при помощи термодинамических расчетов не представляется возможным.

Кроме знания величины свободной энергии и константы равновесия, некоторое качественное представление о характере процесса пиролизного разложения древесины может дать химическая кинетика.

При процессе разложения древесины, как уже упоминалось, имеют место в обычных условиях обугливания в основном два типа реакций:

- 1) термический распад составных веществ древесины и дальнейший распад получающихся промежуточных продуктов;
- 2) конденсация и полимеризация молекул, образовавшихся в результате первичных реакций разложения древесины.

Реакции термического разложения являются мономолекулярными, скорости которых W подчиняются закону:

$$\ln W = C - \frac{E}{RT}. \quad (5)$$

отсюда

$$W = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (6)$$

где A — некоторый коэффициент, зависящий от величины и строения распадающегося вещества, R — газовая константа, T — абсолютная температура, E — энергия активации реакции расщепления.

Из формулы (6) видно, что скорость разложения зависит от температуры, при которой происходит реакция, причем, чем выше температура, тем больше скорость.

Однако кинетика распада для большинства веществ, получающихся при сухой перегонке дерева, еще не изучена. Имеющийся экспериментальный материал по этому вопросу слишком недостаточен, чтобы можно было на основании имеющихся данных набросать схему процесса разложения получающихся продуктов при изменяющихся условиях обугливания.

Переходя к рассмотрению реакций полимеризации и уплотнения, надо оговориться, что в этом вопросе наши сведения еще более ограничены, так как мы не знаем точно ни качественно, ни количественно первичных продуктов термического разложения древесины. В данном случае кинетические представления могут дать указания принципиального характера о зависимости скорости полимеризации и уплотнения от условий ведения процесса термического разложения, что является весьма важным при выяснении наиболее выгодного способа обугливания.

Полимеризация и уплотнение являются бимолекулярными реакциями; скорость их в паро-газовой атмосфере подчиняется следующему закону:¹

$$W = KP_1 P_2 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7)$$

¹ М. Немцев, А. Фрост. Т. Э. 16, стр. 420.

где K — константа, находящаяся экспериментально, P_1 и P_2 — парциальные давления уплотняющихся веществ, E — энергия активации процессов уплотнения, величина которой для рассматриваемых процессов пирогазации недостаточно еще установлена.

Уравнение (7) показывает, что с повышением общего давления парогазовой среды, а также с повышением температуры скорость реакции уплотнения и полимеризации возрастает.

Следовательно, при одном и том же общем давлении, но при уменьшении парциального давления парообразных органических веществ путем введения инертных газов скорость реакции полимеризации и уплотнения уменьшается и, следовательно, возрастает выход легколетучих низкокипящих органических веществ — продуктов термического разложения древесины.

Химическая кинетика позволяет определить скорости образования лишь некоторых конечных продуктов разложения древесины.

Зная же скорости образования тех или иных веществ и условия, от которых зависят эти скорости, а также и скорости полимеризации и уплотнения, можно иметь некоторое представление о динамике процесса в целом и по соотношению этих скоростей дать указания о том, какие надо соблюдать условия, чтобы процесс разложения древесины шел с максимальным образованием тех продуктов, ради которых ведется процесс обугливания.

Трудность изучения процесса пирогазации древесины с точки зрения термодинамики и кинетики обуславливается тем, что большинство получающихся продуктов проходит в момент группировки паро-газовой смеси через ряд последовательно протекающих реакций, взаимно влияющих одна на другую.

Здесь мы имеем обратимые и необратимые реакции, причем тенденция в том и другом направлении у разных реакций различна и зависит от состава газовой атмосферы, температуры, при которой происходит пирогазация, и манометрического режима в аппарате.

В условиях пирогазетического разложения древесины имеются все возможности для течения вторичных реакций — повышенные давления и температура, наличие катализаторов, раскаленных металлических стенок аппарата, в котором производится процесс обугливания древесины, и наличие древесного угля, обладающего в момент его образования высокими активными свойствами.

Расчеты по химической термодинамике и химической кинетике имеют большое значение при выборе наиболее выгодной конечной температуры нагрева древесины и прокалывания угля при применении различных способов обугливания.

При процессе обугливания древесины получается большое количество различных органических веществ, качественный и количественный состав которых зависит от условий обугливания, а также породы и сорта обугливаемой древесины. Образование продуктов обугливания древесины происходит за счет тех веществ, которые входят в состав древесины, как то: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Для того чтобы иметь представление, за счет каких веществ и в каком количестве образуются те или иные продукты разложения древесины, было произведено исследование процесса обугливания целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы отдельно.

3. Обугливание целлюлозы

Древесина хвойных пород содержит целлюлозы 56—59%, а древесина лиственных пород 45—53%. Элементарный состав целлюлозы: ¹

C	44.40%
H ₂	6.2
O ₂	49.4
100%	

¹ Н. И. Никитин. Химия древесины. Гослестехиздат, 1935.

Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Исследования Класона по обугливанию целлюлозы показывают, что процесс разложения целлюлозы происходит так же, как и древесины — с образованием большого количества различных продуктов обугливания.

Результаты этих исследований по обугливанию различных сортов целлюлозы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Наименование продуктов	Выход продуктов обугливания целлюлозы в %		
	сосны	ели	березы
Уголь	36.93	34.86	33.39
Газы:			
CO ₂	12.83	11.94	11.14
C ₂ H ₄	0.21	0.19	0.41
CO	3.40	3.92	3.49
CH ₄	0.27	0.22	0.47
Метанол CH ₃ OH	—	0.07	—
Ацетон CH ₃ COCH ₃	0.08	0.13	0.15
Уксусная кислота CH ₃ COOH	2.18	2.79	3.89
Органич. веш. (эферы, кетоны и др.)	4.22	8.50	7.00
Смола	4.85	6.28	9.58
Вода	34.17	29.99	29.35
Потери	0.86	1.11	0.40
	100	100	100

Из таблицы видно, что метанола при обугливании целлюлозы практически не получается (некоторый выход его из целлюлозы ели обязан остаткам в ней лигнина). Выход уксусной кислоты из целлюлозы лиственных пород значительно выше, чем из целлюлозы хвойных, в особенности сосны.

В общем на относительный выход продуктов обугливания целлюлозы, так же как и древесины, влияют условия обугливания, конечная температура и скорость ее повышения, общее давление и способ обугливания.

В результате исследования Класон установил, что процесс разложения целлюлозы и древесины — процесс экзотермический, зависящий от интенсивности нагревания.

Если температура в аппарате для обугливания поднимается быстро, то процесс термического разложения целлюлозы протекает бурно, с образованием большого количества паро-газовой смеси и с повышением температуры внутри реторты выше температуры дымовых газов, нагревающих реторту. Если же нагревание целлюлозы производится медленно и постепенно, то выделение паро-газовой смеси происходит равномерно, причем температура внутри реторты поднимается выше наружной лишь незначительно, так как теплота экзотермического процесса разложения целлюлозы успевает удалиться с паро-газовой смесью без заметного влияния на температурный режим внутри аппарата. Путем изучения процесса термического разложения целлюлозы и получающихся продуктов предполагалось выяснить строение целлюлозы. Однако при обычных условиях обугливания получить более или менее точные данные о строении целлюлозы не представляется возможным. Процесс термического разложения, вызывающий очень глубокие химические превращения при образовании продуктов обугливания, является слишком грубым для этой цели методом.

Особенно большое влияние на характер разложения целлюлозы и древесины оказывает теплота экзотермической реакции, способствующая воз-

никновению вторичных реакций, вследствие которых образующиеся в начале первичные продукты подвергаются дальнейшему распаду. Поэтому при термическом разложении в обычных условиях многие первичные продукты среди продуктов распада отсутствуют, а вместо них находятся вещества вторичного происхождения.

По Хеггелунду образование первичных продуктов в процессе термического разложения целлюлозы можно наблюдать при перегонке в глубоком вакууме. Пикте и Саразеп, подвергая термическому разложению клетчатку в условиях глубокого вакуума, получили кристаллическое вещество с выходом около 30%, оказавшееся левоглюкозаном. На ряду с левоглюкозаном было получено небольшое количество водного дестилата, деготь и уголь.

То, что левоглюкозан при разложении при обыкновенном давлении дает такие же продукты, как и клетчатка при этих же условиях, дало основание Пикте и Саразепу сделать вывод, что левоглюкозан является промежуточным продуктом разложения целлюлозы при атмосферном давлении.

По Карреру левоглюкозан образуется при сухой перегонке в вакууме β -*d*-глюкозы, по α -*d*-глюкозы, что указывает на наличие в цепях главных валентностей целлюлозы остатков β -*d*-глюкозы. Таким образом, несмотря на весьма сложный характер процесса сухой перегонки целлюлозы, произведенное исследование кое-что дало в отношении установления строения последней.

4. Обугливание лигнина

Лигнина древесина хвойных пород содержит 27—28%, а лиственных 19—24%. Элементарный состав лигнина: C — 66%, H₂ — 6.09%, O₂ — 28.0%. Эмпирическая формула лигнина



При постепенном и равномерном нагревании лигнина при температуре около 250° начинают выделяться кислородсодержащие газы CO₂ и CO. При дальнейшем повышении температуры, примерно до 320—340°, наступает разложение лигнина с образованием большого количества паро-газовой смеси, причем в состав паро-газовых веществ входят уксусная кислота, метиловый спирт, смола и другие продукты разложения лигнина, а в составе газов появляются углеводороды. Этот период характеризуется началом экзотермического процесса разложения лигнина. Наиболее заметная теплота химических реакций разложения лигнина, как это экспериментально установлено, наблюдается при температуре около 450°. В то время как начало интенсивного разложения целлюлозы и древесины соответствует температуре 280—290°, лигнин разлагается при температуре около 350—450°. Отсюда следует, что лигнин обладает большей сопротивляемостью распаду при нагревании. Это повышение сопротивления распаду зависит от элементарного состава лигнина и его строения. Установлено экспериментально, что, чем больше содержание углерода в топливе, тем выше температура начала экзотермической реакции.

Кроме того, лигнин, по Фрейденбергу, имеет ароматическое строение, а такие вещества обладают большим сопротивлением термическому распаду, чем соединения с прямой цепью, к каковым принадлежит целлюлоза, молекулы которой имеют мицеллярное строение.

Хейзер и Сильедебрад¹ при сухой перегонке лигнина сосны, содержащего 14% метоксильных групп, Хейзер и А. Бретцель из солянокислого лигнина осины и ели получили следующие выходы продуктов обугливания в процентах от веса лигнина (табл. 3):

¹ Н. И. Никитин. Химия древесины, стр. 281. 1935.

Таблица 3

Лигнин	Уголь	Смола	Водный дистиллат	Вся кис- лота	Аце- тон	Метиловый спирт	Уксусная кислота	Объем выделенных газов в см ³ на 100 кг лигнина
Сосны	50.64	13.0	15.75	1.29	0.19	0.90	1.09	4354
Осины	44.0	14.25	30.50	—	0.27	0.87	1.28	—
Ели	45.66	13.88	29.15	—	0.18	0.88	1.26	—

В этой таблице обращает внимание слишком низкий выход метилового спирта по сравнению с содержанием в лигнине метоксильных групп CH_3O и высокий выход смолы по сравнению с целлюлозой.

Следовательно, наибольшая часть метоксильных групп лигнина перешла в другие продукты обугливания и главным образом в фенольные эфиры смолистых веществ. Следует отметить, что сухая перегонка клена, дуба и кедра показала, что хвойные породы (кедр) дают больше метоксила в дегте и газах, нежели твердолиственные породы.

Выход продуктов обугливания лигнина, так же как и древесины и целлюлозы, сильно зависит от условий обугливания и качества и породы древесины, из которой он получен. Быстрое повышение температуры обугливания способствует увеличению выхода газов за счет уменьшения выхода паровых органических веществ. Лигнин, полученный из разных пород древесины, дает и разные по составу продукты обугливания. Так, например, лигнин из лиственных пород дает несколько больший выход смолы, метилового спирта и ацетона, чем из хвойных пород.

5. Обугливание гемицеллюлозы

К гемицеллюлозам относятся пентозаны $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ и гексозаны $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Гемицеллюлозы содержатся в древесине хвойных пород 19—20%, а лиственных 23—28%. Термическое разложение пентозанов представляет существенный интерес благодаря тому, что большие выходы уксусной кислоты, получаемые при сухой перегонке лиственной древесины или целлюлозы по сравнению с хвойной древесиной или целлюлозой, ставятся в связь с большим содержанием в этой древесине пентозанов (Классон). В связи с этим приобретает известный интерес нахождение Э. Шмидтом некоторого количества уксусной кислоты, связанной с ксиланом в виде эфира.

Однако Бергстремом¹ при сухой перегонке ксилана, выделенного из березовых опилок, было получено незначительное количество уксусной кислоты.

Состав полученных при такой перегонке продуктов был следующий:

Уголь	37.00%
Деготь и смола	11.1
Кислый водный дистиллат	33.6
Газы	18.1

В дистиллате (в процентах от обугливаемого вещества):

Уксусной кислоты	0.290%
Муравьиной	0.17

Исследования Бергстрема не подтвердили, что при обугливании лиственных пород выход уксусной кислоты выше, нежели при обугливании хвойных пород. Так как Бергстрем производил обугливание изолированного ксилана, то можно предположить, что ксилан частично подвергается изменению за счет отщепления уксусной кислоты вследствие процесса омыления.

¹ Papierfabrikant, 11, 759 (1913).

6. Сравнение выходов продуктов разложения древесины, целлюлозы и лигнина

В целях сопоставления в табл. 4 приведены удельные выходы продуктов термического разложения древесины, целлюлозы и лигнина (в %).

Таблица 4

Наименование продуктов	Древесина сосны	Целлюлоза сосны	Лигнин сосны
Уголь	37.83	36.93	50.64
Смола осадочная	11.79	4.85	13.0
Смола растворимая и другие органические вещества	8.03	4.22	—
Уксусная кислота CH_3COOH	3.5	2.18	1.29
Метанол CH_3OH	0.88	—	0.90
Ацетон CH_3COCH_3	0.18	0.08	0.19
Метилацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0.01	—	—
Вода	22.27	34.17	13.37
Газы (в объемных %)	14.69	16.71	12
CO_2	56.52	66.70	9.60
CO	32.55	27.78	50.90
CH_4	9.23	3.84	37.50
C_2H_4	1.72	1.72	2.00
Потери	0.82	0.86	—
	100	100	100

Из таблицы можно видеть, что наибольший выход древесного угля, смолы осадочной и растворимой получается из лигнина и наименьший из целлюлозы.

Уксусной кислоты получается больше всего из древесины и значительно меньше из лигнина.

Выходы метилового спирта из древесины и лигнина почти одинаковы. Метилового спирта целлюлоза не дает; воды из целлюлозы получается значительно больше, чем из древесины, а из древесины больше, чем из лигнина.

Что же касается газов, то из целлюлозы их получается больше, чем из древесины и лигнина. Особенно резкая разница наблюдается в составе газов лигнина и целлюлозы. В составе газов древесины и целлюлозы имеет место уже меньшее расхождение по сравнению с лигнином, причем в составе газов из целлюлозы CO_2 получается больше, чем из древесины, а CO и CH_4 , наоборот, при обугливания древесины получается больше, чем из целлюлозы.

Лигнин дает значительно больше CH_4 и CO и значительно меньше CO_2 .

Если учесть, что при обугливания целлюлозы CH_3OH вовсе не образуется, то будет ясно, что процесс разложения лигнина, находящегося в древесине, протекает более благоприятно для образования CH_3OH , нежели тот же процесс для изолированного лигнина.

Уменьшение выхода CH_3OH из лигнина по сравнению с древесиной частично можно объяснить различием температурных условий разложения.

Пирогенетическое разложение лигнина происходит с значительно меньшим выделением тепла по сравнению с древесиной и целлюлозой, поэтому температура, при которой начинается экзотермическая реакция разложения лигнина, выше температуры древесины и целлюлозы, что подтверждает состав газов, так как теплоты образований CO и CH_4 ниже, чем теплота образования CO_2 , а кислорода в лигнине много меньше, чем в древесине или целлюлозе.

7. Тепловой эффект реакции термического разложения древесины

Количество тепла, требующееся для процесса обугливания древесины, в разных стадиях различно. В первый период обугливания требуется подвод тепла для удаления содержащейся в древесине влаги и для повышения температуры до начала экзотермической реакции. В период экзотермической реакции подвода тепла для нагревания обугливаемой древесины не требуется, так как этот период характеризуется большим положительным тепловым эффектом. При обычно принятых темпах обугливания при этом выделяется столько тепла, что при достаточной сухости всей массы загруженных в аппарат дров процесс обугливания может идти исключительно за счет тепла экзотермической реакции, а внутри аппарата, в котором производится обугливание, возможно быстрое и значительное повышение температуры до 500° и даже выше. Так, в реторте Стаффорда при поступлении подогретых до $80-100^{\circ}$ дров с содержанием влаги 2—3% не только не требуется тепла для процесса, но даже приходится задерживать реакцию разложения путем подвода в реторту холодных неконденсируемых газов.

Некоторое представление о теплоте экзотермической реакции можно получить, исходя из основных физико-химических положений.

Выше было указано, что при процессе пирогенетического разложения древесины происходит отщепление углеродсодержащих групп и осколков молекул с частичным разложением их до атомов. Из этих первичных продуктов разложения древесины образуются новые вещества, являющиеся уже вполне устойчивыми при данных условиях процесса пирогазации.

Отщепление углеродсодержащих групп и осколков молекул частично до атомов при разложении древесины происходит с поглощением, образование же из них новых веществ — с выделением тепла.

Если бы углеродсодержащие группы и осколки молекул образовались из тех же веществ, в которые они в условиях пирогазации превращаются, то суммарно процесс протекал бы без теплового эффекта. Но на отщепление первичных промежуточных продуктов разложения составных веществ древесины затрачивается тепла меньше, чем на образование из них новых веществ. В результате процесс разложения древесины суммарно протекает с выделением тепла.

Определение количества тепла, выделяющегося при экзотермической реакции, представляет большой теоретический и практический интерес.

В теоретическом отношении вопрос этот имеет то значение, что он позволяет определить путем расчета действительную температуру нагрева образующихся продуктов (угля и паро-газов), что является весьма важным при суждении о вероятности тех или иных химических превращений в процессе разложения древесины.

В практическом отношении теплота экзотермической реакции при составлении теплового баланса аппарата входит одной из наиболее важных статей прихода. Обычно теплотой экзотермической реакции при расчетах задаются в размере 5—6% от высшей теплотворной способности обугливаемых дров.

Количество тепла, выделяющегося при разложении древесины, не является постоянным и зависит от качества и породы обугливаемой древесины, от скорости повышения температуры в период экзотермической реакции, от общего давления в аппарате, способа нагрева обугливаемой древесины и от типа аппарата. Поэтому тепловой эффект реакций обугливания древесины в каждом отдельном случае несколько разнится. Так, при быстром нагреве и при более высокой температуре имеет место более глубокое расщепление молекул целлюлозы, лигнина и других составных веществ древесины, для которого требуется и больший расход тепла. Благодаря этому процесс разложения древесины суммарно будет протекать с меньшим тепловым эффектом, что объяснимо в соответствии с правилом Ле-Шателье, которое указывает, что при низких температурах охотнее происходят экзотермические реакции, а при высоких — эндотермические. Если процесс обугли-