

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

Г.Н. КОНОНОВ

ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСИНЫ

Учебное пособие

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия
для студентов направления подготовки бакалавров и магистров
направления «Химическая технология»

Москва
Издательство Московского государственного университета леса
2016

УДК 66.092.977
К65

Рецензенты: профессор кафедры «Технология древесных плит и пластиков» В.Е. Цветков;
доцент кафедры «Химия и биотехнология лесного комплекса» Г.Л. Олиференко

Разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом для направления подготовки «Химическая технология» направленности «Химическая технология переработки древесины»

Кононов Г.Н.,

К 65 История и методология научных исследований в химии и химической технологии древесины: учеб. пособие / Г.Н. Кононов . – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2016. – 70 с.

Представлено описание основных вопросов истории развития научных исследований в области химии и химической технологии древесины.

Предназначено для студентов, проходящих обучение по программе бакалавриата и магистратуры направления «Химическая технология» с акцентом на «химическую технологию переработки древесины».

УДК 66.092.977

Учебное издание

Кононов Георгий Николаевич

ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСИНЫ

В авторской редакции

Компьютерный набор и верстка А.Н. Иванкин

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 г.

Подписано в печать Формат 60x90 1/16. Бумага 80 г/м²

Гарнитура «Таймс». Ризография. Усл. печ. л. 4, 375

Издательство Московского государственного университета леса. 141005,

Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.

Телефоны: (095)588-5762, 588-5348, 588-5415. Факс: 588-5109.

E-mail: izdat@mgul.ac.ru

© Кононов Г.Н., 2016

© ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2016

Оглавление	
Введение	4
Глава 1. Лигноуглеводный комплекс древесины как объект изучения.....	5
1.1 Фотосинтез как планетарный процесс.....	5
1.2 Целлюлоза – основа лигноуглеводного комплекса древесины...6	
1.3 Гемицеллюлозы – нецеллюлозные полисахариды древесины...11	
1.4 Лигнин как инкрустирующее вещество.....	14
1.5 Лигноуглеводный комплекс древесины как единое целое.....	23
Список литературы к Главе 1.....	25
Глава 2. Анатомия древесины как фактор ее химической активности.....	26
2.1 Древесные ткани и клетки	26
2.2 Анатомия коры	31
2.3 Лигнификация клеточной стенки и ее строения	
2.4 Связь анатомии древесины с ее химико- технологическими свойствами.....	34
Список литературы к Главе 2.....	40
Глава 3. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы....	42
3.1 Лабораторные методы выделения целлюлозы из древесины....	42
3.2 Промышленные способы делигнификации древесины	44
3.2.1 Использование неделигнифицированного целлюлозсодержащего сырья	44
3.2.2 Щелочные способы делигнификации древесины	49
3.2.3 Сульфитные способы делигнификации древесины.....	59
Список литературы к Главе 3.....	69

*« Знание истории предмета
необходимо для правильного
движения вперед»*

Д.И. Менделеев

Введение

Естественная история фотосинтезирующих организмов огромна и насчитывает миллиарды лет. История, по-видимому, началась более 2400 млн. лет тому назад с появления на планете первых цианобактерий, синтезирующих простейшие углеводы. Историческое развитие продолжилось, и 440 млн. лет тому назад произошел выход первых растений на сушу, благодаря появлению в их тканях лигнина, что привело к появлению в периоде около 300 млн. лет назад первых голосеменных, а спустя еще 200 млн. лет – и покрытосеменных древесных растений. Потомки этих растений образуют современное дендрологическое многообразие нашей планеты.

С той поры, когда древние люди начали использовать огонь горячей древесины в качестве источника энергии и еще с тех времен, до изобретения колеса, когда стало ясно, что ствол срубленного дерева легче катить, чем тащить и что из него можно изготавливать различные изделия, прошло много тысячелетий.

На этом фоне история изучения лигнифицированных тканей растений, в первую очередь древесных, выглядит достаточно скромно. Но, тем не менее, прошло уже более 200 лет с начала исследования целлюлозы и 180 лет с момента открытия лигнина – самых распространенных биополимеров на поверхности планета Земля, и в основном содержащихся в древесине используемой человеком в многочисленных химических технологиях в качестве возобновляемого сырья.

Поэтому вопросы, связанные с изучением химии компонентов лигноуглеводного комплекса древесины и ее технологического использования в историческом развитии могут способствовать разработке новых направлений исследований, как фундаментального научного так и прикладного характера.

Глава I. ЛИГНОУГЛЕВОДЫЙ КОМПЛЕКС ДРЕВЕСИНЫ КАК ОБЪЕКТ ИЗУЧЕНИЯ

*«Древесная целлюлоза пропитана
инкрустирующими веществами или
различно с этими веществами агрегирована»*
А. Пайен, 1838 г.

1.1 Фотосинтез как планетарный процесс

Вся фитомасса на поверхности Земли, включая древесную, образована за счет протекания процессов фотосинтеза – основополагающих в образовании лигноуглеводного комплекса, из которого сформирована основная часть тканей древесных растений.

Началом экспериментальных работ в области фотосинтеза считают исследования первооткрывателя кислорода – английского священника **Дж. Пристли**, проведенные в 1771–1780 гг [1]. Он обнаружил, что растения способны восстанавливать «хорошие качества» воздуха, испорченные дыханием или горящей свечой, и делать его вновь пригодным для дыхания и горения.

В 1779 г. голландский врач и естествоиспытатель **Я. Ингенхаус** установил, что растения способны «улучшать» воздух только на солнечном свете и только своими зелеными частями [1].

Фотосинтезирующие организмы содержат пигменты, способные поглощать энергию видимого света, запуская тем самым химические реакции фотосинтеза. Основными пигментами являются хлорофиллы, содержащиеся в пластидах клеток, называемых хлоропластами. **К.А. Тимирязев** писал: «Зерно хлорофилла – тот фокус, та точка в мировом пространстве, в которой живая сила солнечного луча превращается в химическое напряжение».

Зеленый пигмент впервые выделили из листьев в 1817 г. и назвали его хлорофиллом (греч. *hlōgós* – зеленый, *phýllon* – лист) французские химики-фармацевты – **Ж. Пельтье** и **Ж. Каванту**. В кристаллическом виде хлорофилл впервые получил русский ботаник **И.П. Бородин** в 1882 г., а в 1887 г. польские биохимики **М. Ненцкий** и **Л. Мархлевский** показали, что основу молекулы хлорофилла составляет порфириновое кольцо. Русский ученый **М.С. Цвет** в 1903 г., впервые применив метод хроматографии на колонке с мелом и сахарной пудрой, разделил хлорофилл на две фракции – хлорофилл *a* и хлорофилл *b*.

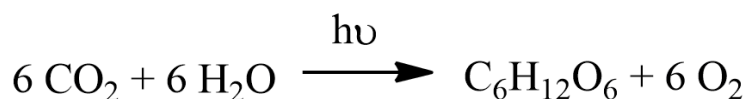
В 1914 г. немецкий химик **Р. Вильштеттер** определил элементный состав хлорофиллов *a* и *b* соответственно как $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$ и $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$ и доказал, что у всех растений, независимо от условий их обитания,

хлорофиллы *a* и *b* одинаковы. За эти исследования в 1915 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии.

Структурные формулы хлорофиллов *a* и *b* были установлены другим нобелевским лауреатом немецким химиком **Г. Фишером** в 1940 г. А в 1960 г. химики-органики **Р. Будворт** (США) и **М. Штрель** (ФРГ) завершили препаративный синтез хлорофиллов, состоящий из 46 стадий, и подтвердили правильность структурных формул, установленных **Г. Фишером**.

В результате фотосинтеза с участием хлорофиллов и других вспомогательных пигментов из неорганических соединений – углекислого газа и воды – образуются предшественники всех первичных и вторичных метаболитов растений – моносахариды, основным из которых является глюкоза. Факт того, что источником углеродного питания растений является углекислый газ, был доказан шведским ботаником **Ж. Сенебье** еще в 1782 г., а в 1804 г. его соотечественник **Н. Соссюр** показал, что в этом процессе участвует и вода.

Точное количественное изучение процесса фотосинтеза было проведено в 1864 г. французским ученым **Ж. Бусенго**, который предложил общее уравнение фотосинтеза:



Тот факт, что кислород, выделяющийся при этом, содержался в воде определили наши соотечественники – **А.П. Виноградов** и **Р.В. Тейс** лишь в 1941 г. [1].

Низкомолекулярные сахара, образовавшиеся в результате фотосинтеза благодаря сложнейшим биохимическим процессам, превращаются в большую гамму полисахаридов и вторичных метаболитов, являющихся многочисленными компонентами древесины.

1.2 Целлюлоза – основа лигноуглеводного комплекса древесины

Первые исследования в области химического состава древесины относятся к началу XIX в. В то время изучался только элементный состав древесины, которую считали индивидуальным соединением, соотношение элементов в котором колеблется в определенном интервале, в зависимости от вида древесного растения. Иногда указывались даже формулы древесины, например $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_{20}$ [3].

Начало исследования компонентного состава древесины было положено в 1818 г. работой французского исследователя **А. Браконно**, который установил, что при воздействии концентрированной серной кислоты на древесину образуются сахара. Он писал: «Сахар из древесины есть без сомнения замечательное явление». Из этого факта он сделал вывод, что древесина состоит из полисахаридов. Тогда же было выяснено, что клеточная

стенка древесных растений содержит полисахарид, устойчивый к действию азотной кислоты и щелочи. Этот полисахарид назвали **целлюлозой** или **клетчаткой** (лат. *cellula* – клетка). Результаты первоначальных исследований, касающихся строения и свойств целлюлозы, изложены в его статье, опубликованной в 1819 г. [4, 5].

К началу XX в. Ученые попытались обобщить имеющиеся знания о целлюлозе. Тогда уже была точно известна ее элементарная формула – $C_6H_{10}O_5$ и считалось, что молекула целлюлозы очень велика. Строение целлюлозы не было известно, но на основании экспериментальных данных было установлено, что молекулярная ее масса чрезвычайно высока [6].

Р. Пайен, впервые описавший целлюлозу, полученную им при последовательной обработке частей растений спиртом, эфиром, водой, щелочами и кислотами, полагал, что «...различные составные части растительного вещества находятся в состоянии тесного сцепления между собой, и химически друг с другом не связаны...» [7].

Представление о спутниках целлюлозы как веществах, «инкрустирующих целлюлозу» (термин «инкрустирующие» вещества, введенный **Пайеном**, означает всю сумму примешанных к целлюлозе веществ, подлежащих удалению при получении целлюлозы), поддерживали и более поздние исследователи [8].

Э. Хейзер, и в особенности, его ученики, развили представление о нахождении целлюлозы в растительном веществе в свободном (химически не связанном с ее спутниками) состоянии.

Первые структурные формулы целлюлозы предложили **С. Кросс** и **Е. Бивен**. Целлюлоза представлялась в виде циклического соединения с четырьмя гидроксильными группами, способного к дальнейшему образованию цепей альдольного уплотнения. Однако выясненное впоследствии наличие в элементарном звене целлюлозы лишь трех активных гидроксильных групп, способных к реакциям эфиризации, и невозможность получения гидразонов целлюлозы, заставили отказаться от этой формулы [9, 10].

Формула **Толленса** содержала три гидроксильные группы в элементарной молекуле и не имела кетонных групп. В основу ее построения положен гликозидный остаток. В дальнейшем большую популярность приобрела формула **Грина** и **Перкина**, согласно которой целлюлоза представляет собой внутренней ангидрид глюкозы, содержащий ядро гидрофурана (рис. 1.1) [11].

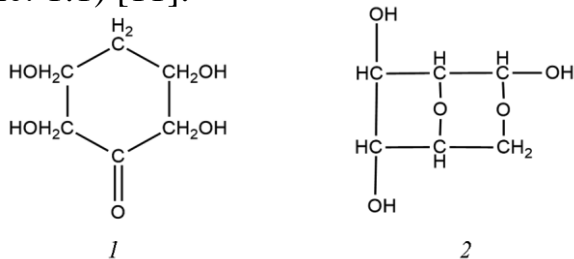


Рис. 1.1. Целлюлоза как низкомолекулярное соединение согласно формулам Кросса и Бивена (1); Грина и Перкина (2)

Сторонники теории малых молекул, выдвинутой **М. Бергманом**, такие как **К. Гесс**, **П. Каррер**, **Х. Прингсхейм** и **Дж. Ирвайн**, полагали, что элементарная молекула целлюлозы состоит из небольшого числа остатков глюкозы $C_6H_{10}O_5$, не более четырех, и что высокомолекулярный характер целлюлозы объясняется действием ассоциации (побочных валентностей), которые соединяют малые элементарные молекулы целлюлозы в большие агрегаты – мицеллы. Таким образом, формула целлюлозы может иметь вид $[(C_6H_{10}O_5)_n]_m$, где n – степень полимеризации остатков $C_6H_{10}O_5$, связанных первичными валентностями, а m – коэффициент ассоциации первичных молекул $(C_6H_{10}O_5)_n$ [7, 12].

Главный сторонник теории малых молекул – **К. Гесс** полагал, что элементарной формой целлюлозы является ангидроглюкоза ($n = 1$), связанная силами ассоциации в крупные молекулярные агрегаты. Причиной ассоциативной связи молекул ангидроглюкозы Гесс считал амфотерный характер молекул ангидроглюкозы (кислые свойства кислородных мостиков, находящихся в положениях 1–4 и 1–5) (рис. 2) [8, 13].

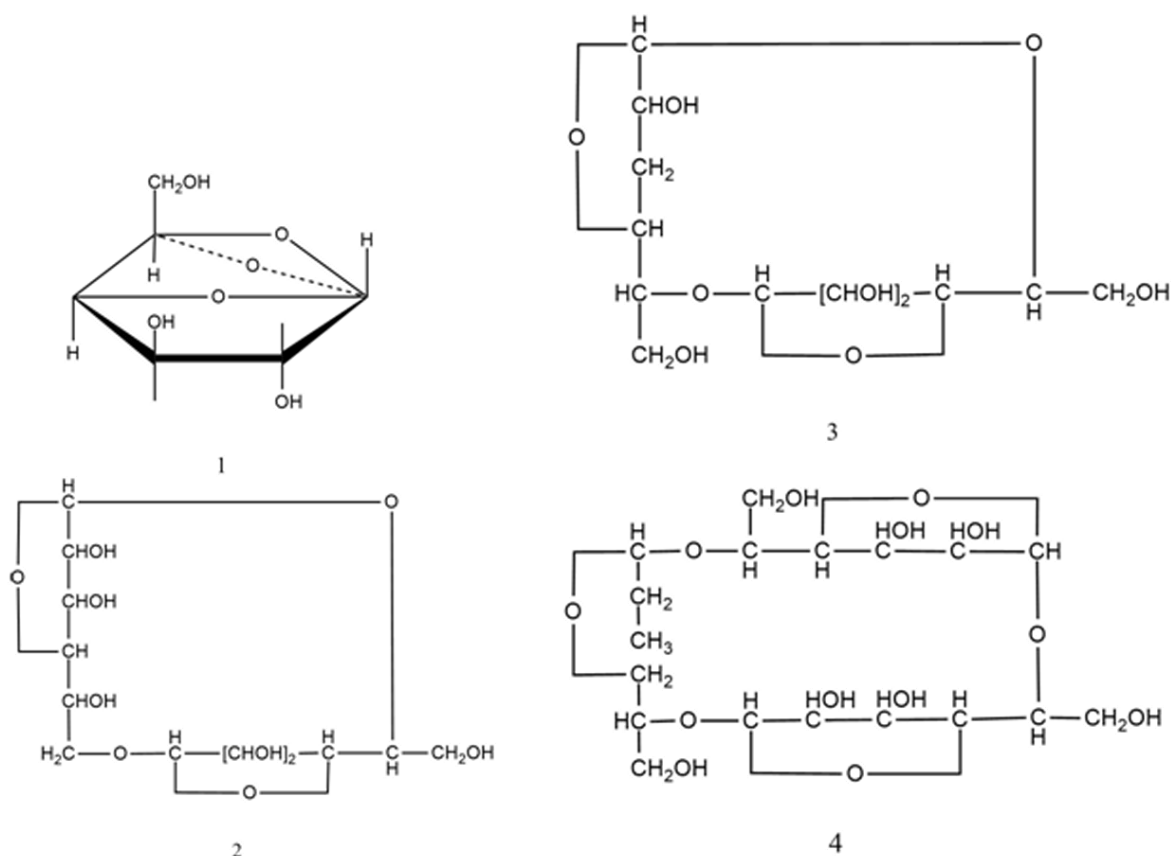


Рис. 1.2. Формулы целлюлоза согласно теории малых молекул: Гесса (1), Каррера (2), Прингсхейма (3), Ирвайна (4)

Теории малых молекул был нанесен удар работами **Р. Вильштеттера** и **И. Цехмейстера** (1930 г.), получившими при гидролизе целлюлозы концентрированной соляной кислотой олигосахариды со степенью полимеризации от 2 до 6.

Согласно мицелярной теории строения целлюлозы, выдвинутой **М. Ниггели** в дальнейшем разработанной **Х. Марком** и **К. Мейером** (1932), целлюлоза рассматривалась как олигомерный продукт биосинтеза, соединяющий по 100–150 звеньев ангидроглюкозы в цепи, объединенные силами ассоциации в мицеллы из 40–60 цепей, расположенных параллельно [14].

Высокомолекулярная теория **Х. Штаудингера** (1937) уже рассматривала целлюлозу как высокомолекулярное соединение линейного строения с числом элементарных звеньев — остатков глюкозы более 2000 (рис. 1.3) [15].

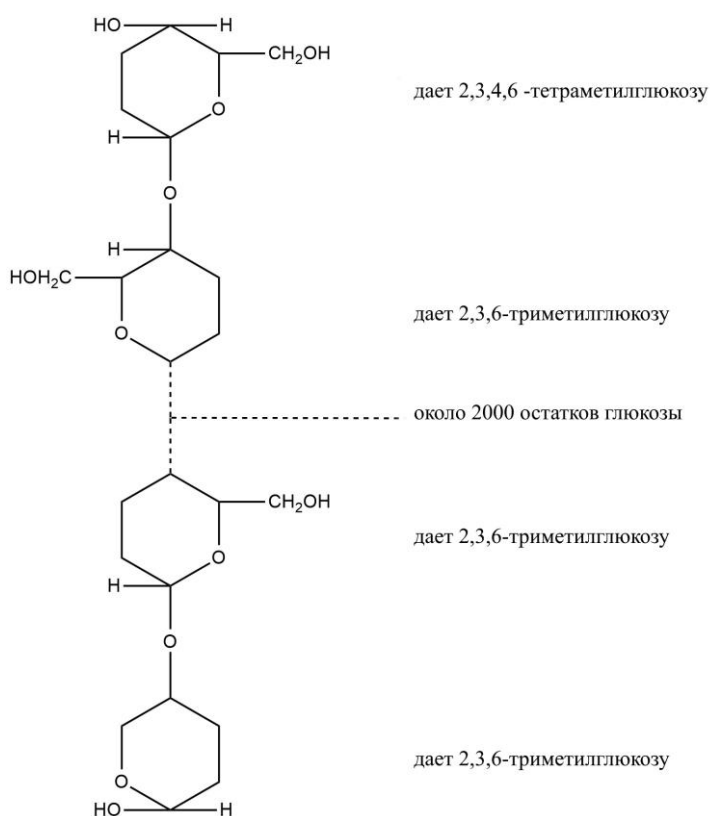


Рис. 1.3. Строение целлюлозы, по Штаудингеру

В дальнейшем, работы **Хеурса**, **Х. Марка**, **К. Мейера**, **Х. Штаудингера**, **К. Гесса**, **Е. Отта**, и наших соотечественников — **П.П. Шорыгина**, **В.А. Каргина**, **З.А. Роговина**, **Н.И. Никитина** и **В.И. Шаркова** в теорию строения целлюлозы было внесено много нового, и в настоящее время она представляет собой стройную систему взаимосвязанных данных, отвечающую на многие вопросы [1].

Многие данные о химическом строении макромолекул целлюлозы, и особенно о строении ее элементарных звеньев, в настоящее время являются бесспорными:

- целлюлоза – жесткоцепной полимер стереорегулярного строения с эмпирической формулой $[C_6H_{10}O_5]_n$, или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$;
- элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток D-глюкозы (ангидро-D-глюкоза);

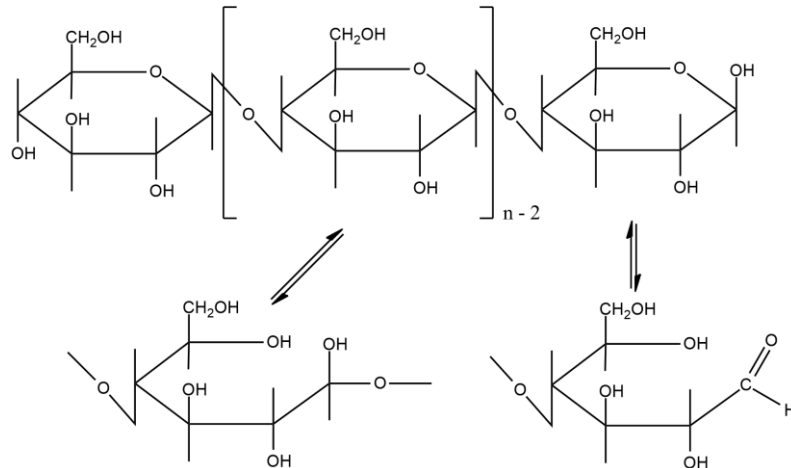


Рис. 1.4. Структура макромолекулы целлюлозы

За счет конформационных превращений, поворота вокруг гликозидных связей и межмолекулярных взаимодействий макромолекулы целлюлозы могут образовывать аморфные надмолекулярные структуры складчатого типа или даже кристаллические участки, называемые кристаллитами (рис. 1.5) [1].

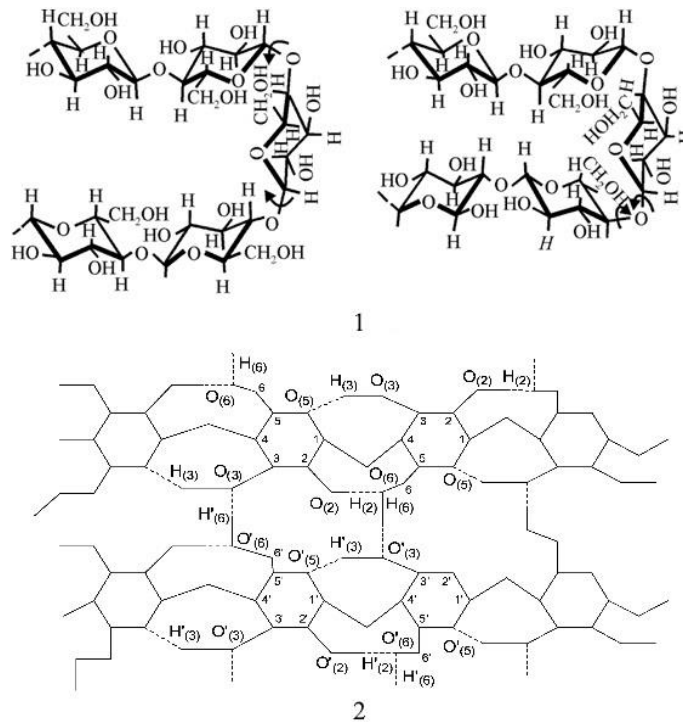


Рис. 1.5. Надмолекулярные складчатые структуры (1) и кристаллиты (2) целлюлозы

– остаток D-глюкозы, находящийся на одном конце макромолекулы целлюлозы, является редуцирующим (восстанавливающим), поскольку может существовать в открытой альдегидной форме;

– существуют данные о наличии в макромолекуле целлюлозы «слабых», или «чувствительных», связей за счет присутствия в макромолекуле звеньев с открытой цепью, осуществляющих ацетальные

связи с соседней макромолекулой в количестве 1 на 250 звеньев нормального строения (рис. 1.4);

– макромолекулярная структура и линейность строения целлюлозы были доказаны выделением промежуточных продуктов гидролиза с разными степенями полимеризации, а также очень малым содержанием редуцирующих звеньев;

1.3 Гемицеллюлозы – нецеллюлозные полисахариды древесины

Французский исследователь **Фреми** в опубликованной им в Париже в 1861 году «Органической химии» предположил существование 5 изомерных форм клетчатки: **ксилозы, пароксилозы, фиброзы, медулозы и дермозы**, находящихся в древесной зелени, клетках сердцевины, лубяных и древесных волокнах, сердцевинных лучах и клетках эпидермы, отличающихся по способности растворяться в реактиве **Швейцера** и химической активности по отношению к различным реагентам.

Впервые термин гемицеллюлоза (лат. *hemi* – полу) для совокупности этих компонентов древесины был использован в работах **Е. Шульце** в 1891 г. для обозначения компонентов клеточной стенки древесной клетки, способных извлекаться водными растворами щелочей и гидролизироваться разбавленными кислотами при кипячении, в отличие от целлюлозы, только набухающей в щелочных растворах и устойчивой к кислотному гидролизу в указанных условиях [16].

Другим исследователем – **Л. Уайзом** к этому определению гемицеллюлозы было добавлено, что она в том виде, в котором содержится в клеточной стенке, не растворяется в холодной воде и нейтральных органических растворителях, в отличие от растворимых полисахаридов пектиновых веществ и камедей [17].

Ранее считалось, что гемицеллюлоза представляет собой промежуточный продукт биосинтеза целлюлозы, этим и объяснялось происхождение ее названия, которое использовалось в единственном числе [18]. В настоящее время этот термин используется только во множественном числе – **гемицеллюлозы**.

Сравнительно недавно существовало представление о гемицеллюлозах древесины как о гомополимерах – пентозанах, метилпентозанах, гексозанах, полиуроновых кислотах. Однако в результате проведения многочисленных работ ученые многих стран мира выяснили, что гомополимерные полисахариды не свойственны для древесины и в ее состав входят смешанные полисахариды разветвленного строения, макромолекулы которых включают в себя остатки пентоз, метилпентоз, гексоз, уроновых кислот. Макромолекулы гемицеллюлоз различаются природой остатков моносахаридов, характером связи между ними, степенью разветвленности, молекулярной массой, полидисперсностью и поэтому чрезвычайно разнообразны.

В разное время и различными исследователями для обозначения гемицеллюлоз были предложены следующие термины:

- полиозы (Штаудингер, Роговин);
- сопутствующие углеводы (Гессе);
- целлюлозаны (Норман).

Однако термин «гемицеллюлозы», предложенный Шульце, и в настоящее время наиболее распространен и признан.

При графическом изображении структурных формул макромолекул полисахаридов гемицеллюлоз применяются международные символы, обозначающие остатки моносахаридов, которые образуют элементарные звенья, характерные функциональные группы (табл. 1.1) и типы связей между элементарными звеньями.

В настоящее время определено строение многих гемицеллюлоз, разнообразие которых оценивается сотнями индивидуальных соединений.

В частности, основными представителями гемицеллюлоз древесины хвойных пород являются галактоглюкоманнаны, 4-о-метилглюкоронарабоксиланы и арабогалактаны, лиственных пород – 4-о-метилглюкоронксиланы и глюкоманнаны, отличающиеся особенностями строения, в зависимости от принадлежности к той или иной древесной породе (рис. 1.6) [1].

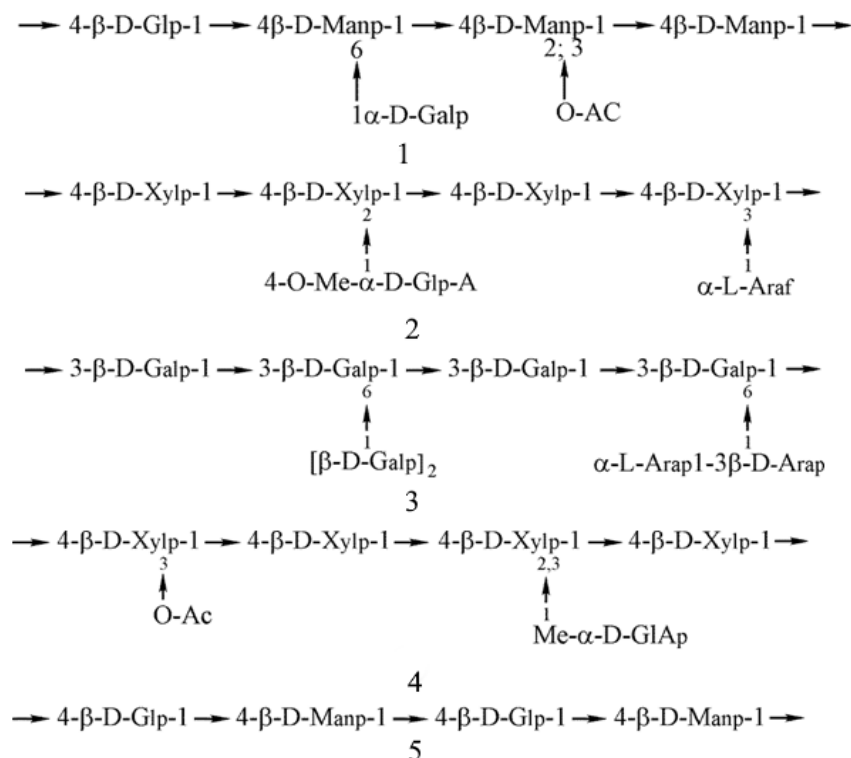


Рис. 1.6. Структурные формулы основных типов гемицеллюлоз древесины хвойных пород: 1 – галактоглюклманнан, 2 – 4-о-метилглюкоронксилан, 3 – арабогалактан; лиственных пород: 4 – 4-о-метилглюкоронксилан, 5 – глюкоманнан

Таблица 1.1
Международные символы для обозначения остатков моносахаридов и функциональных групп

Остатки моносахаридов, функциональные группы	Структурная формула	Международный символ
D-глюкопираноза		D-Glp
D-маннопираноза		D-manp
D-галактопираноза		D-Galp
D-ксилопираноза		D-Xylp
L-арабафураноза		L-Araf
L-рамнопираноза		L-Rhap
D-глюкуроновая кислота		D-Glap
D-галактуроновая кислота		D-GalAp
4-O-метил D-глюкуроновая кислота		4-O-Me-D-GlAp
Метоксильная группа	-O-CH ₃	-O-Me
Ацетильная группа		-O-Ac

1.4. Лигнин как инкрустирующее вещество

В 1838 г. французский исследователь **А. Пайен** высказал предположение, что «древесная целлюлоза пропитана инкрустирующими веществами или различно с этими веществами агрегирована». В процессе выделения целлюлозы из древесины он наблюдал растворение этих веществ. При попытке их выделения в чистом виде была получена серия препаратов, загрязненных тем или иным содержанием целлюлозы. Эти препараты получили названия: **лигноза, лигنون, лигнереза, лигнин**. Позднее термин «**лигнин**» был использован для обозначения всего «**инкрустирующего материала**» (лат. *lignum* – дерево) [19].

Этим соединениям, которые повышают содержание углерода в древесине по сравнению с целлюлозой, согласно его исследованиям, приписывалась формула $C_{35}H_{48}O_{20}$.

Другой французский исследователь **Фреми** в начале 1850-х годов, изучая «**межклеточное вещество**», определил его «нерастворимость в серной кислоте, растворимость в белильных растворах и превращение в желтое смолистое вещество при действии азотной кислоты, хорошо растворимая в едком кали». Свойства межклеточного вещества, полученного из различных растительных тканей, позволили ему принять 3 изомерных его видоизменения: **экзофиброзу (лубяные волокна), экзомедулозу (сердцевинные лучи), восколозу (сосуды)**, кроме этого, им было исследовано «жироподобное» вещество верхнего слоя эпидермы, названное им «**кутозой**» и главный компонент клеток корки – **суберин**. Последующие исследования сделали выводы **Фреми** сомнительны и позволили считать, что стенки всех растительных клеток состоят из клетчатки «тождественны во всех растениях и отличающихся только разным содержанием инкрустирующего вещества – **лигнина**».

Шульце в своей работе 1857 года приписывал лигнину эмпирическую формулу $C_{19}H_{24}O_{10}$ и утверждал, что он составляет до 50% всей массы древесины.

Вишнер и Вагнер в 1878 году исследовали реакции лигнина серной кислотой и хлором, дающие черную окраску, при растворении в едком кали в присутствии серноанилиновой соли – темно-желтую, а с флороглюцином в присутствии соляной кислоты – ярко-красную, положив тем самым начало качественному анализу лигнина

По мере развития химии древесины понятие «**лигнин**» приобретало более узкий, конкретный смысл, и в настоящее время под этим термином подразумевается группа родственных высокомолекулярных компонентов древесины, общим признаком которых является нерастворимость в концентрированных кислотах (72%-й серной и 41%-й соляной). Многообразие этих компонентов вследствие отличий в строении, в зависимости от нахождения в древесине той или иной древесной породы, делает

целесообразным применение этого термина во множественном числе – **лигнины**.

По своему распространению лигнины занимают второе место после целлюлозы среди органических соединений на поверхности нашей планеты.

Содержание лигнина является признаком высокой степени организации растений. Так, безусловно, он содержится в высших растениях, начиная с папоротникообразных.

Лигнин придает клеткам растения гидрофобность, позволяющую им сохранять форму при соприкосновении с водой и водными растворами, а также прочность и жесткость, играя роль связующего в древесине как в природном армированном пластике.

Образование лигнина в растительных клетках является следствием их жизнедеятельности с одной стороны, накопление же лигнина в растительной клетке является причиной прекращения ее жизнедеятельности – с другой. Так, окончание процесса лигнификации обычно совпадает с прекращением жизнедеятельности клетки, и лигнин является необратимым конечным продуктом метаболизма в растении [1, 20].

За годы исследования неоднократно высказывалось мнение об отсутствии лигнина в древесине. Предполагалось, что в ней присутствует единый углеводный комплекс, очень лабильный и способный под влиянием различных реагентов трансформироваться с образованием ароматических соединений. **И. Гильперт, Г. Шульц, П. Сартен и Л.П. Жеребов** в своих работах попытались доказать, что он образуется в момент выделения из древесины, однако изучение УФ-спектров поглощения древесины показали обратное [21].

Первая формула лигнина была предложена в конце XIX в. **С. Кроссом** и **Е. Бивеном**. Она представляла лигнин как гидроароматическую структуру и не объясняла многочисленность реакций лигнина, открытых после ее опубликования. Представление о гидроароматической природе лигнина заложено и в формуле **В. Шраута**, опубликованной несколько позднее и выведенной теоретически на основании представления о превращении углеводов в лигнин (рис. 1.7) [22].

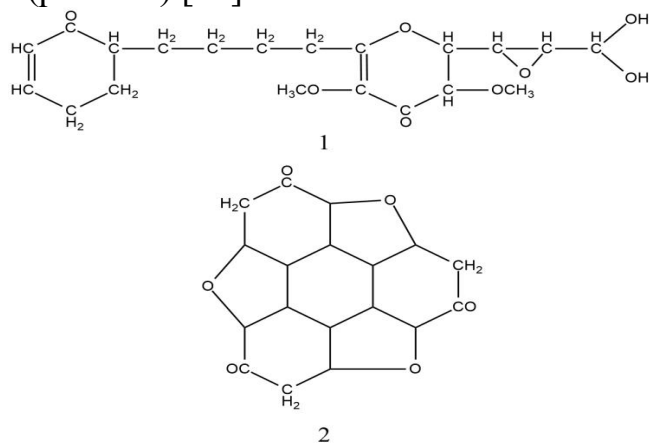


Рис. 1.7. Формулы лигнина как гидроароматического соединения:
1 – Кросса и Бивена, 2 – Шраута

Первой формулой, признавшей ароматическую природу лигнина, была формула **И. Классона**, опубликованная в 1908 г., но она не раскрывала его высокомолекулярного строения. Еще одна формула лигнина, но уже как соединения олигомерно-ароматической природы, была предложена **К. Кюршнером** (рис. 1.8) [23].

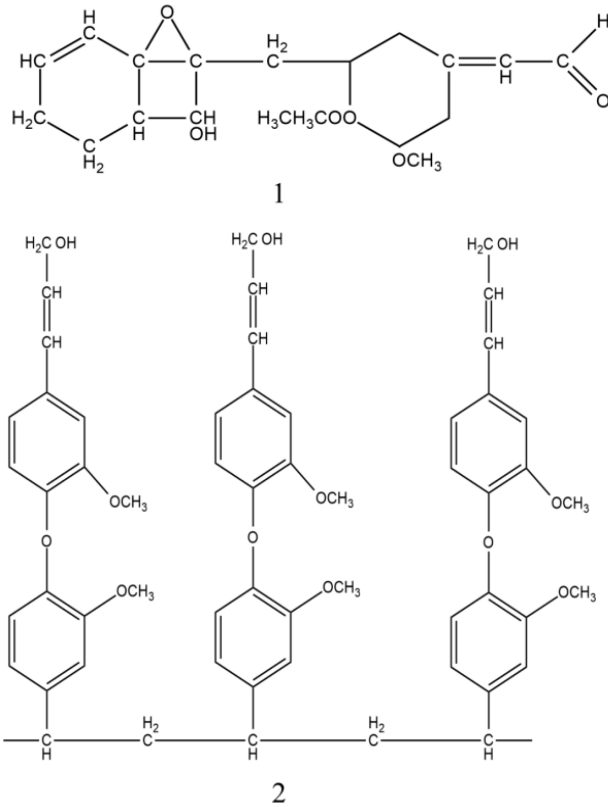


Рис. 1.8. Формулы лигнина как низкомолекулярного ароматического соединения: 1 – Класона, 2 – Кюршнера

На основании изучения продуктов этанолиза и гидрогенолиза древесины **Х. Гибберт** предложил формулу лигнина как линейного ароматического полимера. В работах **Н.Н. Шорыгиной** по разложению лигнина натрием в жидком аммиаке лигнин представлен как разветвленный полимер. И в первом, и во втором случае лигнин содержит только простые эфирные связи между элементарными звеньями (рис. 1.9) [24].

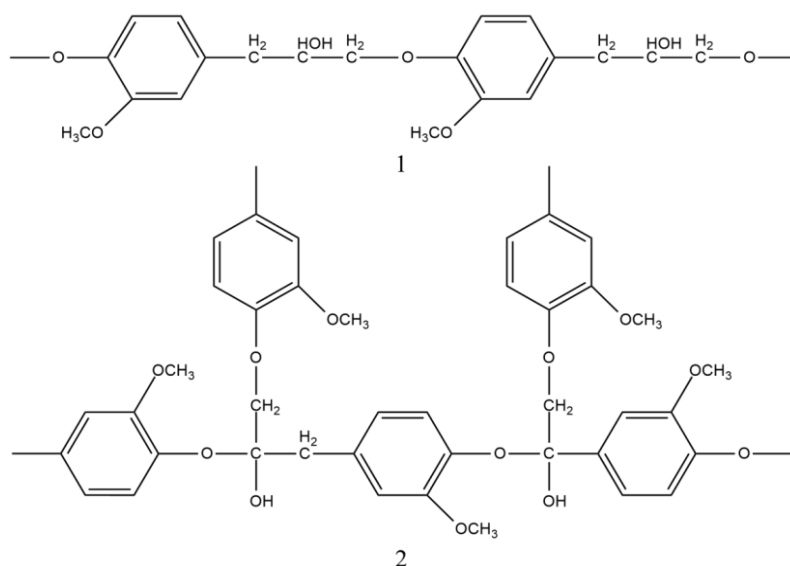


Рис. 1.9. Формулы лигнина как линейного полимера с простыми эфирными связями: 1 – Гибберта, 2 – Шорыгиной

Строение макромолекул лигнинов нельзя описать простой комбинацией мономерных единиц с одним или несколькими типами связей, поэтому структура лигнина остается до последнего времени предметом моделирования [25].

Впервые модель лигнина как линейного полимера, содержащего не только простые эфирные, но и углерод-углеродные связи, включавшая девять гваяцилпропановых единиц, предложил **Е. Адлер** в 1957 г. (рис. 1.10) [26].

Большую работу по изучению и моделированию структуры лигнина проводил **К. Фрейденберг**. Многие стадии биосинтеза лигнина были изучены благодаря проведенному им синтезу искусственного лигнина — **дегидрополимера (ДГП)**, полученного дегидрированием вне растительной клетки в присутствии ферментов — **фенолоксидазы, лаказы и пероксидазы смеси *n*-кумарового, кониферилового и синанового спиртов** в мольном соотношении 7:40:3 с последующим сравнением свойств полученного продукта с **лигнином Бьеркмана**, выделенным из хвойной древесины. В большинстве случаев свойства оказались идентичными [27].

В результате работ, проведенных в 1964–1968 гг. **Фрейденбергом**, была предложена схема фрагмента макромолекулы хвойного лигнина, состоящая из 18 фенилпропановых единиц, при этом вся макромолекула, содержащая, как предполагалось, более 100 фенилпропановых единиц (ФПЕ). В этой модели 14,5 из 18 представленных ФПЕ — гваяцилпропановые, 2,5-п-оксифенилпропановые и 1-сирингилпропановая структурные единицы (рис. 1.11) [28].

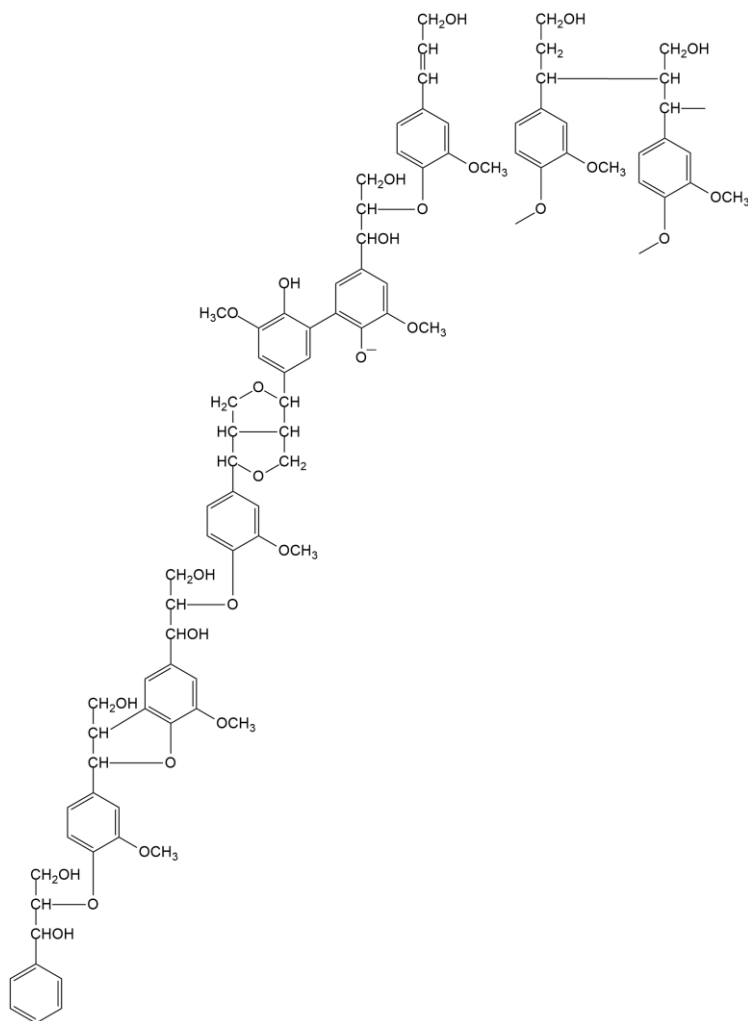


Рис. 1.10. Схема строения хвойного лигнина по Адлеру

Состав элементарного звена, по схеме **Фрейденберга**, соответствовал формуле $C_9H_{8,05}O_{2,43}(OCH_3)_{0,92}$ с молекулярной массой 182,5 Да.

Практически все элементарные звенья схемы отличаются друг от друга, что является характерным свойством лигнина, но для объяснения всех возможных, в том числе и редких, элементов структуры схему следовало бы значительно расширить.

Позднее **Фрейденберг** опубликовал аналогичную схему строения фрагмента лиственного лигнина. Она состояла из 15 структурных единиц, 7 из которых представлены производными гваяцилпропана и 8 — производными сиригилпропана (рис. 1.12) [1].

В 1971 г. **Х. Нимцем** была предложена схема фрагмента макромолекулы лиственного лигнина включающую в себя уже 25 структурных единиц (рис. 1.13), а в 1991 г. **Ж. Сакакибара** — схему фрагмента макромолекулы хвойного лигнина, содержащую 28 структурных единиц (рис. 1.14) [1].

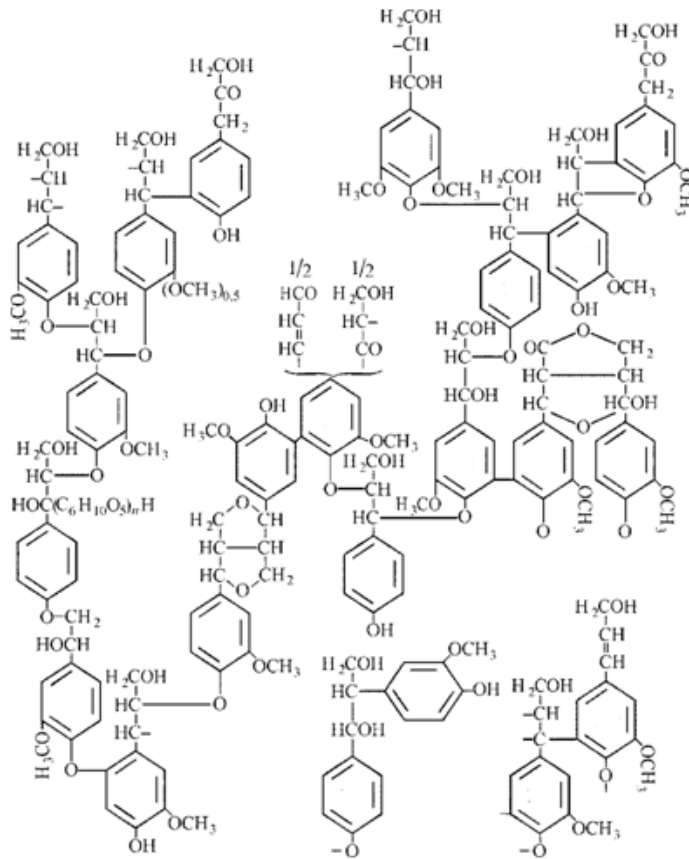


Рис. 1.11. Схема фрагмента макромолекулы хвойного лигнина по Фрейденбергу

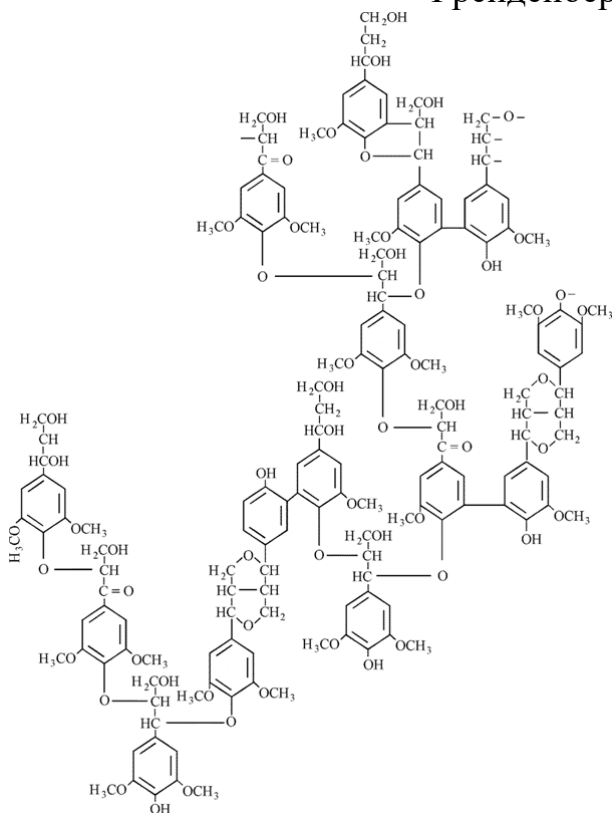


Рис. 1.12. Схема фрагмента макромолекулы лиственного лигнина по Фрейденбергу

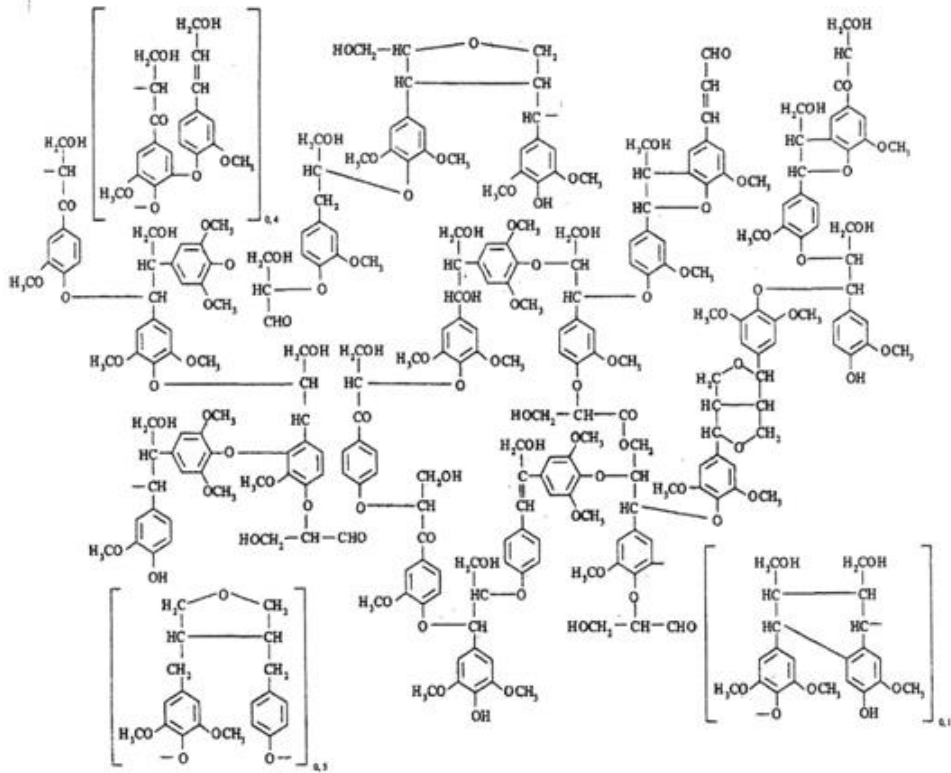


Рис. 1.13. Модель структуры лигнина бука по Нимцу

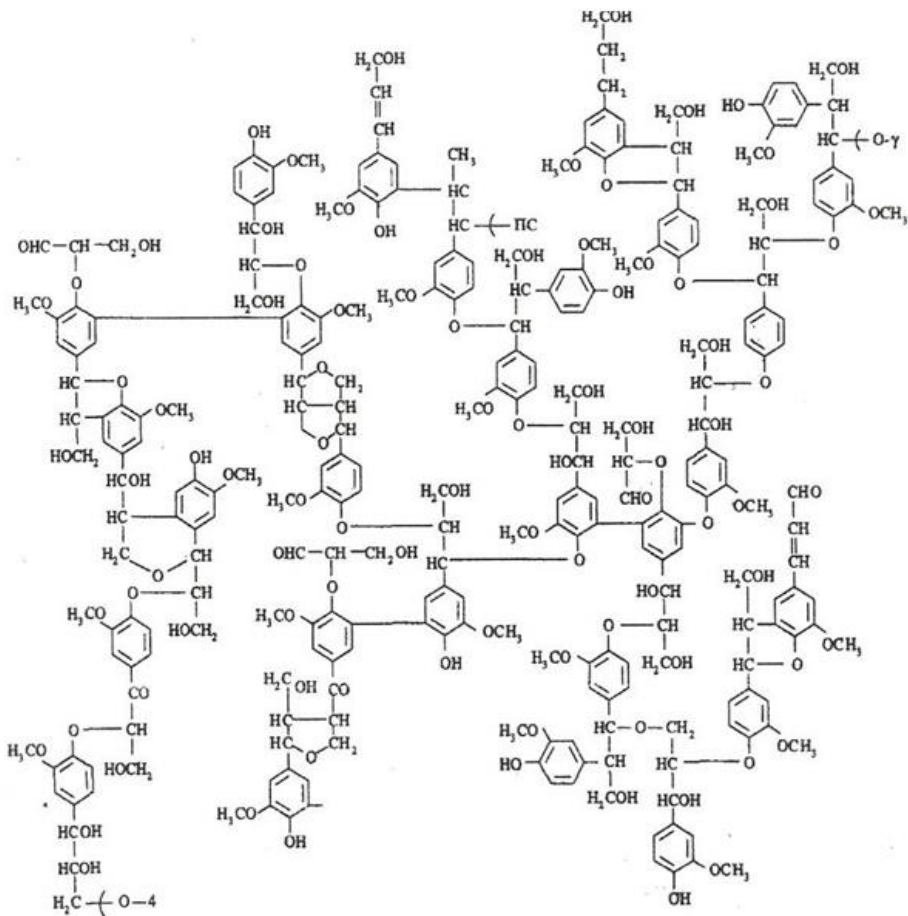


Рис. 1.14. Модель структуры лигнина ели по Сакакибаре

Кроме моделей, представляющих собой фрагменты макромолекул лигнинов, построенные случайным сочетанием мономерных звеньев, типов связей и функциональных групп, были предложены большие структурные модели хвойного лигнина, построенные с помощью ЭВМ. Первую такую модель опубликовал Глессер в 1974 г. Она состояла из 80 фенилпропановых единиц. Затем модель расширили и уточнили детали (1981), после чего она уже состояла из 94 структурных единиц с общей молекулярной массой более 17 000 Да (рис. 1.15). Построение этой модели основано на обширной аналитической информации с использованием как химических, так и современных физико-химических методов анализа: ПМР-спектроскопии, гельпроникающей хроматографии, газовой хроматографии и масс-спектроскопии [29].

Модель количественно отображает почти все известные типы связей между ФПЕ и функциональные группы природного хвойного лигнина и дает наглядное представление о строении этого сложнейшего природного высокомолекулярного соединения. Порядок расположения отдельных структур в модели был выбран в известной мере произвольно, так как макромолекулы лигнинов не строятся с помощью матриц, обеспечивающих их точное воспроизводство, и при их биосинтезе имеет место элемент случайности.

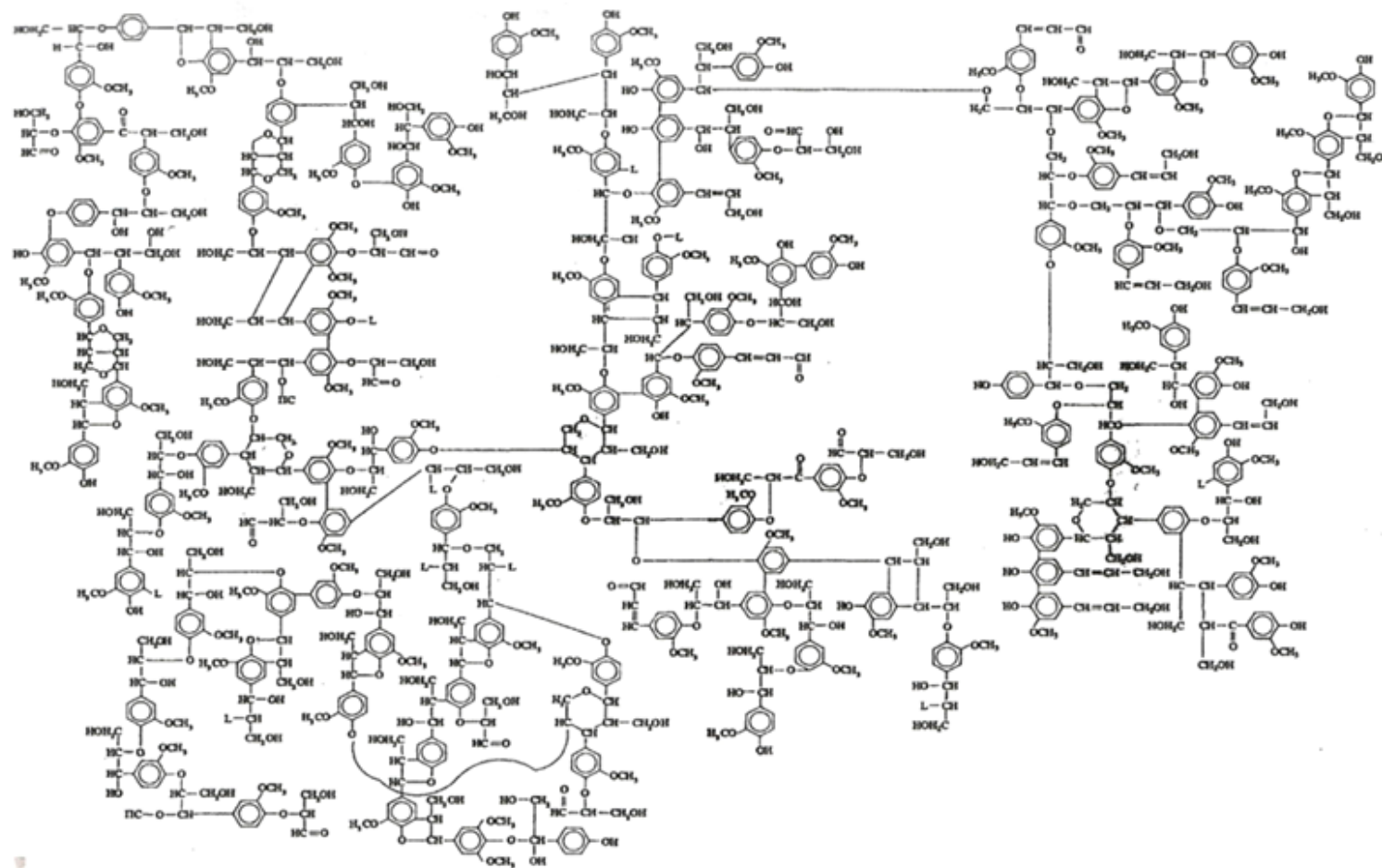
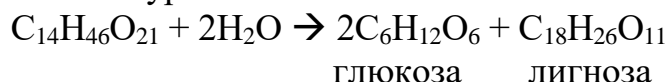


Рис. 1.15. Модель структуры хвойного лигнина по Глессеру

1.5 Лигноуглеводный комплекс древесины как единое целое

В 1867 году **Эрдманн** на основании своих исследований пришел к выводу, что древесина должна быть рассмотрена не как смесь нескольких веществ, а как единое соединение названное им **ГЛЮКОЛИГНОЗОЙ** с эмпирической формулой $C_{30}H_{46}O_{21}$. При кипячении с соляной кислотой это соединение разлагалось по уравнению:



При сплавлении с едким кали **лигноза** (лигноуглеводный комплекс – **ЛУК**) давала пирокатехиновую кислоту, а при обработки азотной кислотой – клетчатку.

Эрдманн утверждал наличие в древесине ароматических структур (**лигнин**) в отличии о **Шульце**, отрицавшем это.

В 1879 году **Томсен** обрабатывая раствором едкого кали древесные опилки извлек из них вещество изомерное с клетчаткой и названное им «**древесной камедью**» (смесь **гемицеллюлоз**). Это вещество растворялось в горячей воде и осаждалось из раствора спиртом, его содержание в различных древесных породах и частях древесных растений сильно разнилось и достигала 26%. **Фреми** эти вещества, по-видимому, объединял под термином **пектоза**. [1]

Результаты анализа исследований, проведенных в последнее время, позволяют утверждать, что **древесинное вещество**, состоящее из **целлюлозы**, **гемицеллюлоз** и **лигнина**, связанных между собой химическими связями и межмолекулярными взаимодействиями, следует рассматривать как единый **лигноуглеводный комплекс**, представляющий собой подобие твердого раствора (рис. 1.16), формирующего физическую структуру древесины (рис. 1.17) [30].

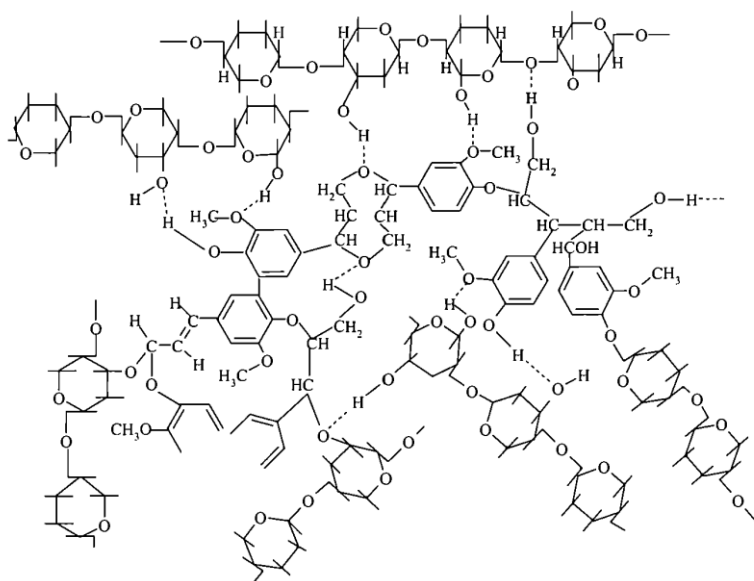


Рис. 1.16. Схема строения древесинного вещества как твердого раствора

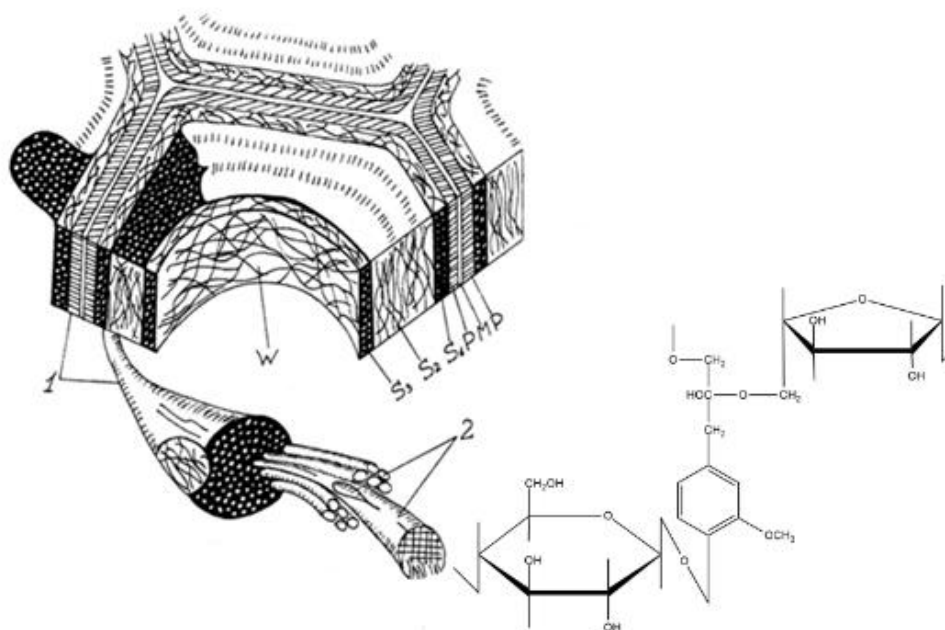


Рис. 1.17. Лигноуглеводный комплекс физической структуры древесины.

Список литературы к главе 1

- [1] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. В 2 т. М.: МГУЛ. 2015, Т. 1. 480 с. Т. 2. 632 с.
- [2] Бунге Н.А. Химическая технология ч II. Выпуск 1 Топливо. Киев: университетская типография, 1883 – 334 с.
- [3] Нердлингер Г. Технические свойства древесины. СПб.: Тип. тов. «Обществ. польза», 1868. 444 с.
- [4] Шорыгин П.П. Химия целлюлозы. М.: Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1936. 419 с.
- [5] Ванин С.И. Древесиноведение. Л.: Гослестехиздат, 1934. 548 с.
- [6] Никитин Н.И. Очерк по химии древесины: с кратким очерком строения древесины Л.А. Иванова. Л.: Науч. хим.-тех. изд-во. Гос. Тип. им. И. Федорова, 1926. 197 с.
- [7] Ушаков С.Н. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Л.; М.: Госуд. науч.-техн. изд-во химич. литературы, 1941. 504 с.
- [8] Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников. Л.: ОНТИ-Госхимтехиздат, 1934. 620 с.
- [9] Марк Г. Физика и химия целлюлозы. Л.: ОНТИхимтеорет, 1935. 402 с.
- [10] Васечкин В.С., Мишин А.Д. Химическая переработка древесины. Свердловск. М.: Гослестехиздат, 1933. 264 с.
- [11] Гейзер Э. Химия целлюлозы. М.: Изд. Техн. эконом. совета бум. пром-ти, 1923. 189 с.

- [12] Даванков А.Б. Лабораторные работы по химии целлюлозы и целлюлозным пластикам. М.: Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1939. 236 с
- [13] Адамкович Е.С. Химия древесины с основами органической химии. Свердловск; М.: Гослестехиздат, 1936. 203 с.
- [14] Роговин Г.А., Шоригина Н.Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.; Л.: ГХИ, 1953. 678 с.
- [15] Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1935. 554 с.
- [16] Демьянов Н.Я., Прянишников Н.Д.. Общие приемы анализа растительных веществ. М.; Л.: Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1934. 340 с.
- [17] Хаулей Л.Ф., Уайз Л.Е. Химия древесины. М.; Л.: ГНТИ Красный печатник, 1931. 250 с.
- [18] Перелыгин Л.Н. Древесиноведение. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1949. 375 с.
- [19] Сергеева А.С. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1954. 139 с.
- [20] Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1951. 496 с.
- [21] Уайз Л., Джан Э. (ред.) Химия древесины. В 2 т. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1959. Т. 1. 608 с. Т. 2. 557 с.
- [22] Фукс В. Химия лигнина. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1936. 368 с.
- [23] Шеттле И.Г. Химия лигнина. М.–Л.: Гос. изд-во легкой пром., 1937. 159 с.
- [24] Тольский П.А. Очерки по химии лигнина. М.; Л.: Гослестехиздат, 1933. 70 с.
- [25] Хеглунд Э. Химия древесины. М.: Гос. лесное техн. изд-во, 1933. 268 с.
- [26] Никитин В.М. Лигин. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1961. 316 с.
- [27] Адлер Е. Новейшие исследования структуры и реакций лигнина // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: по материалам междунар. симп. в Гренобле. М.: Лесная пром-сть, 1969. С. 36–46.
- [28] Фрейденберг К. К вопросу о химии и биогенезе лигнина // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: по материалам междуна. симп. в Гренобле. М.: Лесная пром-сть, 1969. С. 3–13
- [29] Lignin: properties and materials. Eds. W.G. Glasser, S. Sarkanen. Washington: American Chemical Society, 1989, 545 p.
- [30] Физическая химия лигнина / под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. М.: Академкнига, 2010. 489 с.

Глава 2. АНАТОМИЯ ДРЕВЕСИНЫ КАК ФАКТОР ЕЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

«Древесина представляет сложное вещество, как в анатомическом, так и в химическом отношении»

Л. Уайз, 1926 г.

В химических технологиях переработки древесины большое внимание традиционно уделялось особенностям строения и функциональной активности соединений, образующих клеточную стенку. Однако активность древесинного вещества в различных химико-технологических процессах обусловлена не только химическим строением компонентов лигноуглеводного комплекса, но и особенностями анатомического строения растительных тканей [1].

Анатомическое строение растений интересовало человека издавна. Современник Платона и Аристотеля – древнегреческий философ **Теофраст** – впервые описал анатомическое строение стеблей растительных организмов, охарактеризовав их макростроение и выделив **сердцевину, древесину и кору**.

Дальнейшие исследования строения растений продолжились только с изобретением микроскопа, что позволило подробнее изучить древесные ткани и их клеточное строение. Впервые наличие клеток зафиксировал английский физик **Р. Гук**, который в труде «Микрография или физиологическое описание мельчайших тел, исследованных с помощью мельчайших стекол», опубликованной в 1665 г., описал пробковые ткани, исследованные с помощью сконструированного им микроскопа, при этом обнаружив полости в их структурах, которые и назвал **клетками**.

Основоположниками анатомии растений как науки являются итальянский ученый **М. Мальпиги** и английский ученый **Н. Грю**. Оба, работая самостоятельно, представили доклады по анатомии растений в Лондонском королевском обществе в 1671 г. **М. Мальпиги** описал строение **коры, стебля, ветвей, почек** и т. д., а также строение и форму **сосудов**, названных им трахеями. **Н. Грю** ввел в научный оборот термин «**растительная ткань**», разделив клетки и ткани на **прозенхимные** (от греч. «pros» – возле и «enchyma» – налитое, наполняющее) и **паренхимные** (от греч. «para» – рядом) [2]. Прозенхимные клетки являются мертвыми, а паренхимные в большинстве случаев, живыми.

2.1 Древесные ткани и клетки

В начале XIX в. в связи с совершенствованием микроскопической техники познания в анатомии растений продвинулись вперед. К настоящему

времени строение древесных растений изучено достаточно подробно и многие накопленные знания являются неоспоримыми.

Основными клеточными элементами древесины-**ксилемы** (от греч. «xylon» – срубленное дерево) хвойных древесных растений являются **трахеиды**. Трахеиды (от лат. «tracheia» – дыхательное горло) – вытянутые **прозенхимные клетки** со слегка суженными и обычно тупыми окончаниями. Трахеиды представляют собой продольную систему древесины, а на торцевых срезах они располагаются концентрическими рядами — **годовыми кольцами**, представляющими собой продолжение таких же рядов клеток **прикамбиальной зоны** [3].

Живые **паренхимные клетки** в хвойной древесине немногочисленны, так как хвойные породы накапливают часть питательных веществ в хвое. Паренхимные клетки представляют собой округлые или многогранные тонкостенные клеточные элементы, составляющие основу **сердцевинных лучей** (лучевая паренхима), **сердцевины**, **камбия**, прикамбиальной зоны и **луба** (вертикальная паренхима). К живым клеткам также относятся **эпителиальные клетки**, выстилающие внутреннюю поверхность таких образований, как **смоляные ходы**, и продуцирующие **физиологическую смолу**. Смоляные ходы характерны только для хвойных древесных пород, в лиственных их нет. Различают вертикальные и горизонтальные смоляные ходы, последние иногда располагаются в многорядных сердцевинных лучах. Смоляные ходы заполнены физиологической смолой, выполняющей роль антисептика при ранении дерева.

Древесина лиственных пород в отличие от древесины хвойных пород состоит из большего количества анатомических элементов и их переходных форм, расположенных менее упорядоченно. Проводящую функцию у лиственных пород выполняют в первую очередь **сосуды**, а также трахеиды (**волокнистые** или **сосудистые**).

Сосуды – специализированные водопроводящие элементы, занимают довольно большую часть объема ствола [4]. Сосуды представляют собой длинные вертикальные трубки, состоящие из члеников – отдельных коротких клеток с широкими полостями и тонкими стенками [5].

Анатомические элементы лиственных пород трансформировались из анатомических элементов древних голосеменных растений, отличительной особенностью которых является наличие таких водопроводящих элементов, как сосуды [6]. Сосуды образовались путем срастания нескольких трахеид с последующим исчезновением клеточных стенок между ними. Внутри сосудов иногда образуются выросты – **тиллы**, содержащие большое количество **таннинов** (от фр. «tanner» – дубить кожу).

Промежуточным элементом между трахеидой и сосудом принято считать сосудистую трахеиду – неперфорированную клетку с признаками и механического волокна, и сосуда [7]. Сосудистые трахеиды – элементы, которые являются переходной формой между типичными трахеидами и

сосудами и содержатся в древесине в небольшом количестве, и обнаруживаются не у всех пород.

Волокна либриформа (от лат. «libri» – лыко и «forma» – вид) образуют механическую ткань, занимая наибольшую долю древесины ствола лиственных пород. Представляя собой типичные клетки древесины лиственных, они в процессе эволюционного развития образовались из трахеид голосеменных древесных растений. В этом эволюционном процессе совершенно отчетливо прослеживаются два направления: утолщение клеточных стенок и увеличивающаяся редукция окаймленных пор в них [7].

Паренхимных клеток в лиственной древесине значительно больше, чем в хвойной (иногда более 30 %) и сосредоточены они в основном в сердцевинных лучах. В древесине тропических лиственных пород иногда присутствуют образования, называемые **камедными ходами** (аналогичные смоляным ходам хвойных), полости которых заполнены веществами углеводного характера – **камедями**, гумми (лат «gummi» – сок)

Основные анатомические элементы хвойных и лиственных древесных растений представлены на рис. 2.1 и 2.2 [4], а их характеристики в табл. 2.1–2.3 [8].

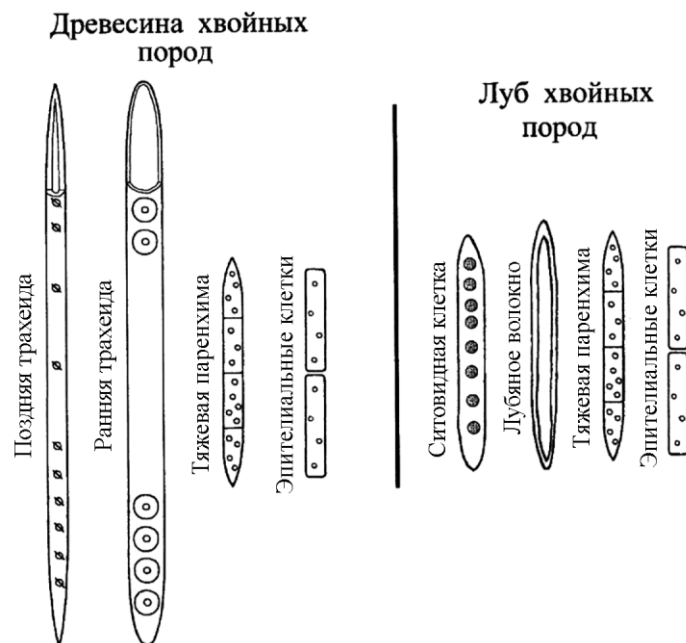


Рис. 2.1. Основные анатомические элементы хвойных пород



Рис. 2.2. Основные анатомические элементы древесины лиственных пород

Таблица 2.1

Содержание анатомических элементов древесины относительно объема (%)

Анатомические элементы		Хвойная древесина		Лиственная древесина	
		пределы колебаний	среднее значение	пределы колебаний	среднее значение
Волокна	Трахеиды, волокна либриформа	89...96	92	—	—
		—	—	36...76	56
Сосуды		—	—	10...34	22
Сердцевинные лучи		5...7,5	6,2	11...28	15
Вертикальная паренхима		1...2	1,3	2...12	7
Смоляные ходы		0,1...0,9	0,5	—	—

Стенки прозенхимных клеточных элементов, и хвойных (трахеиды), и лиственных (волокна либриформа, членики сосудов) не являются сплошными, в них присутствуют отверстия округлой или щелевидной формы (**простые поры**), либо отверстия с клапаном, т. е. **окаймленные поры**. Окаймленная пора – это камера, внутри которой на пористой мембране (**маргинальная зона**) расположен клапан (**торус**), закрывающий поочередно

отверстия (**порус**) с одной или с другой стороны, уравнивая давление жидкости между соседними клетками.

Таблица 2.2
Содержание анатомических элементов древесины относительно площади поперечного сечения (%)

Вид	Волокна	Сосуды	Сердцевинные лучи	Вертикальная паренхима	Смоляные ходы
Ель европейская	95,3	–	4,7	–	0,5
Сосна обыкновенная	93,1	–	5,5	1,4	0,5
Береза бородавчатая	64,8	24,7	10,5	–	–
Осина	60,9	26,4	12,7	–	–
Дуб черешчатый	44,3	39,5	16,2	–	–
Бук европейский	37,4	31,0	27,0	4,6	–
Хлопковое дерево	29,7	7,7	21,3	41,3	–

Примечание. Максимальные значения величин выделены жирным шрифтом.

Таблица 2.3
Размеры анатомических элементов древесины

Вид	Трахеиды		Волокна либриформа		Членики сосудов	
	длина, мм	ширина, мкм	длина, мм	ширина, мкм	длина, мм	ширина, мкм
1	2	3	4	5	6	7
Ель европейская	3,4 (1,1...6,0)	31 (21...40)	–	–	–	–
Сосна обыкновенная	3,1 (1,8...4,5)	35 (14...46)	–	–	–	–
Береза бородавчатая	–	–	1,2 (0,8...1,6)	28 (20...36)	0,84	–
Осина	–	–	1,0 (0,4...1,9)	18 (10...27)	0,67	–

Продолжение табл. 2.3

1	2	3	4	5	6	7
Секвойя гигантская	6,1 (2,9–9,3)	57 (50–65)	–	–	–	–
Нисса лесная	–	–	1,8 (0,8...2,7)	26 (20..32)	1,11	–
Ликвидамбар смолоносный	–	–	1,7 (1,0...2,5)	30 (20...40)	1,32	–
Дуб скальный	–	–	1,1 (0,6...1,6)	20 (10...30)	0,2	(15...50 0)

2.2 Анатомия коры

Строение коры – флоэмы (от греч. «phloios» – кора, лыко) коренным образом отличается от строения древесины. Большинство клеток **луба** – живые. В их состав входят **ситовидные клетки**, **ситовидные трубки** и паренхимные клетки округлой формы.

В лубе проводящими элементами являются относительно узкие ситовидные клетки, с заостренными концами, расположенные вертикальными рядами. В лиственных породах аналогичную функцию выполняют ситовидные трубки, состоящие из отдельных элементов. Стенки ситовидных клеток и элементов ситовидных трубок перфорированы, поперечные перегородки элементов ситовидных трубок (**ситовидные пластинки**) имеют крупные поры. Ситовидные клетки и элементы ситовидных трубок — это живые клетки с плазматическим содержимым, но без ядра. Содержимое клеток связано тонкими плазматическими нитями (**плазмодесмами**), которые проходят через поры.

Паренхимные клетки округлой формы составляют основную массу ткани флоэмы. Они образуют как вертикальную, так и лучевую паренхиму. Лубяные лучи являются непосредственным продолжением сердцевинных лучей и выполняют функцию проведения продуктов метаболизма в радиальном направлении. На некотором расстоянии от камбия радиальное расположение лучей нарушается, они принимают волнистый вид, и в результате увеличения числа клеток могут расширяться и во внешней части луба принимать аркообразную форму.

Луб хвойных пород пронизывают смоляные ходы, окруженные эпителиальными клетками.

К прозенхимным клеткам луба относятся лубяные волокна, представляющие собой длинные (1...3 мм) толстостенные клетки с заостренными перекрывающимися друг друга концами, которые располагаются тангенсиальными рядами, и толстостенные каменистые клетки – склерейды

(от греч. «sklêròs» – твердый) многогранной формы. Луб хвойных пород содержит значительно меньше лубяных волокон (пихта – 5 %), чем каменистых клеток (сосна – 26 %). Луб, лиственных более однороден по содержанию – лубяных волокон (ива – 23 %) и каменистых клеток (бук – 24 %). В лубе заметны сезонные изменения размеров клеток, аналогичные образованию ранней и поздней древесины, и временные, связанные с их старением, подобно образованию ядровой древесины. Стенки лубяных волокон в основном состоят из целлюлозы и гемицеллюлоз.

Внешний слой коры – **корка** представляет собой в основном мертвую ткань, для которой характерно сплющивание ситовидных клеток и трубок и расширение клеток вертикальной паренхимы. Этот процесс называется **облитерацией**. Облитерированную флоэму прерывают имеющие неправильную форму слои **перидермы**, которая содержит вновь образовавшиеся камбиальные клетки. Перидерма состоит из трех слоев: пробкового камбия – **феллогена**, **феллемы** – слоя пробковых клеток, образованных феллогеном с внешней стороны, **феллодермы** – слоя клеток, в том числе и паренхимных, образованных феллогеном с внутренней стороны. Стенки пробковых клеток тонкие и состоят из трех слоев: наружного лигнифицированного, внутреннего целлюлозного и срединного, содержащего специфическое для пробковой ткани вещество – **суберин** (от лат. «sub-» – под-), таннины, а в полостях весенних клеток корки березы содержится мелкозернистое вещество белого цвета – **бетулин** (лат. «*Betula*» – береза) [8].

2.3 Лигнификация клеточной стенки и ее строение

Характерная особенность растительных клеток – рост путем растяжения – связана с наличием способной к растяжению прочной оболочки и центральной вакуоли, объем которой в процессе жизнедеятельности может многократно увеличиваться. Это приводит к образованию чрезвычайно вытянутых в одном направлении прозенхимных клеток. Их длина превышает диаметр в десятки, а иногда и в сотни раз. В процессе роста таких клеток наряду с увеличением их длины происходит утолщение их клеточной стенки за счет отложения в них продуктов метаболизма, в том числе и гидрофобного характера (в первую очередь лигнина). Лигнификация клеточной стенки обуславливает постепенное отмирание прозенхимной клетки с превращением ее в древесное волокно со сложным слоистым строением клеточной стенки.

С помощью электронного микроскопа была открыта тонкая структура клеточных стенок древесных клеток (рис. 2.3). На ранней стадии развития клетки – сразу после ее деления и в период роста – протоплазма находится внутри тонкой оболочки, называемой первичной стенкой (*P*). Ее толщина в сухом состоянии не превышает 30 нм, а в природном (набухшем) – 100 нм, но многократно увеличивается в процессе роста клетки.

Межклеточное вещество, соединяющее соседние клетки после прекращения их роста в древесную ткань, носит название **истинной срединной пластинки** (*M*). В связи с незначительной толщиной первичных стенок даже мертвых клеток и истинной срединной пластинки между ними их часто рассматривают вместе и называют **сложной срединной пластинкой** (*P + M + P*) [9] (см. рис. 2.3).

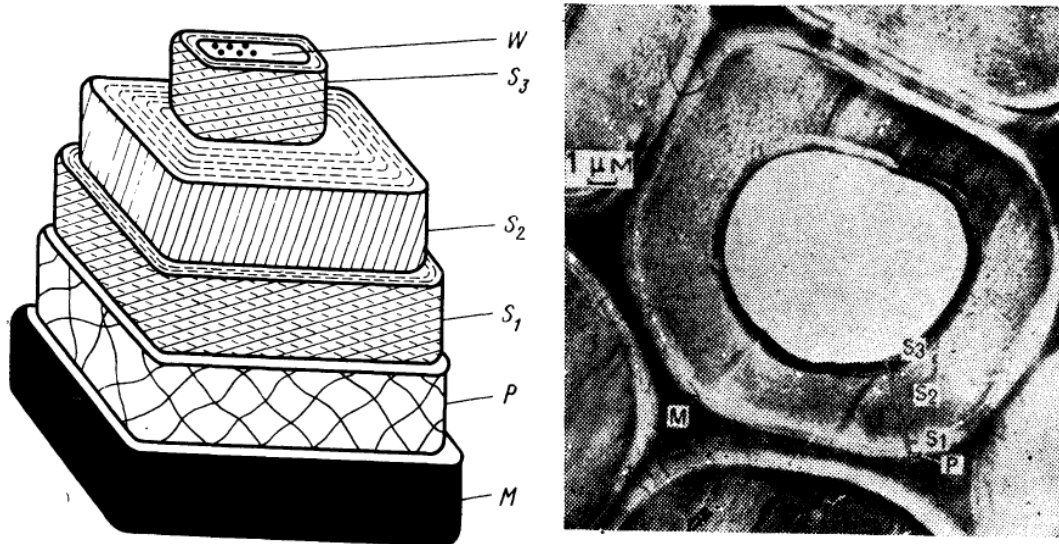


Рис. 2.3. Схема строения и микрофотография клеточной стенки древесной клетки (увеличение X4200): *M* – срединная пластинка; *P* – первичная стенка; *S*₁ – наружный, *S*₂ – средний, *S*₃ – внутренний слой вторичной стенки; *W* – гранулярный слой

По окончании роста клетки ее стенка утолщается в результате откладывания продуктов биосинтеза во **вторичную стенку** (*S*). Вторичная стенка состоит из трех слоев: *S*₁ – наружного, *S*₂ – среднего и *S*₃ – внутреннего, отличающихся оптическими свойствами и толщиной (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Толщина и соотношение слоев стенок весенних трахеид ели

Слой	Толщина, мкм	Соотношение (%) слоев, %
<i>P</i>	0,23...0,34	7,0...14,2
<i>S</i> ₁	0,12...0,35	5,2...10,8
<i>S</i> ₂	1,77...3,68	73,3...84,0
<i>S</i> ₃	0,1...0,15	2,7...4,2

Межклеточное вещество истинной срединной пластинки имеет однородную структуру и состоит преимущественно из лигнина. Первичная и слои вторичной стенки построены из разнонаправленных целлюлозных

волоконцев **фибрилл** (от лат. «fibrilla» – ниточка). Промежутки между ними заполнены гемицеллюлозами и лигнином. Очень тонкая третичная стенка – **гранулярный слой** образуется при отмирании протопласта, и содержит вещества, находящиеся в нем.

2.4 Связь анатомии древесины с ее химико-технологическими свойствами

Анатомическая структура используемой древесины оказывает влияние на свойства получаемых из нее волокнистых полуфабрикатов, а значит, на свойства бумаги и картона, изготавливаемых на их основе.

С производством волокнистых полуфабрикатов неразрывно связана диффузия различных реагентов в толщу клеточной стенки древесины. На скорость варочных процессов при получении целлюлозы оказывает большое влияние анатомическая структура древесины и морфология древесных волокон.

Первоначальное проникновение варочных растворов в древесину происходит через открытые концы люменов перерезанных анатомических элементов, главным образом трахеид у хвойной и сосудов у лиственной древесины, находящихся на поверхности **технологической щепы**. Дальнейшее распространение растворов в полости глубже расположенных трахеид у хвойных осуществляется через окаймленные поры, чему способствуют также смоляные ходы и сердцевинные лучи.

Наблюдая за морфологическими изменениями в процессе варки древесины исследователи [10] приходят к выводу о том, что в результате воздействия сульфитной варочной кислоты прежде всего разрушается истинная срединная пластинка, о чем свидетельствует ее набухание и более быстрая по сравнению со слоями клеточной стенки делигнификация.

Микроскопическое исследование **В. Бюхнера** [10] позволило ему сделать вывод о том, что при сульфитной варке делигнификация в сложной срединной пластинке происходит интенсивнее, чем во вторичной стенке. В сульфатной же целлюлозе, полученной из хвойной древесине, обнаружено значительное количество равномерно распределенного в клеточной стенке остаточного лигнина.

В результате различных условий варки сульфатная и сульфитная целлюлозы отличаются распределением остаточного лигнина в волокнах. Как отмечает **Ю.Н. Непенин** [17], у сульфатной целлюлозы как лигнин, так и гемицеллюлозы распределены равномерно по толщине клеточной стенки волокна и относительно трудно доступны, чем и объясняется сложность отбелки, плохая реакционная способность и трудности с размолом сульфатной целлюлозы. У сульфитной целлюлозы остаточный лигнин и гемицеллюлозы сосредоточены в наружном слое вторичной стенки и поэтому более доступны действию химических реагентов и механическому воздействию при размолу (рис. 2.4, 2.5) [11].

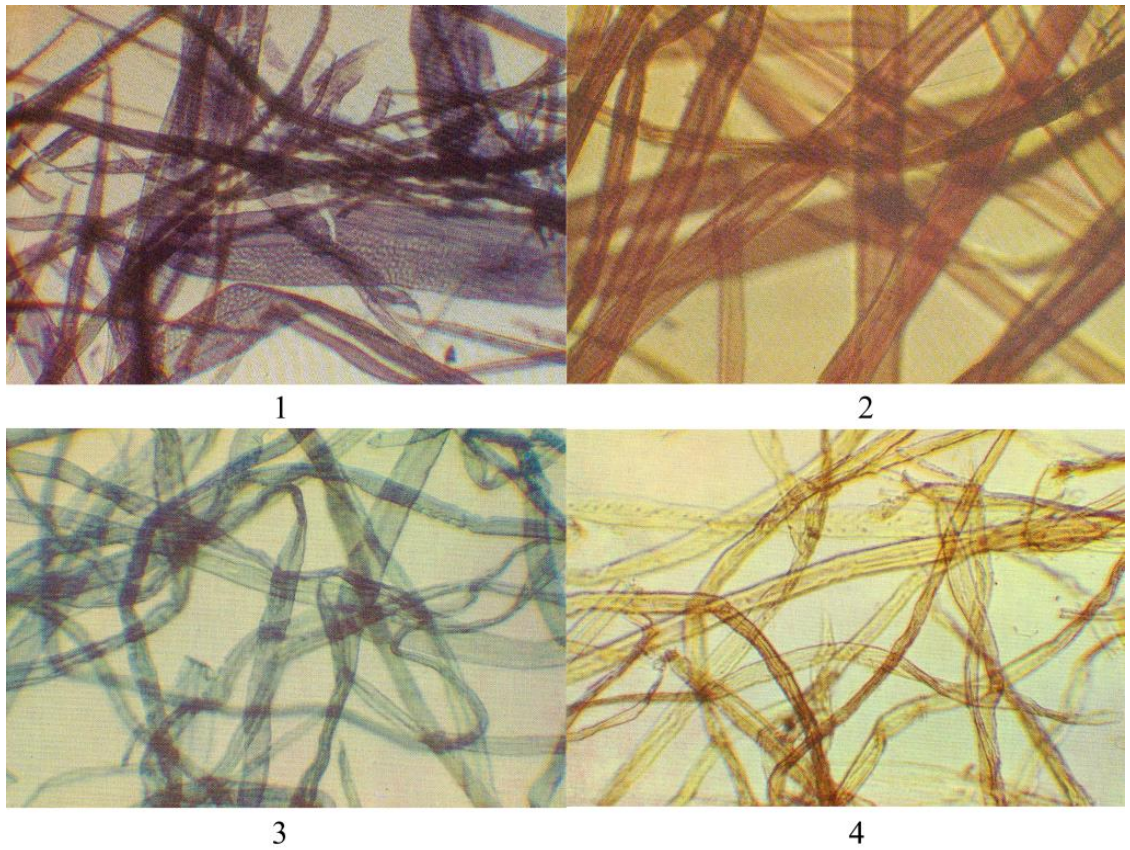


Рис. 2.4. Микрофотографии волокон целлюлозы: 1 – сульфатная небеленая лиственная; 2 – сульфитная небеленая лиственная (увеличение $\times 70$); 3 – сульфатная беленая хвойная; 4 – сульфитная беленая хвойная (увеличение $\times 70$)

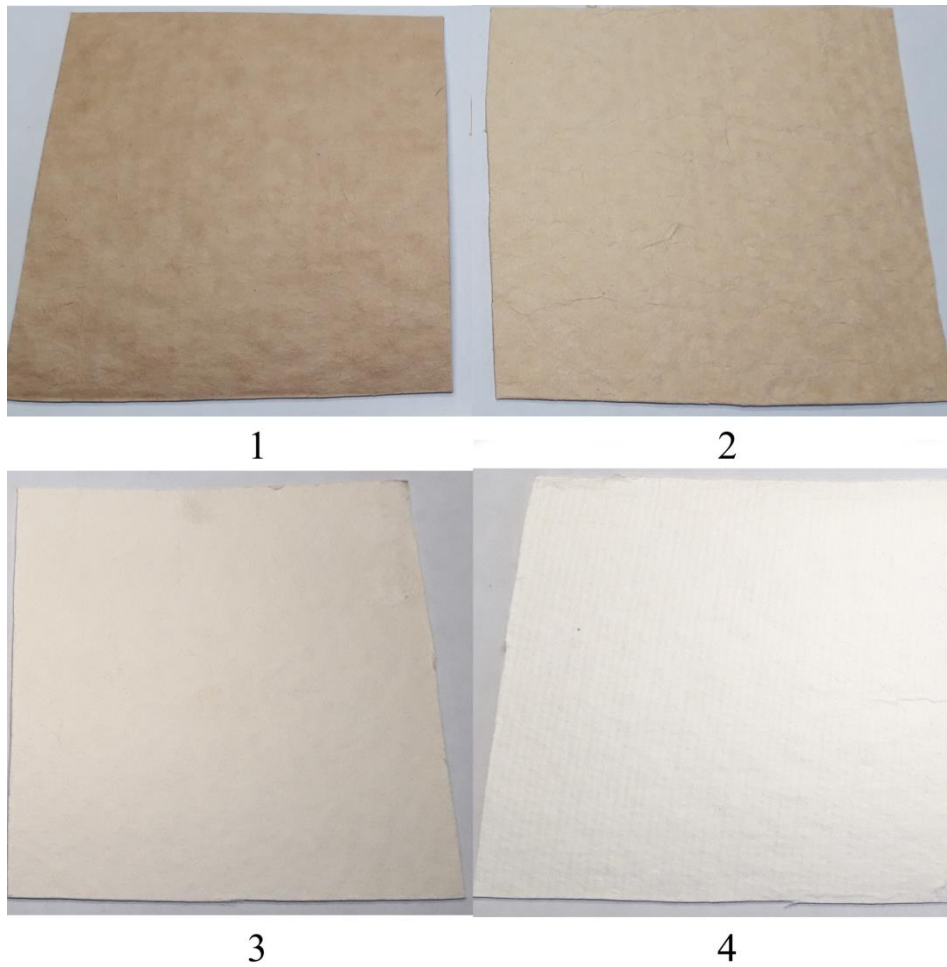


Рис. 2.5. Внешний вид целлюлозы смешанных пород: 1 – сульфатная небеленая; 3 – сульфатная беленая

Различия в бумагообразующих свойствах технических целлюлоз, полученных делигнификацией древесины, обусловлены прежде всего особенностями их морфологического строения и размерами волокон. Важной характеристикой волокон, влияющих на прочностные свойства целлюлозы является их гибкость. О ней можно косвенно судить по отношению длины волокна к ширине [12].

Волокна трубчатого строения способствуют получению пухлых видов бумаги, обладающих повышенной впитывающей способностью. Из волокон ленточного строения обычно получается плотная прочная бумага с сомкнутой поверхностью. Кроме того, такие волокна, даже не размолотые, позволяют получить бумагу с относительно высокими показателями механической прочности. Целлюлоза с трубчатым строением волокон требует больше времени на их фибриллирование. Толстостенные волокна (толщина стенки 6...8 мкм) преимущественно фибриллируются, а тонкостенные (1,5...2 мкм) более подвержены поперечной рубке.

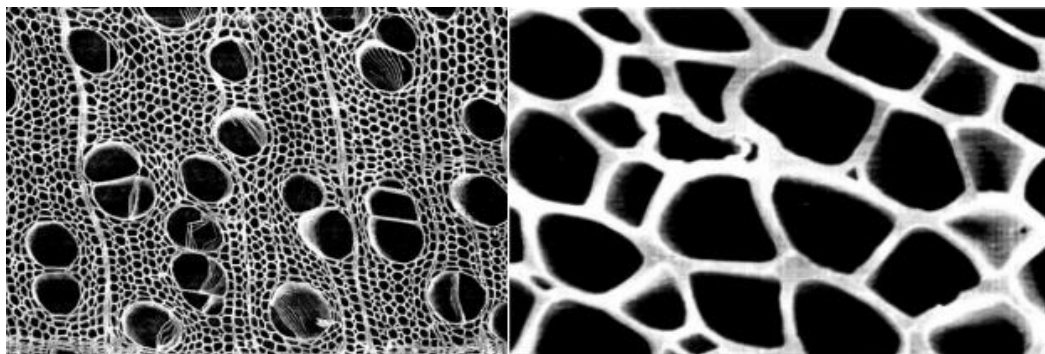
Волокна твердых лиственных пород древесины, как правило, обеспечивают непрозрачность, пухлость, воздухопроницаемость и впитывающую способность бумаги. Волокна мягких лиственных пород,

наоборот, придают бумаге относительно более высокую прозрачность, плотную структуру и высокие показатели сопротивления разрыву.

Волокна большинства лиственных пород при размоле достаточно хорошо сохраняют трубчатую форму в отличие от хвойных, которые становятся плоскими и похожими на ленту, поэтому они придают пухлость бумажному листу.

Главная особенность лиственной целлюлозы – наличие сосудов. Они обладают пониженной прочностью, имеют повышенную жесткость и характеризуются небольшой способностью к сцеплению. В связи с этим при формировании бумажного листа связь волокно – сосуд является довольно слабой, а находящиеся на поверхности частицы сосудов могут с легкостью отрываться от поверхности бумаги, что создает трудности при прохождении бумаги через печатные формы [12].

В результате высокотемпературного воздействия на древесину при ее пиролизе компоненты лигнотуговодного комплекса образуют твердый остаток, жидкие и газообразные продукты. Влияние анатомической структуры при этом связано с удалением продуктов распада из зоны пиролиза. При обуглероживании парогазовая смесь из внутренних слоев древесины движется наружу через полости таких анатомических элементов, как сердцевинные лучи, сосуды, смоляные ходы и т. д. Если рассматривать этот процесс на примере пиролиза древесины сосны и ели, то при прочих равных условиях, уголь из сосны получается более прочным и более качественным, чем еловый. Сердцевинные лучи и смоляные ходы у сосны крупнее, чем у ели, поэтому при пиролизе древесины сосны образующиеся парогазовые продукты легко удаляются из внутренних слоев древесины, не оказывая заметного давления на стенки клеточных элементов. Для древесины ели этот нежелательный эффект можно избежать с помощью нанесения отверстий на исходной древесной заготовке (рис. 2.6, 2.7)[13].



1

2

Рис. 2.6. Микрофотографии древесного угля из березы [14]:
1 – увеличение $\times 200$; 2 – увеличение $\times 2000$

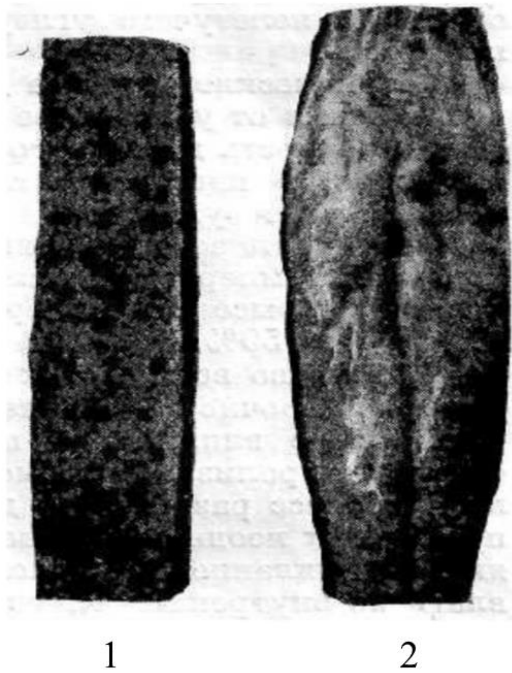


Рис. 2.7. Внешний вид елового угля, полученного из заготовок с отверстиями (1) и без них (2) [14]

Анатомическая структура древесины оказывает также влияние на массоперенос и скорость извлечения экстрактивных веществ в экстракционных технологиях, использующих ее в качестве сырья. Так, через единицу площади поперечного сечения массоперенос массы смолистых веществ в 8–9 раз больше, чем через единицу площади боковой поверхности. Скорость извлечения канифоли из торцевой поверхности в 5 раз больше, чем через тангенциальную поверхность, и в 16 раз больше, чем через радиальную [15].

Ядровая древесина лиственных пород менее проницаема, чем заболонная, поскольку сосуды в ней часто перекрыты тилловыми наростами, выступающими через поры клеточных стенок. В ядровой части древесины хвойных пород поры клеточных стенок трахеид часто засмолены или лигнифицированы, вследствие чего проницаемость древесины часто ухудшается. Ранняя древесина, имеющая более широкие полости и более тонкие перфорированные стенки клеток, пропитывается лучше, чем поздняя.

В живом древесном растении вода с растворенными в ней соединениями движется вдоль ствола, значит, древесина лучше всего приспособлена для проведения воды вдоль ствола. Капиллярная система может быть эффективной для сквозного проведения жидкости поперек волокон в том случае, когда она является достаточно крупной и преодоление в ней сил поверхностного натяжения возможно небольшим внешним давлением. В древесине с более мелкой капиллярной системой происходит глубокое увлажнение образца за счет сил капиллярного поднятия, но преодолеть эти силы небольшое внешнее давление не может.

Микроскопические исследования подтверждают наиболее активное участие сердцевинных лучей, трахеид поздней зоны годичных слоев и

горизонтальных смоляных ходов в проведении растворов окрашенных веществ. Вблизи к увлажняемой поверхности окрашиваются почти все ранние и поздние трахеиды, затем начинают встречаться неокрашенные участки трахеид, а далее оказываются окрашенными лишь сердцевинные лучи, которые являются наиболее активными проводниками [16].

Продвижение воды в древесине ядра как вдоль, так и поперек волокон оказывается затруднительным по сравнению с продвижением в древесине заболони. В некоторых лиственных породах эта разница объясняется тиллообразованием. У хвойных, же, тиллообразование отсутствует, однако у них есть открытые поры в трахеидах заболони и закрытые — в трахеидах ядра что и объясняет разницу в проводимости этих зон древесины. Влияние анатомического строения древесины на ее проницаемость является важным фактором, влияющим на интенсивность тех или иных различных технологических процессов химической и механохимической переработки древесины, в частности гидротермическую обработку, пропитывание, модифицирование, пьезотермическую обработку и т. д. [16–21].

Еще одним анатомическим фактором, влияющим на химическую активность древесины является ее **микоз** — деградация под действием лигнолитических и целлюлолитических ферментов дереворазрушающих грибов с образованием соответственно «**белой гнили**» и «**бурой гнили**» (Рис 2.8).

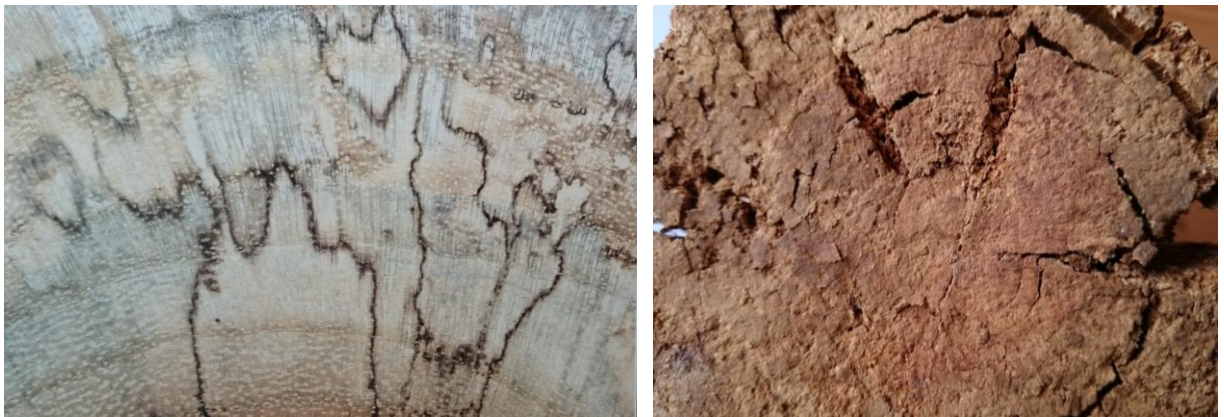


Рис. 2.8. Микологически разрушенная древесина:
1 – «белая гниль» березы; 2 – «бурая гниль» ели

Сильно разрыхленная анатомическая структура древесины с «белой гнилью», с интенсивно перфорированными клеточными стенками способствуют высокой гидрофильности и склонности к фибриллированию, а так же доступности для проникновения различного рода реагентов и повышенной реакционной способности ее делигнифицированной полисахаридной матрицы.

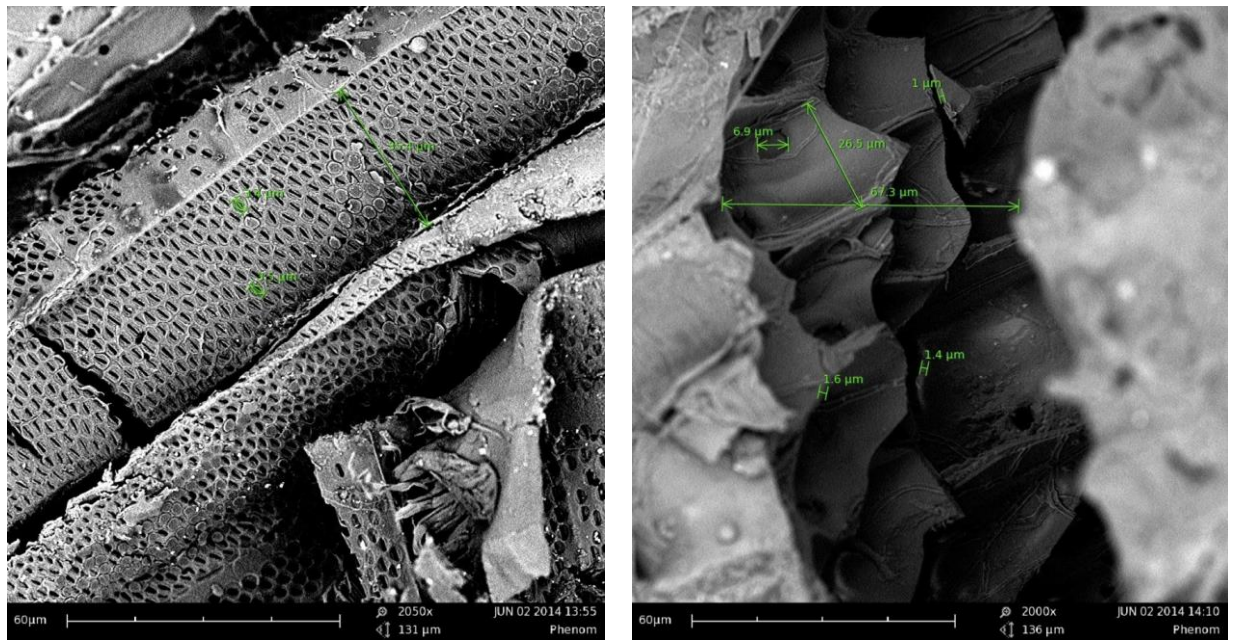


Рис 2.9. Микрофотография микологическиразрушенной древесины (увеличение $\times 2000$): 1 – волокна либриформа березы, пораженной «белой гнилью»; 2 – трахеиды ели, пораженной «бурой гнилью»

Это делает возможность использование древесины с «белой гнилью» в качестве волокнистого полуфабриката и химического сырья обогащенного целлюлозной составляющей.

Что же касается древесины, пораженной «бурой гнилью», то в этом случае имеет место обратная картина – углеводные компоненты клеточных стенок интенсивно деструктированы под действием целлюлолитических компонентов в плоть до **сложных срединных пластинок**, сохраняющих анатомическое строение древесины. Но их малая толщина и почти полное отсутствие в них целлюлозы приводит к мало прочности и высокой хрупкости такой древесины (рис. 2.9).

Развитая внутренняя поверхность древесины с бурой гнилью делает возможным ее использование в качестве сырья для получения сорбционных систем, а легкая гомогенизация из-за высокой хрупкости – в качестве активного компонента при получении композиционных материалов [15].

Список литературы к Главе 2

[1] Кононов Г.Н., Зайцев В.Д. Древесина как химическое сырье: история и современность. I. Лигноуглеводный комплекс древесины как объект изучения // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2020. Т. 24. № 1. С. 74–89. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-1-74-89

- [2] Косиченко Н.Е. История анатомии древесины и коры. Воронеж: ВГЛТА, 2002. 76 с.
- [3] Лотова Л.И. Ботаника: Морфология и анатомия высших растений. М.: ЛЕНАНД, 2018. 512 с.
- [4] Леонтьев Л.Л. Древесиноведение и лесное товароведение. СПб.: Лань, 2017. 416 с.
- [5] Уголев Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение. М.: МГУЛ, 2007. 351 с.
- [6] Атлас древесины и волокон для бумаги / Под ред. Е.С. Чавчавадзе. М.: Ключ, 1992. 336 с.
- [7] Жизнь растений. В VI т. Т. IV. Мхи, плауны, хвощи, папоротники, голосеменные растения / Под ред. А.А. Федерова. М.: Просвещение, 1978. 447 с.
- [8] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. В 2-х т. Т. I. М.: МГУЛ, 2015. 480 с.
- [9] Химия древесины / под ред. М.А. Иванова. М.: Лесная промышленность, 1982. 400 с.
- [10] Бейнарт И.И., Ведерников Н.А. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии. Рига: Зинатне, 1972. 510 с.
- [11] Бобров А.И., Мутовина М.Г., Бондарева Т.А., Малышкина В.К. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины. М.: Лесная пром-сть, 1984. 248 с.
- [12] Фляте Д.М. Свойства бумаги. СПб.: Лань, 2012. 384 с.
- [13] Бронзов О.В., Уткин Г.К., Кислицын А.Н., Морозова О.В., Василевская С.И. Древесный уголь. Получение, основные свойства, области применения древесного угля. М.: Лесная пром-сть, 1979. 137 с.
- [14] Юрьев Ю.Л. Древесный уголь. Справочник. Екатеринбург: Сократ, 2007. 184 с.
- [15] Выродов В.А., Кислицын А.Н., Глухарева М.И. Технология лесохимических производств. М.: Лесная пром-сть, 1987. 352 с.
- [16] Баженов В.А. Проницаемость древесины жидкостями и ее практическое значение. М.: Издательство академии наук СССР, 1952. 93 с.
- [17] Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Том 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. М.: Экология, 1994. 592 с.
- [18] Аксенов П.А. Метаболическая активность и гистометрические характеристики структурных элементов древесины // Лесной комплекс в цифровой экономике. Тезисы докладов международного симпозиума, МФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2–5 декабря 2019 г. 2019. С. 60–61.
- [19] Мануковский А.Ю., Курдюков Р.П., Насонова Ю.Ю. Процессы Водопоглощения Древесины // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика, 2014. Т. 2. № 2–3 (7–3). С. 98–102.

[20] Снегирева С.Н., Плюхина Н.А., Елфимов И.С. Влияние условий произрастания на микроструктуру древесины кольцесосудистых пород // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2017. Т. 5. № 1 (27). С. 108–112.

[20] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.Н., Зайцев В.Д. Микелиз древесины, его продукты и их использование. III. Физиология и биохимия микелиза древесины/ Лесной вестник/Forestry Bulletin 2021. Т. 25 №1. С. 81–88.

ГЛАВА 3. ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ КАК ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

«Лигнин» (лат. *lignum* – дерево)
Ф. Шульце 1851 г.

Целлюлоза и **лигнин** – самые распространенные органические соединения на планете Земля и с небольшим количеством нецеллюлозных полисахаридов – гемицеллюлоз образуют лигно-углеводный комплекс – основу физической структуры древесины.

Традиционно из этих двух основных компонентов древесины химиков интересовала целлюлоза – природный полимер, обладающий фибриллярной структурой, вследствие чего она способна образовывать листовые (бумага, картон, пергамент, фибра), волокнистые (волокна, нити, ткани) и пластические (пластмассы, пленки, пленкообразователи) композиции. Высокая реакционная способность целлюлозы дала возможность с помощью полимераналогичных превращений широко изменять ее химические и физические свойства, сохраняя высокомолекулярную структуру, в том числе использовать ее в качестве многофункционального химического сырья.

Технологические ресурсы чистой целлюлозы, в основном хлопковой, ограничены, поэтому возник вопрос о ее получении из древесины путем освобождения от лигнина, т. е. методами делигнификации.

3.1 Лабораторные методы выделения целлюлозы из древесины

После открытия **целлюлозы А. Браконно** в 1818 г. в древесине белого бука началась разработка методов ее извлечения из древесины [1].

Понятие о целлюлозе складывалось постепенно. **А. Пайен** в 1838 г. подразумевал под целлюлозой все вещества присутствующие в стенках растительных клеток, которые имеют состав $(C_6H_{10}O_5)_n$ [1, 2]. Однако, после того, как **Ф. Шульце** в 1857 г. показал, что при гидролизе многих веществ такого состава наряду с глюкозой образуются *D*-маноза и другие гексозы, целлюлозу стали относить к высокомолекулярному соединению, дающему

при гидролизе только *D*- глюкозу и обладающему высокой устойчивостью к действию разбавленных кислот.

Под термином «клетчатка» до конца 1930-х годов понимали смесь целлюлозы с ее углеводными спутниками — гемицеллюлозами [1]. В некоторых современных публикациях приводится обратная трактовка, т. е. под термином «целлюлоза» подразумевают технические целлюлозы, а под термином «клетчатка» — индивидуальное химическое вещество [2]. В классической терминологии эти два термина считаются синонимами [3].

Обработка древесины дымящей азотной кислотой впервые была предложена **Г. Мюльдером** в 1846 г. в целях определения в ней количества целлюлозы [4].

Одним из наиболее старых методов выделения целлюлозы является **метод Шульце**, предложенный им в 1857 г. Он заключался в обработке древесины смесью бертолетовой соли и 20%-й азотной кислоты в пропорции 1:15 в течение 12–14 дней при температуре 15 °С. Затем проводилось фильтрование и обработка 2%-м раствором аммиака и последующее промывание целлюлозы горячей водой. Наряду с азотной кислотой активным делигнифицирующим агентом в этом методе являлся оксид хлора (II), а разбавленная азотная кислота практически не разрушала целлюлозу [3].

В 1877 г. **Г. Мюллер** предложил метод делигнификации древесины многократной обработкой бромной водой в течение 12–14 ч. с последующим фильтрованием и нейтрализацией 0,4%-м раствором аммиака и кипячением до полного исчезновения коричневой окраски фильтрата, содержащего продукты бромирования лигнина.

Метод, предложенный в 1895 г. **С. Кроссом** и **Е. Бивеном** заключался в поочередной обработке древесины хлором и 2%-м раствором сульфита натрия до полного обесцвечивания смеси.

В 1897 г. **Г. Леббин**, а в 1903 г. **Дж. Кениг** для выделения целлюлозы пользовались пероксидом водорода, но метод оказался длительным, а полученная целлюлоза частично деструктированной [4].

В 1910 г. **Б. Толленс** предложил метод последовательной обработки древесины теплым разбавленным раствором серной кислоты, гидроксида калия и 25%-м раствором азотной кислоты в течение 1 ч при температуре 80 °С.

В 1921 г. **Э. Шмидт** и **Е. Грауман** предложили метод обработки древесины диоксидом хлора с последующим растворением продуктов делигнификации водным раствором пиридина [4]. При этом выделялся весь углеводный комплекс (целлюлоза и гемицеллюлозы), названный ими «скелетным веществом» (холоцеллюлоза) [5].

И, наконец, в 1929 г. **К. Кюршнер** и **А. Хоффер** разработали наиболее часто применяемый на практике азотно-кислотный метод определения содержания целлюлозы в древесине. Этот метод заключается в 3–4-кратной обработке древесины смесью одного объема 65%-й азотной кислоты и четырех объемов этанола с последующим кипячением в течение 1 ч. до

отрицательной пробы на лигнин с солянокислым раствором флороглюцина [4].

Практически ни один из этих методов не был взят за основу промышленного способа делигнификации древесины, и их продолжали разрабатывать параллельно с лабораторными методами.

3.2 Промышленные способы варки (делигнификации) древесины

3.2.1. Использование неделигнифицированного целлюлозосодержащего сырья

До изобретения промышленных методов делигнификации древесины основными источниками целлюлозы были хлопок и лубяные волокна льна, конопли и других однолетних растений, используемых в текстильном и бумажном производствах.

Основным потребителем целлюлозы стало хлопчатобумажное текстильное производство, сырьем для которого были волокна хлопчатника, а оно в свою очередь давало сырье в виде хлопчатобумажного тряпья для производства бумаги (от татар. «бумуг» – хлопок) [6].

Не углубляясь в историю бумажного производства, остановимся на его главных этапах: II ... I вв. до н. э. производство прототипа бумаги из отходов шелка и шелкопрядения – «путанка»; I в. н. э. – первые сведения о производстве бумаги в Китае, 76 г. н. э. – использование бумаги в книжном производстве, 105 г. н. э. – китайский сановник **Тсай Лун** обобщив предшествующий опыт, представил ручной способ производства бумаги из луба тутового дерева, коры ивы, побегов бамбука, соломы, конопляных очесов и всякого тряпья, доложив об этом китайскому императору **Июан-Хингу**, и бумагу стали называть «шелком князя Тсай».

Основным источником сырья для получения бумаги все же служило тутовое дерево (шелковица), ветви которого использовались очень рачительно: плоды шли в пищу, листьями кормили гусениц тутового шелкопряда, луб шел на получение волокна, а окоренная древесина и корка использовались в качестве топлива, дающего золу, добавляемую в щелок при варке луба (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Очистка луба шелковицы и ее варка в щелоче (Китай, XI в)

В 611 г. японский монах **Дон Шо**, возвратившись из Кореи – на тот момент провинции Китая, основал производство бумаги у себя на родине, а в 806–809 гг. в Японии было основано несколько государственных мастерских по производству бумаги. В начале XII в. бумага из Китая проникла в Индию, где в г. Ахмадабад ее начали изготавливать из джутовых тряпок и мешков. Первым центром развития бумажного производства в арабских владениях был г. Самарканд, где в середине XIII в. оно начало развиваться с использованием труда китайских военнопленных, захваченных в 751 г. при сражении на р. Талас. В Европу бумага попала через Испанию. В Греции она была известна уже в IX в., в Италии – в XI, во Франции – в XII, в Германии и Австрии – в XIV, в Швейцарии и Англии – в XV и в Голландии – в XVI в., а в 1640 г. в этой стране был изобретен массный ролл «**голлендер**» [6]. Он стал использоваться взамен **толчей** с каменной **ступой** в виде корыта и деревянными **пестами** падающими сверху в него. Толчая же была изобретена в Италии еще в XIII в., и пришла, в свою очередь, на смену ручным ступам. Поступательное движение пестов и вращательное движение ножевого вала массного ролла приводилось в действие либо водяным, либо ветряным колесами, поэтому бумажные предприятия того времени назывались **бумажными мельницами** [6].

В XVI в. были построены бумажные мельницы на территории современных Украины, Литвы и Белоруссии, а первые сведения о производстве бумаги в России относятся к 1564–1576 гг., и они были связаны с постройкой бумажной мельницы на р. Уча в Московском уезде.

В 1655 г. была построена бумажная мельница на р. Пахра в слободе Зеленой, а в 1673 г. на р. Яуза. По указу **Петра I**, были построены такие крупные мануфактуры, как Богородская бумажная мельница в Чудовом монастыре (1704), Красносельская (1712), Петербургская (1718), мельница на Полотняном заводе в Калужской губернии (1720) и несколько позже Ярославская бумажная мануфактура (рис. 3.2) [7].



Рис. 3.2. Процессы ручного черпания и прессования бумаги на Ярославской мануфактуре (1730–1740 гг.)

Число бумажных мануфактур неуклонно росло. Так, в 1725 г. их было всего 5, а в 1761 – уже 26, в 1800 – 57, из которых 31 принадлежали купцам, а 26 были вотчинными, т. е. помещичьими. Повсеместно в качестве сырья кроме тряпья использовали отходы пеньки с канатного производства, льняные отходы с ткацких мануфактур, солому и старую бумагу. В 1806 г. на Ярославской мануфактуре было введено химическое белиение тряпья для изготовления белой бумаги, а в 1811 г. на Красносельской мануфактуре велись работы по механизации процесса отлива бумаги [7].

Ряд знаменательных событий, начиная с 1799 г., поставил бумажное производство в совершенно новые условия и вывел его из состояния мелкого кустарного промысла на уровень крупной фабрично-заводской отрасли.

18 января 1799 г. французскому гражданину **Н. Роберу** был выдан патент на машину для выработки непрерывной полосы бумаги – «самочерпку», опытный образец которой некоторое время работал на бумажной мануфактуре в г. Гессен (рис. 3.3) [7].

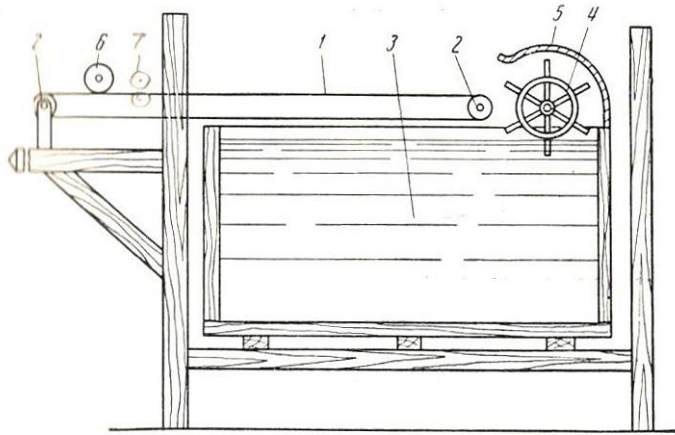


Рис. 3.3. «Самочерпка» Робера: 1 – сетка; 2 – натяжные валики; 3 – черпальный чан; 4 – черпальное колесо; 5 – отражательный щиток; 6 – пресс; 7 – накат

Великая французская революция и последующие военные и политические авантюры не позволили реализовать этот проект в промышленном масштабе.

По патенту **Робера**, приобретенному английским заводчиком **Брианом Домкиным** и французским промышленником **Дидо** за 24 700 франков, с участием английских конструкторов **Сили** и **Г. Фурдринье**, первая бумажная машина была усовершенствована и запущена в Англии в 1803 г. на Фрогморской фабрике. Во Франции такая же машина была внедрена только в 1816 г. на Сен-Рошской фабрике (рис. 3.4) [8].

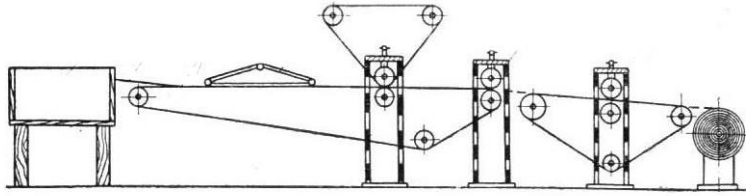


Рис. 3.4. Бумагоделательная машина Донкина

В 1807 г. **Илинг** изобрел «гарпиусную» (**канифольную**) проклейку взамен «мездровой» и «камедной» (**крахмальной**) проклеек с кислыми растительными соками. В 1823 г. началось применение наполняющих веществ в бумажной массе, в основном каолина, а в 1856 г. — анилиновых красителей взамен растительных [6].

Первые машины Донкина работали без отсасывающих ящиков и сушильной части. Только в 1823 г. они были снабжены сушильными цилиндрами с угольными жаровнями, разработанными англичанином **Кромптоном**, позднее они обогреваемыми паром. Сеточная часть впоследствии снабжалась отсасывающими ящиками, разработанными французом **Кансоном** [6].

Все изобретения и новшества, введенные в бумажное производство, привели к быстрому его расширению и распространению бумажных машин в 1810–1820-е годы, в большинстве европейских стран, в том числе и в России.

В 1813 г. в России приступили к организации первой казенной бумажной фабрики в Петергофе. На этой фабрике были установлены две длинносетчатые бумагоделательные машины без сушильной части, изготовленные усилиями рабочих Петергофской гранильной фабрики и Петербургского литейного завода. Постройкой руководил англичанин **Вестенгаузен**, представитель фирмы **Донкина**, которому впоследствии, вплоть до 1835 г., все предприниматели, использующие машинные способы производства бумаги, должны были отчислять 25 % прибыли. Первая машина была пущена в 1816 г., а в 1824 г. на второй машине была установлена сушильная часть с паровым обогревом [23]. Первая машина впоследствии была передана на **Красносельскую фабрику** (рис. 3.5) [82].

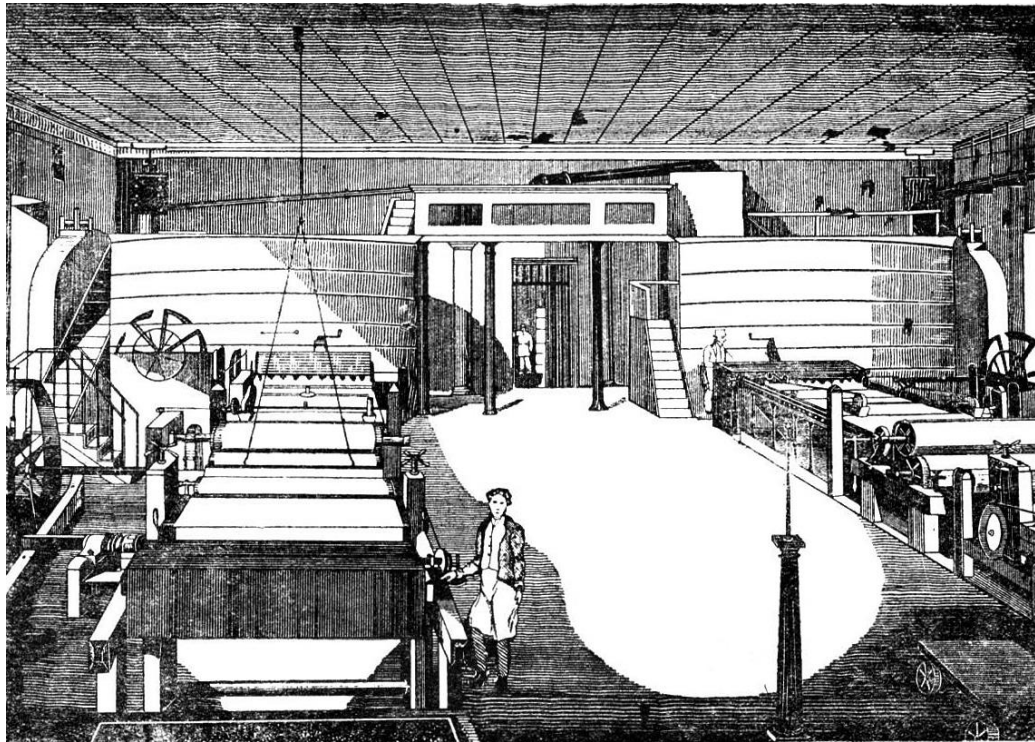


Рис. 3.5. Бумагоделательные машины на Петергофской бумажной фабрике (1816–1824)

К 1850 г., уже 29 фабрик из 159 имели машинное производство и выпускали 62 % всех видов бумаги, вырабатываемых в России, а к 1885 г. количество таких фабрик увеличилось до 135 [8].

После реформы 1861 г. и к 1885 г. все помещичьи мануфактуры прекратили свое существование. К 1913 г. на территории Российской империи насчитывалось 212 целлюлозно-бумажных предприятий, которые производили в год 40,7 тыс. т целлюлозы и 55,4 тыс. т древесной массы. Россия занимала 19 место в мире в этой отрасли, а импорт составлял всего 8 тыс. т целлюлозы [8].

Однако до начала 1860-х гг., как в Европе, так и в России бумажное производство в качестве сырья использовало только хлопчатобумажное и льняное тряпье [7]. Недостаток сырья пытались устранить различными способами. Так, в 1840 г. саксонскому ткачу **Ф. Готлибу-Келлеру** удалось разработать процесс «шлифования» дерева, ставшего основой для древесно-массного производства с получением «белой» **древесной массы** [7]. Идея Ф. Готлиба-Келлера была внедрена в производство инженером **Г. Фельтером**, разработавшим конструкцию дефибрера мощностью 25 л. с. (18,38 кВт) и производительностью 500 кг древесной массы в сутки и запущенного в работу в 1857 г. [7]. Вслед за этим новшеством, в 1862 г., одновременно англичане **Кнокс** и **Лишан** и немцы **Бэрэнда** и **Мейя** предложили предварительно перед дефибрированием (лат. *fibra* — волокно) древесину пропаривать. Тем самым было положено начало получения «бурой» **древесной массы** и ее использования в производстве бумаги. Эти

волокнистые полуфабрикаты быстро стали внедряться в бумажное производство, частично заменяя тряпичную массу [9].

В очерке **Белова** о писчебумажном производстве в России, изданном в 1869 г., упоминается о шести фабриках, изготавливающих бумагу из древесины, причем наряду с использованием фельторовского дефибрера, древесную массу получали **способом Шапиро** из специально нарезанной стружки путем ее размола в роллах. К 1870-м годам в Европе уже действовало 210 дефибрерных установок, из них 16 в России, при этом в США их было более 100 [6].

Однако древесная масса не могла полностью заменить тряпье, так как бумага, получаемая из нее, была непрочной, и поэтому работы в области изыскания новых видов волокнистого сырья продолжались с прежним упорством [6].

В 1818 г. **А. Браконно** доказал присутствие целлюлозы в древесине, а в 1838 г. **А. Пайен** обнаружил, что «древесная целлюлоза пропитана инкрустирующими веществами...», которые в 1857 г. были названы **Ф. Шульце** – «лигнином». Поэтому целью дальнейших исследований стала разработка промышленных методов делигнификации древесины для выделения из нее целлюлозы, в той или иной степени очищенной, которую можно было бы использовать в различных технологиях вместо хлопковой и тряпичной массы [10].

3.2.2 Щелочные способы делигнификации древесины

Предшественницей этих способов переработки древесины можно считать варку луба шелковицы и тряпья в щелоче с древесной золой, содержащей поташ, обеспечивающий щелочную среду. В случае варки луба щелочная среда способствовала только мерсеризации и разрыхлению волокна, а в случае варки тряпья – освобождению целлюлозных тканей от белков шелковых и шерстяных нитей и привнесенных извне жиров путем их щелочного гидролиза и омыления. При щелочной варке древесины и другого растительного сырья подразумевалось в первую очередь освобождение ее от лигнина путем его фрагментации, а также от физиологической смолы в случае использования древесины хвойных пород.

Много труда было положено на отыскание способов получения целлюлозы из соломы. В Европе впервые щелочная обработка ячменной соломы была осуществлена в 1765 г. **Шеффером**, путем ее бучения с известью в ямах. Впоследствии применялась варка в открытых котлах при относительно низкой температуре, но соломенная «**полумасса**» имела желтый цвет и неприятный специфический запах, поэтому первые образцы оберточной бумаги с использованием соломенной массы были изготовлены только в 1828 г. братьями **Писст**. В 1847 г. французам **Монгольфьеру** и **Райту** был выдан патент на получение целлюлозы посредством варки соломы с едким натром с последующей ее отбелкой хлорной известью. Это

положило начало «натронному» способу делигнификации, но практическое его осуществление удалось только в 1854 г. французу **Мелье** в Париже. Варку ржаной и пшеничной соломы осуществляли в шаровых вращающихся котлах при температуре 160 °С и давлении «острого» пара 5 атм. (0,5 мПа) (рис. 3.6) [7, 9].

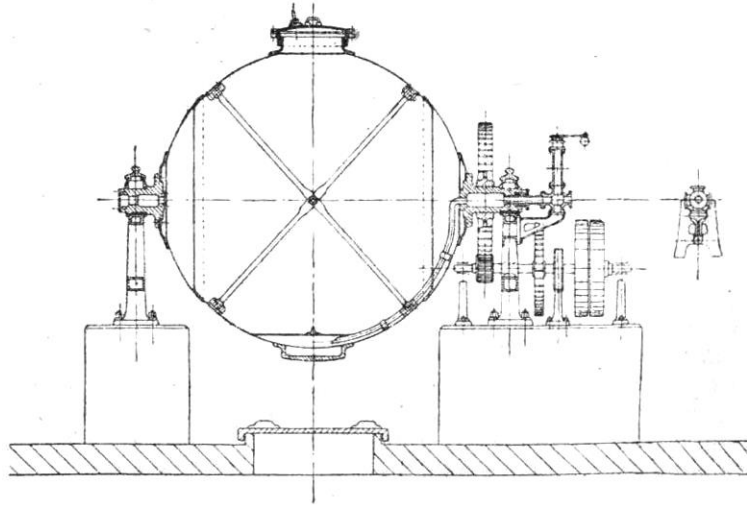


Рис 3.6. Вращающийся шаровой котел для натронной варки соломы

Начиная с 1860 г. по способу **Мелье**, с «легкой руки» англичанина **Т. Роуледжа**, получило распространение производство целлюлозы из африканской травы эспарто главным образом в Англии, Франции и Италии, не имевших своего древесного сырья. Процесс осуществлялся в варочных котлах стационарного типа с подачей «острого» пара под давлением 3,5 атм (0,35 мПа). при температуре 140 °С (рис. 3.7) [11].

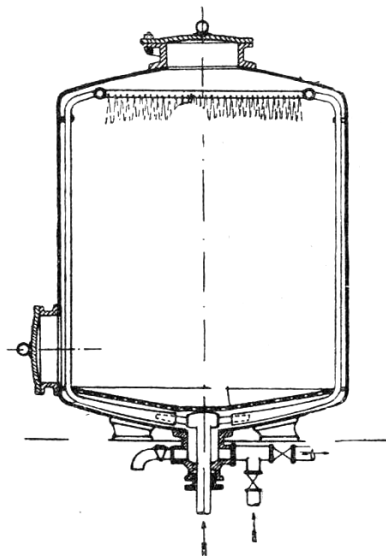


Рис. 3.7. Стационарный котел для натронной варки эспарто

Распространение натронного способа делигнификации древесины сдерживала высокая стоимость щелочи и ее большой расход в связи с

высоким содержанием лигнина в древесном сырье и с безвозвратной ее потерей с отработанным щелоком, сбрасываемым в реки и нарушающим их экологический баланс.

Приоритет на технически полноценный и экологически выгодный способ натронной варки древесины принадлежит англичанину Ватту и американцу Бургессу, которые в 1853 г. ввели регенерацию щелоков в технологический процесс делигнификации древесины. Процесс регенерации заключался в упаривании и сжигании отработанного «**черного щелока**» с получением золы содержащей почти чистый карбонат натрия. Полученную золу растворяли и получали «**зеленый щелок**». Этот продукт подвергали каустизации действием извести и получали раствор едкого натра или исходный «**белый щелок**», который использовали вновь для варки древесины [12].

Впервые изготовил древесную натронную целлюлозу англичанин **Хауттон** в 1857 г. применив варку с едким натром при температуре 180 °С и давлении пара 11 атм (1,1 мПа). Первый завод по производству натронной целлюлозы из древесины был пущен в 1860 г. в г. Ройерсфорд (штат Пенсильвания, США). В 1866 г. появился первый натронный целлюлозный завод в Англии, а спустя еще 6 лет к производству натронной целлюлозы приступили в Швеции и Германии [8].

Первоначально для варки древесины натронным способом использовали шаровые вращающиеся котлы, ранее применяемые для варки тряпья и соломы. Но впоследствии они были вытеснены штуцерными котлами (рис. 3.8) [9].

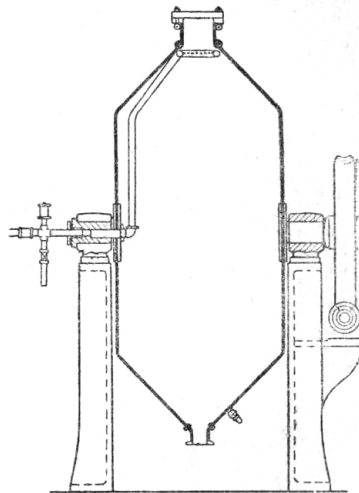


Рис. 3.8. Вращающийся штуцерный котел для натронной варки древесины

К 1872 г. **Унгирер** запатентовал способ щелочной варки древесины, в основу которого был положен принцип противотока. Процесс вели в батарее варочных котлов, а щелок перекачивался из котла в котел так, что свежая щепка подвергалась обработке использованным «**черным щелоком**», а почти

готовая целлюлоза доваривалась со свежим «**белым щелоком**». Целлюлоза, произведенная таким способом, получалась очень светлой и легко отбеливалась [9].

Еще в 1860-х гг. в целях удешевления процесса производства целлюлозы, были сделаны попытки ее получения путем варки древесины не с едким натром, а с сульфидом натрия, обладающим в растворе сильной щелочной реакцией. В 1879 г. немецкий инженер **Даль** в г. Данциге (ныне – Гданьск, Польша) практически осуществил эту идею, заменив добавку соды, необходимую для возмещения потерь щелочи, добавкой сульфата натрия. В печи для сжигания «черного щелока», происходило взаимодействие сульфата натрия с углеродом, образовавшимся при термическом разложении органических веществ. В результате происходило его восстановление до сульфида натрия. После растворения полученного «зеленого щелока» и его каустизации образовывался «белый щелок», содержащий как едкий натр, так и сульфид натрия, присутствие которого способствовало получению целлюлозы лучшего качества и с более высоким выходом. Способ получил название «**сульфатного**», а его изобретатель взял на него патент в 1884 г. [8, 11]. Экономическое преимущество этого способа и возможность получать очень прочную, хотя и трудно отбеливаемую «**крафт-целлюлозу**» (швед. *kraft* – сила), используемую для изготовления электроизоляционной, упаковочной бумаги и картона, в начале XX в. позволили сульфатному способу занять лидирующее положение по сравнению с натронным [8]. Сульфатный способ применялся преимущественно для переработки лиственной древесины и отходов лесопиления в таких странах, как США, Швеция и Финляндия [9]. Так, в США в 1913 г. доля сульфатной целлюлозы составляла 13 % общего выпуска, в 1929 г. – 25 %, в конце 1930-х годов функционировало более 45 заводов, а к 1960-м годам ее доля в общем объеме производства составляла уже 83 % [8, 9].

Процесс сульфатной варки осуществляли в стационарных варочных котлах периодического действия практически не изменившейся до настоящего времени конструкции (рис. 3.9) [9].

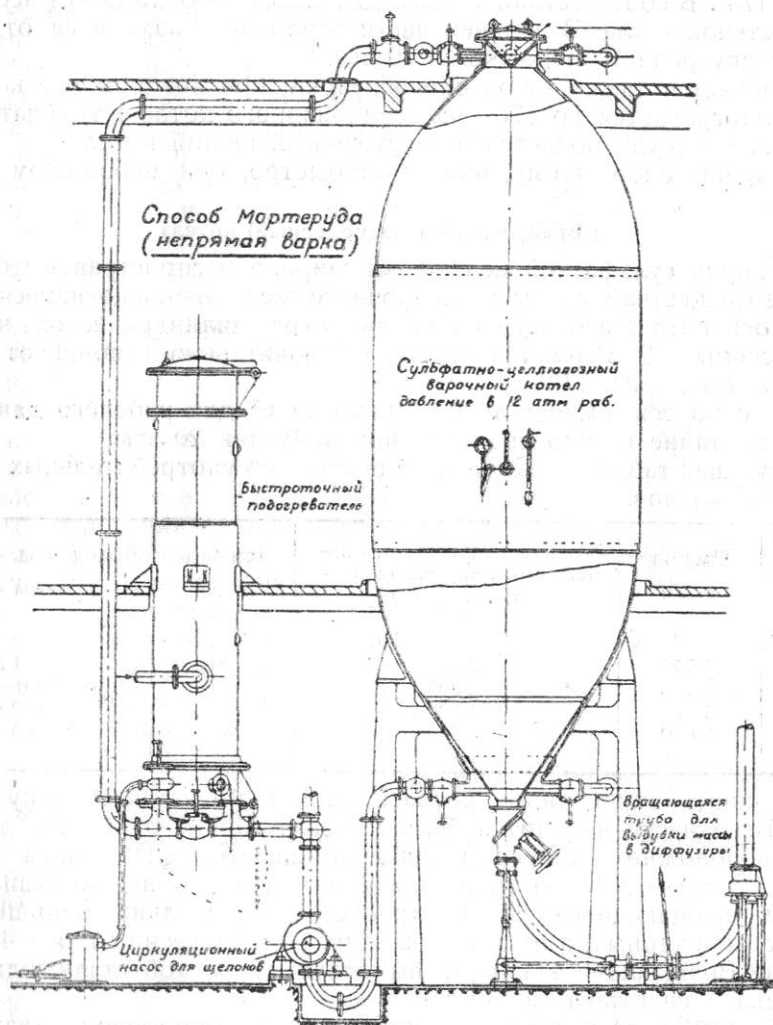


Рис. 3.9. Стационарный котел для сульфатной варки древесины

Первый в России целлюлозный завод, вырабатывающий натронную целлюлозу из древесины, был построен в 1875 г. в с. Кошели Минецкой волости Боровичского уезда Новгородской губернии. В Санкт-Петербурге в 1881 г. был построен натронно-целлюлозный завод при Чекушской писчебумажной фабрике, проработавший до 1886 г., когда его оборудование было перенесено на новый завод в Усть-Ижоре (ныне п.г.т. Усть-Ижора в Ленинградской обл.) проработавший до конца XIX в. Натронно-целлюлозные заводы, работающие на соломе, возникли в конце 1880-х годов при Дядьковской, Красносельской и Добрушской бумажных фабриках, а в 1910 г. были построены сульфат-целлюлозные заводы, также работающие на соломе в пос. Поники (ныне п.г.т. Поники в Полонском районе Хмельницкой обл. Украины) и в г. Пензе. В годы Первой мировой войны на Урале был построен первый сульфатно-целлюлозный завод в п. Павда Новолялинского городского округа (ныне Свердловской обл.), работавший на древесине с производительностью 10 т целлюлозы в сутки [12]. В то же время на европейской территории России некоторые предприятия были разрушены

или территориально отторгнуты, и к 1917 г. на 138 фабриках и заводах, из установленных 120 бумажных и картонных машин работало фактически только 68 [6, 11–12].

По декрету «О национализации предприятий ряда отраслей промышленности, паровых мельниц, предприятий по местному благоустройству и предприятий в области железнодорожного транспорта» от 28 июня 1918 г. в статус государственных было переведено 33 наиболее крупные бумажные фабрики, в 1919 г. еще 37 предприятий, а к 1920 г. их количество достигло 94, не считая находившихся на Украине [13].

Сырья катастрофически не хватало, целлюлоза вырабатывалась из низкосортной дровяной древесины, тряпье шло только на производство бумаги для денежных знаков, а макулатура заготавливалась за счет ликвидации архивов. Только в Москве ежемесячная заготовка макулатуры составляла 1000 т. После принятия в 1920 г. плана ГОЭЛРО, предусматривалось расширение старых и строительство новых ЦБП, а производство их продукции было приравнено к военно-оперативному заданию. В течение 10 лет предусматривалось увеличение выпуска продукции в 4 раза по сравнению с 1913 г., для чего требовалось произвести 221 тыс. т целлюлозы и 311 тыс. т древесной массы [13].

В послереволюционные годы большое внимание было уделено развитию исследований в области целлюлозного производства и бумажной промышленности. Так, уже в 1918 г. была основана Государственная бумажная испытательная станция и Центральная контрольно-аналитическая лаборатория (ЦКАЛ) в г. Москве – родоначальник и современного Центрального научно-исследовательского института бумаги (ЦНИИБ).

В этом же году Главбумпром начал издавать журнал «Рабочий писчебумажник», а с 1922 г. стал выходить в свет научно-производственный журнал «Бумажная промышленность» и сборники докладов тематических съездов и совещаний. Техничко-экономический совет бумажной промышленности разработал учебные планы и программы для школ фабрично-заводских училищ, техникумов и бумажных отделов во вузах Москвы, Ленинграда и Киева, а в 1930 г. им был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт бумаги (ВНИИБ) в г. Ленинграде [6].

В годы первых пятилеток была проведена реконструкция действующих и строительство новых крупных комбинатов. Так, в 1935 г. была пущена первая очередь Соломбальского завода в Архангельске, в 1937 г. – сдан в эксплуатацию Марийский целлюлозно-бумажный комбинат (ЦБК) и пущена вторая очередь Соломбальского завода, а в 1939 г. заработал Сегежский комбинат в Карело-Финской ССР. С присоединением Карельского перешейка к СССР в этом же году бумажная промышленность получила еще два предприятия – в городах Энсо и Питкяранте [9].

По окончании Второй мировой войны к СССР отошли предприятия прибалтийских республик и два японских предприятия в южной части о. Сахалина – Долинский и Поронайский ЦБК. Разрушенные предприятия на

оккупированной территории были восстановлены, и довоенный уровень производства был превышен уже в 1948 г.

В конце 1950-х годов приступили к строительству новых предприятий, и в 1960–1970-е годы были пущены в строй Котласский и Комсомольский ЦБК, Байкальский целлюлозный завод, Братский и Сыктывкарский лесоперерабатывающие комбинаты (ЛПК), Астраханский целлюлозно-картонный комбинат (ЦКК) и другие предприятия, производящие сульфатную целлюлозу [12].

В 1980-е годы был полностью введен в эксплуатацию Усть-Илимский ЛПК, специализировавшийся на выпуске беленой хвойной сульфатной целлюлозы мощностью 550 тыс. т в год, что превышало выпуск всей целлюлозно-бумажной промышленности страны в предвоенный период, а общий выпуск сульфатной целлюлозы в стране составил более 4,5 млн т.

Однако вследствие снижения темпов экономического развития всей страны в середине 1980-х годов так и не были построены ЦБП в Тюменской, Томской областях и Красноярском крае [13].

В 1990-е годы строительство новых предприятий не проводилось, а значительное число работающих комбинатов прекратило свою производственную деятельность. В результате этого суммарный выпуск целлюлозы в стране к концу 1990-х годов уменьшился в 2,5 раза и только в 2000-е он начал расти в связи с проведением реконструкции предприятий и даже увеличился вдвое, но тем не менее не достиг уровня конца 1980-х годов [13].

В настоящее время для варки сульфатной целлюлозы на многих предприятиях используются непрерывно действующие варочные установки типа «**Камюр**». Первая из них была запущена еще в 1947 г. на шведском заводе в г. Фенгесфорс производительностью 50 т в сутки. А первой отечественной непрерывно действующей установкой в России была установка конструкции проф. **Л.П. Жеребова**, успешно работавшая уже в 1936–1941 годах на Добрушском соломенно-целлюлозном заводе. Она представляла собой котел емкостью 4 м³, в который с помощью плунжерного насоса высокого давления подавалась предварительно мацерированная варочным щелоком соломенная сечка (рис. 3.10) [13].

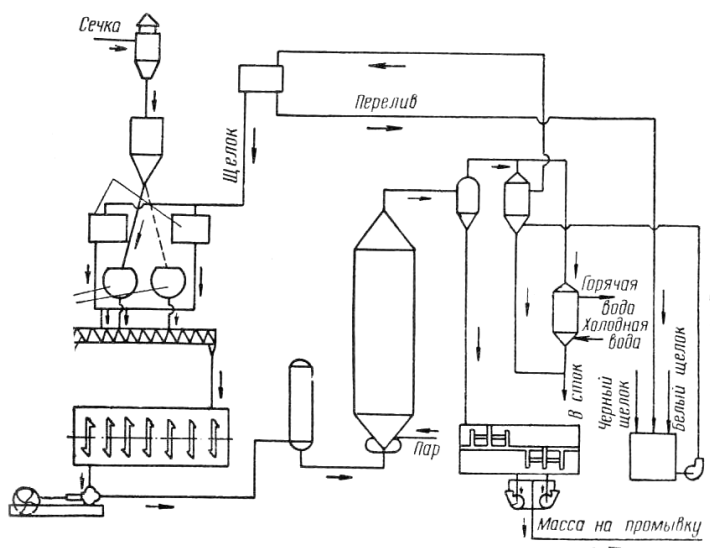


Рис. 3.10. Схема непрерывно действующей установки системы Л.П. Жеребова

После загрузки сечки в котел в нижнюю его часть подавался «острый» пар при давлении 35 атм. (3,55 МПа) и температуре 180...185 °С. Процесс велся по принципу скорой высокотемпературной варки в течение 15...20 мин, и сваренная масса непрерывно выдувалась из верхней части котла в циклон. Производительность установки составляла 12...18 т в сутки, а полученная целлюлоза содержала не более 2,5...5 % лигнина [8].

Современные установки типа «Камюр» имеют производительность более 1000 т в сутки и являются двухсосудными с отдельным пропиточным резервуаром щепы (рис. 3.11) [8].

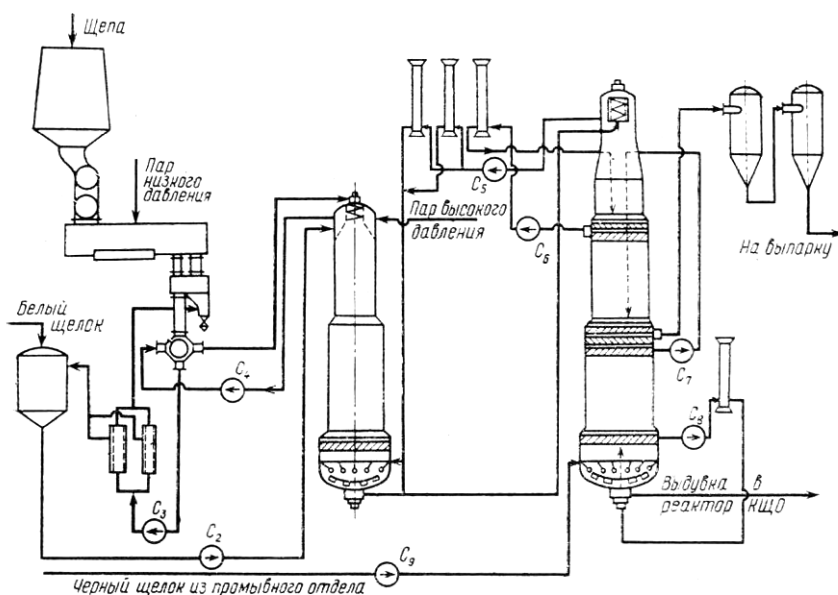


Рис. 3.11. Установка типа «Камюр» с отдельным пропиточным резервуаром

Кроме установок «Камюр» для непрерывной сульфатной варки применяются установки типа «Эско», принципиально не отличающиеся от установок «Камюр», и установки трубчатого типа с механическим перемешиванием щепы системы «ЭМД-Бауэр» (рис. 3.12) [14].

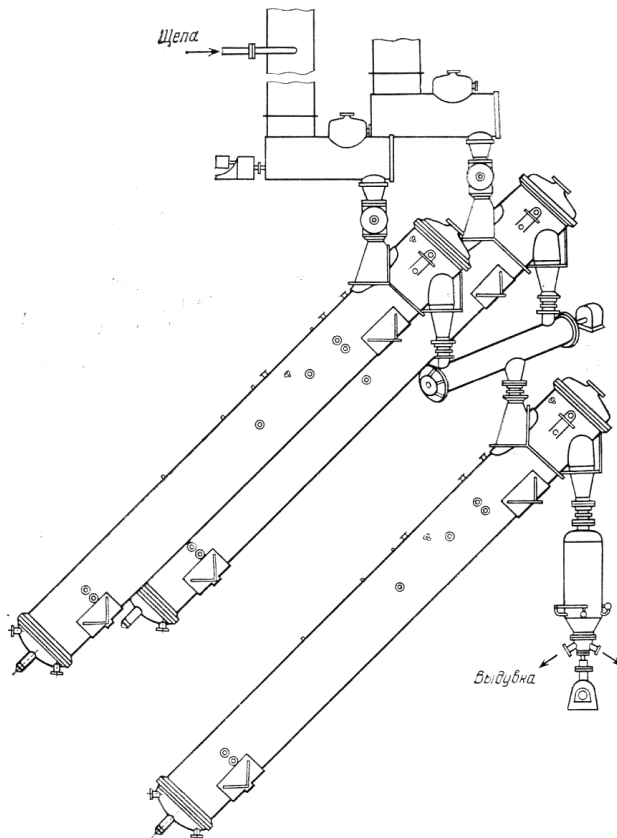


Рис. 3.12. Строенная установка системы «ЭМД-Бауэр»

Установки периодического действия со стационарными котлами и установки непрерывного действия типа «Камюр» предназначены для получения сульфатной целлюлозы нормального выхода (от 40 до 50 %). Установки типа «Эско» и системы «ЭМД-Бауэр» используют для получения целлюлозы высокого выхода (от 50 до 60 %) и полуцеллюлозы (от 60 до 80 %) из древесины лиственных пород с добавлением опилок и последующим размолом полученного продукта [12, 14].

Появление «полуцеллюлозы», еще одного полуфабриката для целлюлозного производства относится к 1930 г. Оно связано с разработкой способа, предложенного **С.А. Судаковым** для получения полуцеллюлозы из отходов березового и осинового шпона путем их обработки 2%-м раствором гидроксида натрия (NaOH) с последующим размолом [6]. Полученную массу стали называть «судаковкой». Наиболее регулярно она производилась в 1930-е годы на фабрике «Спартак» [15].

В СССР промышленный выпуск полуцеллюлозы из тростника был начат в 1961 г. с вводом в эксплуатацию Астраханского ЦКК, но приостановившего свою деятельность в 1990-е годы.

Из древесины по сульфатному методу полуцеллюлозу получали на Жидачевском ЦБК, а в Майкопе был построен натронно-целлюлозный завод получавший полуцеллюлозу из одубины – отхода экстрактового производства [12].

Кроме традиционных методов производства целлюлозы – натронного и сульфатного для производства целлюлозы, полуцеллюлозы и **целлюлозы высокого выхода** в 1960–1970-е годы были разработаны перспективные щелочные методы: **холодно-натронный** (NaOH ; $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1\text{ МПа}$); **содово-натронный** ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$; $t = 190\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1\text{ МПа}$); **щелочной моносulfитный** ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$; $t = 175\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1\text{ МПа}$); **сульфатный с предгидролизом** (H_2SO_4 , $t = 100\text{...}125\text{ }^\circ\text{C}$; H_2O , $t = 140\text{...}180\text{ }^\circ\text{C}$); ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$; $t = 170\text{ }^\circ\text{C}$); **сероводородно-сульфатный** (H_2S , $t = 135\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,35\text{ МПа}$); ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$; $t = 170\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1\text{ МПа}$); **полисульфидный** (с получением исходного «оранжевого щелока», содержащего $\text{Na}_2\text{S}_{2-6}$) и методы с применением восстановителей. Некоторые из перечисленных методов внедрены в производство в США, Японии, Канаде, Швеции и ФРГ. В России эти полуфабрикаты получали на Майкопском ЦКК (содово-натронным методом) [14], на Братском ЛПК (сульфатным методом с предгидролизом) [12], на Соломбальском ЦБК (полусульфитным методом) [12] и других предприятиях.

Непосредственно с полуцеллюлозой связан еще один волокнистый полуфабрикат – «**химическая древесная масса**» с выходом целлюлозы 85...90 % и более. Первый крупный завод по ее производству из баланса лиственных пород был запущен в США в 1955 г. в г. Миллингтон. Пропитка и варка древесины производилась в вертикальных котлах в растворе моносulfита и бикарбоната натрия при давлении 1,05 МПа и $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$. По аналогичной технологии химическую древесную массу получали и в СССР, но в горизонтальных котлах на Жидачевском комбинате [10]. В эти же годы в США, Японии и некоторых европейских странах начали вырабатывать древесную химическую массу из щепы древесины лиственных пород по холодно-щелочному методу. Суть метода состоит в обработке щепы раствором гидроксида натрия при давлении в 1,05 МПа (или атмосферном давлении) при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ периодическим способом в быстродействующих котлах или непрерывным – с использованием установок «Камюр» упрощенного типа [10]. Впоследствии были разработаны и другие перспективные способы производства химической древесной массы [18].

3.2.3 Сульфитные способы делигнификации древесины

Сульфитный способ делигнификации древесины разрабатывался в 1860–1870-е годы XIX в. в разных странах и был запатентован в них некоторыми исследователями. Первыми из них были американский химик **Б.С. Тилгман**, и его брат, работавшие на фабрике «**Хардинг и Ко**» (Harding, Erwin & Company) близ Филадельфии, которые получили английские патенты в 1866 и 1867 гг. на способ приготовления целлюлозы из растительных материалов путем применения раствора сернистой кислоты в воде с прибавлением сернистоокислого или кислого сернистоокислого кальция [17].

Патенты касались не только способа варки, но и регенерации израсходованного сернистого газа введением отдувочных газов в специальные конденсаторы диоксида серы с его абсорбированием водой [11]. Также предлагалось использовать отработанный щелок в качестве удобрения или вяжущего средства [17]. Характерно, что **Б.С. Тилгман** пытался построить процесс варки непрерывным способом в горизонтальном котле, который вращался на роликах и нагревался внутренней свинцовой спиралью с давлением пара в ней 4,5 атм. (0,46 МПа), древесина и кислота при этом двигались навстречу друг другу согласно принципу противотока. Котел обмуровывался свинцовыми плитами, а сложное внутреннее приспособление автоматически наполняло котел, передвигало щепу внутри него и выгружало целлюлозу. Присутствие в варочном растворе кроме сернистой кислоты ее кальциевых солей объяснялось тем, что без них полученная волокнистая масса имела бы красный цвет и не отбеливалась вследствие окисления сернистой кислоты в серную, что и приводило к покраснению массы. Прибавление извести осаждало серную кислоту в виде гипса, а часть сернистой кислоты переводилась в соли, и получаемая масса была пригодна для выделки бумаги. Варка по этому методу проводилась при температуре 127 °С в течение 6...8 ч с использованием древесины ели, тополя и ивы [17]. Трудности эксплуатации установки, связанные со сложным внутренним устройством котла, не позволили **Б.С. Тилгману** наладить промышленное производство и почти на 10 лет отсрочило его реализацию [19].

Впервые получил сульфитную целлюлозу фабричным способом шведский инженер **К.Д. Экман**. В 1872 г. им были получены первые образцы сульфитной целлюлозы, а в 1874 г. на заводе в г. Бергвике, недалеко от г. Стокгольма, началось ее промышленное производство [9]. Уже в 1875 г. им было произведено 485 т сульфитной целлюлозы [17]. В отличие от **Б.С. Тилгмана**, **К.Д. Экман** в варочном процессе использовал сульфит магния, а не кальция и целлюлоза, получаемая этим способом, имела значительно более высокое качество. Способ долгое время сохраняли в секрете и только в 1881 г. **К.Д. Экман** взял на него патент в Англии. Варка целлюлозы осуществлялась во вращающихся штуцерных котлах с паровой

рубашкой, облицованных внутри свинцом. При окончании процесса и повороте котла на 90° полученная целлюлоза выгружалась из него (рис. 3.13) [9].

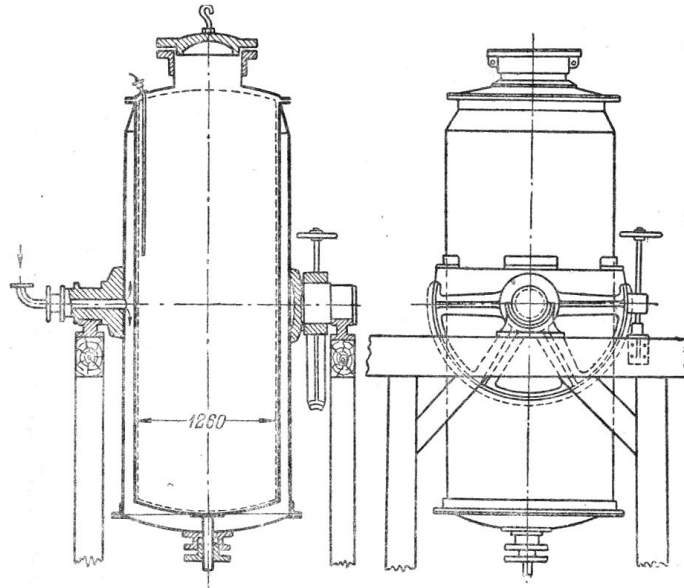


Рис. 3.13. Варочный котел Экмана

Благодаря работам профессора **А. Митчерлиха** в Германии был выдан еще один патент на получение сульфитной целлюлозы с помощью варки древесины в растворе сернистокислого кальция [14]. Интересно, что в первых патентах 1874 г. **А. Митчерлих** считал основным продуктом варки не целлюлозу, а находящиеся в полученном щелоке дубильные вещества [9]. На первом заводе построенном в 1880 г. целлюлоза варилась в вертикальном цилиндрическом котле, облицованном тонкой свинцовой фольгой, а по ней – слоем кислотоупорных кирпичей, обогрев осуществлялся «глухим» паром с температурой 120°C через свинцовый змеевик внутри котла. Впоследствии **А. Митчерлих** стал использовать горизонтальные котлы, облицованные листовым свинцом с двумя слоями кислотоупорных плиток и медным змеевиком для непрямого обогрева (рис. 3.14) [19].

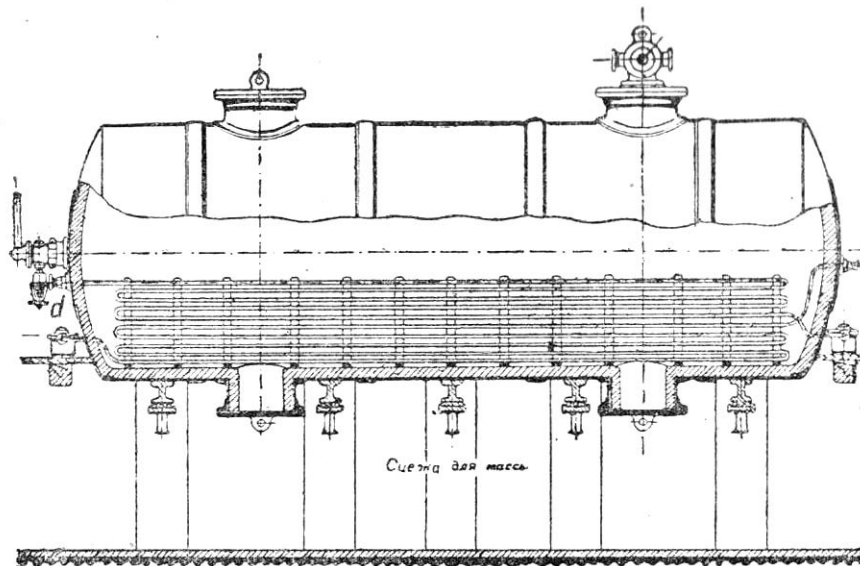


Рис 3.14. Котел Митчерлиха

С 1880 по 1895 гг. в Германии было построено около 50 сульфит-целлюлозных заводов, работающих по **способу Митчерлиха** [11].

Австрийский химик **К. Кельнер** в цикле работ с 1871 по 1872 гг. по варке древесины с бисульфитом натрия [9] совместно с фабрикантом **Ритгером** запустили сульфит-целлюлозный завод в Подгорье в 1878 г. снабженный вращающимися шаровыми котлами [14]. Впоследствии, начиная с 1884 г. по патенту 1882 г., варка целлюлозы на этом предприятии проводилась в вертикальных варочных котлах, обмурованных изнутри кислотоупорным кирпичом с обогревом «острым» паром при температуре 145 °С (рис. 3.15) [11].

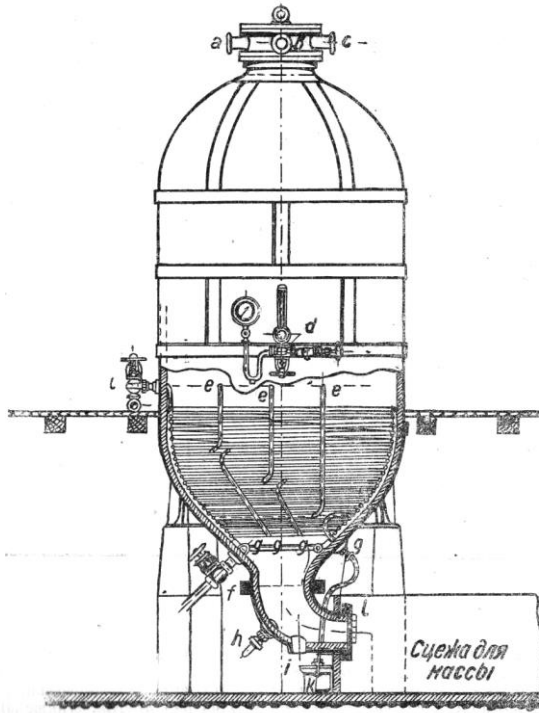


Рис. 3.15. Котел Риттера — Кельнера

В США варка по Риттеру – Кельнеру развивалась в сторону увеличения конечной температуры до 155...160 °С и концентрации варочной кислоты, что привело к разработке «быстрой варки» в течение 7...8 ч вместо 8...14 ч при обычном режиме и 32...37 ч по способу Митчерлиха [14]. Внедрение этого способа впервые было осуществлено Ч. Вильрайтом на переоборудованной фабрике «**Ричмонд и Ко**» [17].

К перечисленным авторам сульфитных методов делигнификации древесины можно отнести и шведа **Франке** (1881 г.), который варил целлюлозу в медленно вращающемся цилиндрическом котле со сплошной свинцовой рубашкой, внутри прижатой к стенкам медными кольцами, и обогревом «острым» паром. Продолжительность варки составляла 12...17 ч при давлении пара 3,5 атм (0,35 МПа). Подобная технология применялась широко во Франции для варки не только еловой, но и осиновой древесины. Плиточная обмуровка внутри **котлов Франке** не использовалась, так как она была запатентована Митчерлихом. Позднее на заводах Швеции в период с 1914 по 1928 гг. устанавливались горизонтальные медленно вращающиеся (4–6 оборотов в час) цилиндрические котлы, похожие на котлы Франке, но существенно большего объема (150...225 м³) для производства высокосортной вискозной целлюлозы (рис. 3.16) [17].

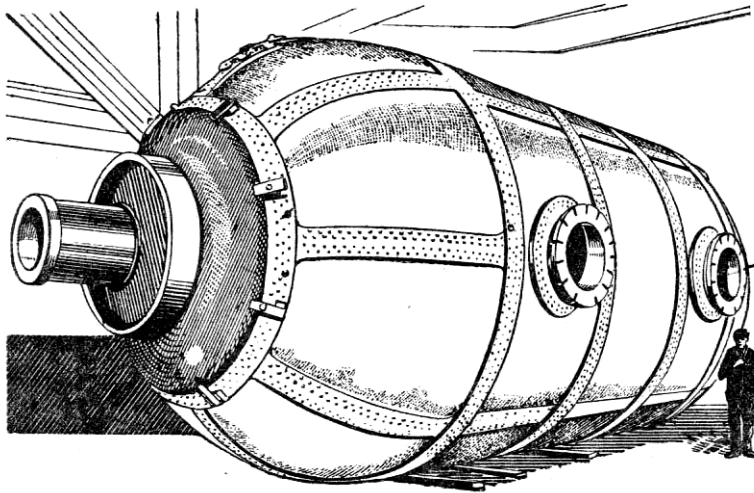


Рис 3.16. Вращающийся котел фирмы «Биллеруд» (Швеция)

Однако впоследствии, начиная с 1930 г., из-за сложности эксплуатации и в связи с разработкой системы принудительной циркуляции щелока цилиндрические котлы стали заменять стационарными вертикальными котлами. Даже фирма «Биллеруд», производящая их на своем новом заводе вискозной целлюлозы, отказалась от использования цилиндрических котлов [19].

На некоторых английских фабриках, например на фабрике Партингтона, использовали шаровые вращающиеся котлы, облицованные внутри свинцовыми плитами с залитой в них железной решеткой для снижения деформации при нагреве «острым» паром. Продолжительность варки в таких котлах составляла 20 ч [19].

Первый сульфит-целлюлозный завод в России был построен в 1885 г. в с. Каменское Тверской губернии (ныне д. Каменка Калининского района Тверской обл.) с тремя горизонтально-вращающимися котлами системы Франке, объемом по 40 м^3 , которые уже в 1890 г. были заменены вертикальными котлами с плиточной обмуровкой объемом $45...50 \text{ м}^3$.

В 1885 г. также был построен целлюлозный завод в д. Окуловке с тремя такими же «франковскими» котлами, дополненными в 1890-е годы двумя вертикальными котлами объемом 105 м^3 и в 1910 г. еще одним, работающими на «остром» паре.

В 1884 г. был основан целлюлозный завод в Риге [20].

Кондровский целлюлозный завод в 40 км от Калуги был пущен в 1888 г. с двумя немецкими вертикальными котлами объемом по 31 м^3 и одним — объемом 40 м^3 со свинцовой обмуровкой, к которым добавился в 1900-х годах котел объемом 84 м^3 с плиточной обмуровкой.

В 1888 г. начал работать целлюлозный завод при Дитятковской писчебумажной фабрике Киевской губернии, а в 1889 г. был пущен в эксплуатацию Царьградский целлюлозный завод в Витебской губернии.

В период с 1894 по 1900 гг. вступили в эксплуатацию еще четыре сульфитно-целлюлозных завода в г. Ревеле (Таллинн) в пос. Слока близ Риги (1898 г.), в г. Вроцлаве Варшавской губернии (1898 г.) и завод «Вальдгоф» в г. Пернове Лифляндской губернии (ныне г. Пярну) [20].

Сокольский целлюлозный завод в 40 км от Вологды был построен в 1896–1898 гг. бельгийской фирмой **De Nayer** и пущен в 1899 г. сначала с шестью, а затем и с девятью вертикальными котлами объемом по 70 м³ с обмуровкой кислотоупорным кирпичом и нагревом сначала «глухим», а позднее (с 1896 г.) «острым» паром.

В этот же период был переоборудован на работу по сульфитному способу Усть-Ижорский завод близ Санкт-Петербурга, ранее работающий по натронному способу.

К 1900 г. на территории Российской империи действовало 12 сульфитно-целлюлозных заводов с 58 варочными котлами, общим объемом 4660 м³, которые производили 30 тыс. т сульфитной целлюлозы в год, что составляло 88 % общего выпуска целлюлозы в стране. В то же время выпускалось значительное количество древесной массы общим объемом 19 тыс. т. Наибольший объем производства был достигнут в 1913 г., когда было выпущено 165 тыс. т сульфитной целлюлозы [20].

В период 1915–1917 гг. были построены Сухонский завод с пятью котлами объемом по 150 м³ и Дубровский на Неве, в 60 км от Петрограда с двумя котлами по 135 м³ [19].

Первая мировая война (1914–1917) нанесла тяжелый удар целлюлозно-бумажной промышленности России. В результате военных действий прекратили работу Перновский, Вроцлавский, Рижский и Слокский заводы, а оставшиеся сократили производство в 1,5 раза. К 1918 г. на территории России действовало всего шесть сульфитно-целлюлозных заводов с суммарной производительностью около 50 000 т в год.

После революции 1917 г., пройдя через период упадка, вызванного гражданской войной и последующий период восстановления, отечественная сульфитно-целлюлозная промышленность продолжала развиваться в результате реконструкции старых заводов и ввода в эксплуатацию новых крупных предприятий.

Так в 1927–1928 гг. были построены и пущены в эксплуатацию Балахнинский бумажный комбинат со своим целлюлозным заводом (четыре котла по 180 м³) и Сясьский ЦБК (шесть котлов по 280 м³). В 1930 г. был пущен Красновишерский ЦБК (три котла по 200 м³), а в 1935–1936 гг. при Кондопожском ЦБК был построен свой целлюлозный завод (три котла по 200 м³) и пущен Камский ЦБК с 11 котлами по 280 м³ [19].

В результате к концу 1930-х годов выпуск сульфитной целлюлозы увеличился по сравнению с 1913 г. в 2,3 раза, что позволило полностью освободиться от импорта [20].

В 1939–1940 гг. после воссоединения СССР и западной части Украины, изменения на границе с Финляндией и вхождения в СССР прибалтийских

республик к целлюлозной отрасли добавилось еще 10 заводов, а в 1940–1941 гг. были запущены первые очереди Архангельского и Соликамского ЦБК. К началу Великой Отечественной войны в Советском Союзе производилось более 500 000 т целлюлозы в год [12].

Во время Великой Отечественной войны на временно-оккупированной территории оказалось 84 ЦБП, производственная мощность по выпуску целлюлозы уменьшилась на 30 %, но после ее окончания довоенного уровня достигли уже в 1948 г. [12, 13].

В конце 1950-х годов приступили к строительству новых крупных предприятий: Красноярского ЦБК и Котласского ЦБК с сульфитными заводами для выпуска вискозной целлюлозы, двух самостоятельных предприятий по производству моносульфитной полуцеллюлозы из лиственной древесины на Пермском ЦКК и Балахнинской картонной фабрики, а на Красноярском ЦБК построили крупный завод по выпуску бисульфитной полуцеллюлозы. В результате к концу 1980-х годов выпуск целлюлозы увеличился более чем в 10 раз по сравнению с 1950 г. и составил 7 950 000 т в год, из которых более 30 % приходилось на сульфитную целлюлозу. Это позволило СССР занять четвертое место в мире по ее производству после США, Канады и Японии [12, 16].

К сожалению в 1990-е годы политико-экономическая ситуация в стране привела к резкому падению производства, и Россия в 1995 г. переместилась на 8-е место в мире по производству целлюлозы, пропустив вперед Китай, Швецию, Финляндию и Бразилию. В 2000-е годы наметился существенный рост производства целлюлозы, продолжающийся до настоящего времени, но с переменным успехом [2, 13].

В настоящее время варку сульфитной целлюлозы осуществляют периодическим и непрерывным способами. Для периодического способа используют вертикальные стационарные котлы объемом от 160 до 400 м³, изготовленные из двухслойной хромоникелевой стали с принудительной циркуляцией варочного раствора с использованием прямого и непрямого обогрева подогревателями различной конструкции (рис. 3.17) [19].

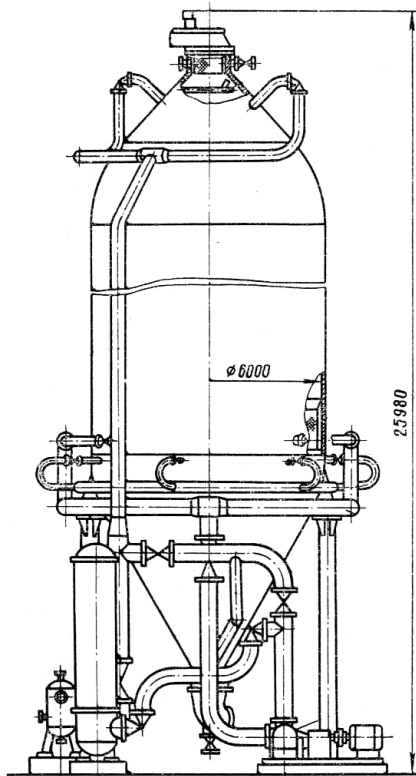


Рис 3.17. Биметаллический варочный котел с установкой принудительной циркуляции и непрямым нагревом варочного раствора

Для непрерывной варки сульфитной целлюлозы разработаны специальные установки типа «Камюр» с наклонным загрузочным шнеком, позволяющим производить предварительную пропитку щепы при высоком давлении 1,4...1,5 МПа и пониженной температуре 120 °С, а варку щепы в котле проводить при температуре 145...150 °С. Однако применение таких установок ограничено [12].

К настоящему времени разработано большое количество разновидностей сульфитной делигнификации древесины в целях получения целлюлозы нормального и высокого выхода, полуцеллюлозы и целлюлозы для химической переработки. Также разработано большое количество вариантов аппаратного оформления этих процессов.

Во всех случаях используются водные растворы диоксида серы в виде сернистой кислоты и ее кислых солей – гидросульфитов и средних солей – сульфитов кальция, магния, натрия и аммония. Все разновидности сульфитной делигнификации древесины подразделяются на две группы: *одноступенчатые* и *многоступенчатые*.

К первой группе, в соответствии с применяемой технологической терминологией, относятся следующие типы варок: **сульфитная при низком значении рН** (H_2SO_3 или $H_2SO_3 + Na_2SO_4$; Рихтер США, 1940 г.; СССР, 1955 г.), **сульфитная** ($H_2SO_3 +$ гидросульфиты; Швеция, 1872 г.), **способ «магнетит»** (с использованием $Mg(HSO_3)_2$), **способ «арбайсо»** (с

использованием NaHSO_3), на растворимых основаниях (известен с 1885 г., патент № 1917, производство 1950 г.), **моносulфитный** или **нейтрально сульфитный** (США 1880 г.) [9].

Ко второй группе относятся следующие типы варок: **бисульфитно-сульфитная варка** (была впервые предложена **Шахтом** в 1901 г., позже была запатентована в США **Киифом** и **Брадлеем** с названием «**кибра**», а с добавкой NaOH «**полукибра**» в Норвегии, 1931 г., **моносulфитно-сульфитная** (**Грэхем**, Англия 1882 г.), **моносulфитно-бисульфитная** (СССР, 1960 г.), **бисульфитно-моносulфитная** (США, 1970 г.), а также **сульфитно-щелочные** комбинированные способы (способ «**сивола**») (Финляндия, 1955 г.) и др. [2].

Из всех перечисленных сульфитных способов делигнификации только последний применен для получения целлюлозы из сельскохозяйственных отходов, в первую очередь соломы [16]. Это связано с большим содержанием в соломе силикатов и опасностью получения «**черных варок**» вследствие склонности к конденсации лабильного лигнина однолетних растений в кислой среде, что неправильно объяснял **Р. Гильперт** его «углеводным характером» [9].

Указанные типы варок применяются для получения целлюлозы нормального и высокого выхода и полуцеллюлозы, с той лишь разницей, что для получения полуфабрикатов высокого выхода используются установки непрерывного действия. Условно их можно подразделить на вертикальные и горизонтальные. К первым относятся установки типа «**Камюр**», «**Дефибратор**», «**Эшер-Висс**» и «**Импко**», ко вторым — установки «**Хемипальпер-Панди**» и «**Спрут – Вальдрон**».

В установках «**Дефибратор**» и «**Эшер-Висс**» делигнификация проводится в паровой фазе при температурах 175...185 °С с предварительной пропаркой и пропиткой щепы пропиточным раствором в соответствующих камерах со шнековым или элеваторным перемешиванием в них. Производительность установок «**Дефибратор**» составляют 100...175 т в сутки, «**Эшер-Висс**» – 50 т в сутки (рис. 3.18) [16].

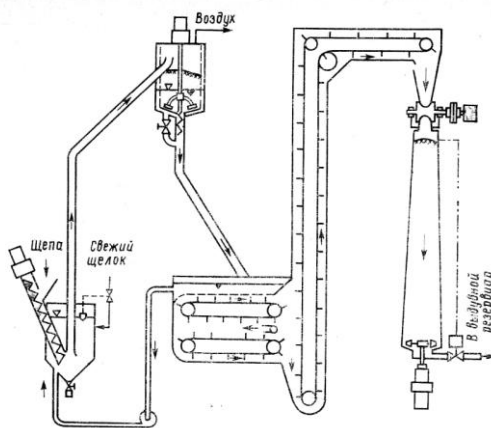


Рис. 3.18. Схема непрерывной варочной установки типа «Эшер-Висс»

В варочном аппарате «Импко» процесс делигнификации ведется при температуре 190 °С и давлении 1,4 МПа с перемешиванием щепы возвратно-поступательным движением поршня (рис. 3.19) [16].

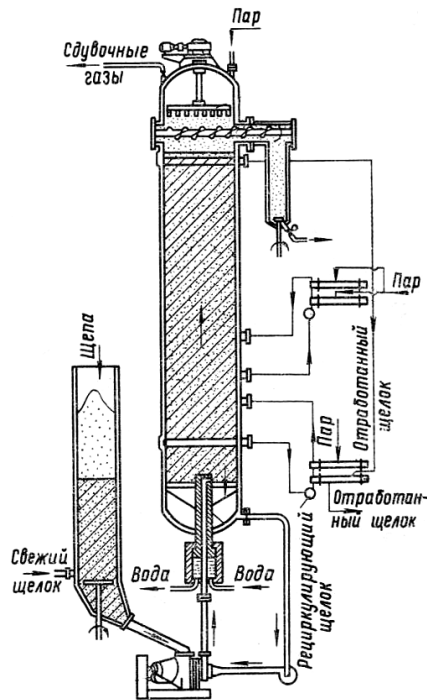


Рис. 3.19. Варочный аппарат непрерывного действия типа «Импко»

Широко распространенные установки «Хемипальпер-Пандия», впервые примененные в 1940 г., представляют собой «батарею» из нескольких расположенных друг под другом горизонтальных труб, внутри которых размещены шнековые транспортеры для перемещения щепы до дефибратора с последующим ее размолем. Процесс протекает при прямом нагревании паром при температуре 170...190 °С. Производительность установок составляет от 30 до 300 т полуцеллюлозы в сутки (рис. 3.20) [12].

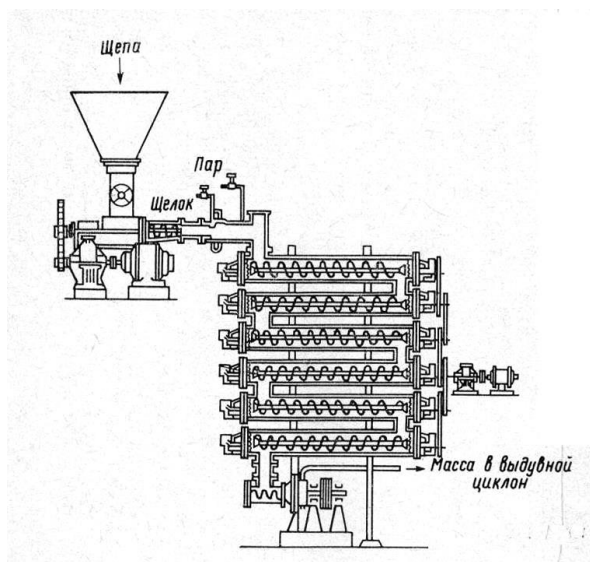


Рис. 3.20. Варочный аппарат типа
«Хемипальпер-Пандия»

В аппаратах аналогичного действия типа «Спрут-Вальдрон» два шнековых транспортера размещены один над другим внутри варочного котла. Производительность аппарата составляет от 100 до 325 т полуцеллюлозы в сутки [14].

Список литературы к Главе 3

[1] Толленс-Эльснер Б. Краткий справочник по химии углеводов: справочное издание / Под ред. П. П. Шорыгина. Л.-М.: ГОНТИ, Главная редакция химической литературы, 1938. 685 с.

[2] Пен Р.З. Технология целлюлозы. В 2-х т. Красноярск: СИБГТУ, 2006. Т. 1. 343 с.; Т. 2. 349 с.

[3] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток тканей и органов древесных растений. В 2-х т. М.: МГУЛ, 2015. Т. 1. 480 с.

[4] Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников / Под ред. П. Шорыгина. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 620 с.

[5] Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. М.-Л.: Гослесбумиздат, 1951. 496 с.

[6] Фотиев С.А. Технология бумаги: в 4-х т. М.-Л.: Государственное Лесное Техническое Издательство, 1933. Т. 1. 260 с.

[7] Мюллер Ф. Производство бумаги и его оборудование. В 3-х т. М.-Л.: Государственное Научно-Техническое издательство, 1931. Т. 1, ч. 1. 228 с.

[8] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 2-х т. М.: Гослесбумиздат, 1963. Т. 2. 936 с.

[9] Непенин Н.Н. Производство целлюлозы. М.: Гослестехиздат, 1940. 992 с.

- [10] Ласкаев П.Х. Производство древесной массы. М.: Лесная промышленность, 1967. 581 с.
- [11] Мюллер Ф. Производство бумаги и его оборудование. В 3-х т. М.–Л.: Государственное научно-техническое изд-во, 1931. Т. 1, ч. 2. 258 с.
- [12] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Лесная промышленность, 1976. Т. 1. 624 с.
- [13] Антропова Е.Б. История целлюлозно-бумажной промышленности России. М.: БумПром, 2008. 231 с.
- [14] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Лесная промышленность, 1990. Т. 2. 597 с.
- [15] Галаева Н.А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М.: Лесная промышленность, 1970. 318 с.
- [16] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Экология, 1994. Т. 3. 590 с.
- [17] Производство полуфабрикатов и бумаги. В 3-х т. / Под ред. И.И. Ковалевского. М.: НКбумпром, 1929. Т. 1, ч. 1–4. 325 с.
- [18] Кононов Г.Н. Древесная масса // Большая Российская энциклопедия. М.: БРЭ, 2007. Т. 9. С. 329.
- [19] Богоявленский И.И. Технология бумаги. В 2-х т. М.: Гослесбумиздат, 1946. Ч. 1. 258 с.
- [20] Фотиев С.А. Краткий курс технологии бумаги. М.: Гослесбумиздат, 1944. 238 с.
- [21] Иванов С.М. Технология бумаги. М.-Л.: Гослесбумиздат, 1960. 719 с.
- [22] Фляте Д.М. Технология бумаги. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
- [23] Бумажная промышленность СССР 1917-1957 гг. / Под ред. К.А. Вейнова. М.-Л.: Гослесбумиздат, 1958. 148 с.
- [24] Фотиев С.А. Технология бумаги. В 4-х т. Л.: Гослестехиздат, 1938. Т. 3. 560 с.
- [25] Фотиев С.А. Технология бумаги. В 4-х т. Л.: Гослестехиздат, 1935. Т. 2. 339 с.
- [26] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 2-х т. М.–Л.: Гослесбумиздат, 1956. Т. 1. 748 с.
- [27] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Николенко Н.А. Микололиз древесины как метод ее делигнификации // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2018. Т. 22. № 6. С. 110–115.
- [28] Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная промышленность, 1981. 295 с.
- [29] Пен Р.З. Кинетика делигнификации древесины. Красноярск: СибГТУ, 1998. 200 с.
- [30] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия, биогеохимия компонентов клеток тканей и органов древесных растений. В 2-х т. М.: МГУЛ, 2015. Т. 2. С. 481–1112.