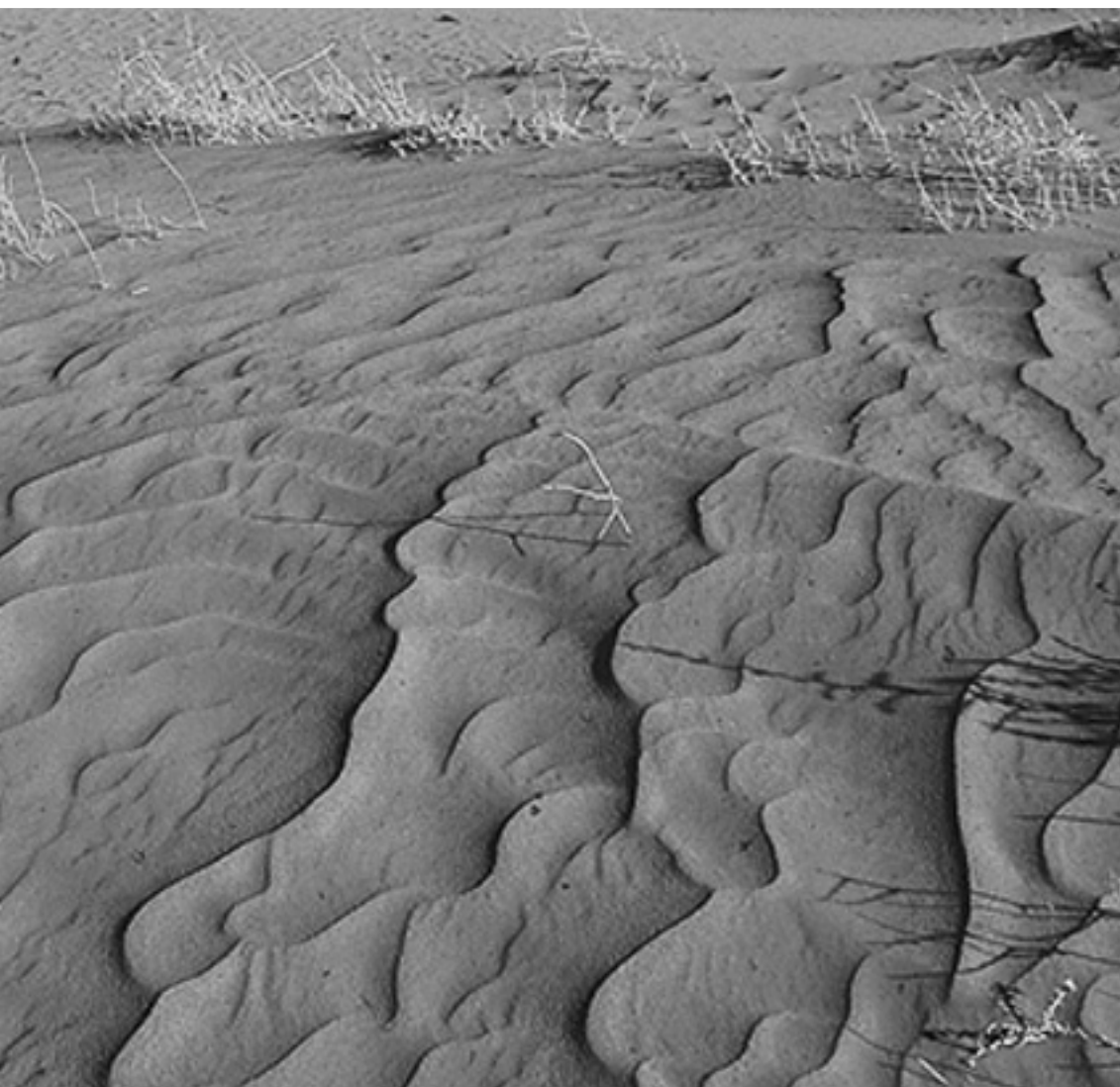




И. С. Гелес ДРЕВЕСНОЕ СЫРЬЕ – СТРАТЕГИЧЕСКАЯ ОСНОВА И РЕЗЕРВ ЦИВИЛИЗАЦИИ

И. С. Гелес

ДРЕВЕСНОЕ СЫРЬЕ – СТРАТЕГИЧЕСКАЯ ОСНОВА И РЕЗЕРВ ЦИВИЛИЗАЦИИ





KARELIAN RESEARCH CENTRE
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
FOREST RESEARCH INSTITUTE

I. S. Gueles

**RAW TIMBER AS A STRATEGIC
BASIS AND RESERVE FOR
THE CIVILIZATION**

Petrozavodsk
2007

КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ЛЕСА

И. С. Гелес

**ДРЕВЕСНОЕ СЫРЬЕ –
СТРАТЕГИЧЕСКАЯ ОСНОВА
И РЕЗЕРВ ЦИВИЛИЗАЦИИ**

Петрозаводск
2007

ГЕЛЕС И. С. ДРЕВЕСНОЕ СЫРЬЕ – СТРАТЕГИЧЕСКАЯ ОСНОВА И РЕЗЕРВ ЦИВИЛИЗАЦИИ. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 499 с. Илл. 42. Табл. 107. Библ. 1275 назв.

Приведены данные о заготовке древесного сырья в мире и главных лесоперерабатывающих странах, производстве основных видов волокнистых материалов и бумаг, потреблении бумажно-картонной продукции на душу населения. Показана возрастающая роль древесины лиственных пород. Охарактеризованы главные компоненты древесины (целлюлозы, лигнина, и др.). Приведены первые результаты исследования структуры аморфной составляющей целлюлозы и лигнина (рентгенография и компьютерное моделирование). Отмечены различия в составе целлюлозы и щелоков при сульфитной и сульфатной варках. Обращено внимание на существенный рост затрат при отбелке сульфатной целлюлозы в связи с проблемой производных диоксина. Отмечен повышенный расход энергии при производстве волокнистых полуфабрикатов высокого выхода. Рассмотрены основные положения о мало(без)отходных предприятиях применительно к химико-механической переработке древесного сырья. Обращено внимание на неидентичность безотходного и экологически чистого производства. Выявлены новые тенденции в утилизации стоков ИПП. Приведены данные о запасах и добыче основных ископаемых органических видов топлива. Показано глобальное наступление технической цивилизации на человечество. Отмечена объективная необходимость переориентации материальных и интеллектуальных ресурсов в агролесной комплекс с химико-биотехнологической надстройкой, так как растительная биомасса в недалеком будущем станет единственным и реальным источником органических веществ.

Научный редактор: к.с.-х.н., вед.н.с. Заслуженный лесовод РФ и КАСР. Заслуженный деятель науки КАСР А.Д. Волков

Рецензенты: к.с.-х.н. С.М.Синькевич, д.х.н. П.А.Лозовик, к.х.н. А.В.Рыжаков

RAW TIMBER AS A STRATEGIC BASIS AND RESERVE FOR THE CIVILIZATION.
Petrozavodsk: Karelian Research Centre of the Russian Academy of Science, 2007. 499 p. Fig. 42. Tab. 107.

Data are presented on timber harvesting around the globe and in major wood-processing countries, on the production of the main kinds of wood fibre materials and paper, on per capita consumption of paper and cardboard products. The role of deciduous timber is shown to be growing. Main components of wood (cellulose, lignin, hemicelluloses, resins and fats) are described. First results of research into the structure of the amorphous component of cellulose and lignin are reported (roentgenogram profiles and computer modeling). Data are presented on changes in the wood and spent liquor chemical composition in sulphite and sulphate processes of pulp cooking. Attention is drawn to the considerably higher costs of producing bleached sulphate pulp due to the problem of dioxin derivatives. Manufacturing of high-yield semi-finished fibrous products is noted to involve higher energy consumption. Major concepts of organizing a low/non-waste enterprise, especially in the chemomechanical timber processing industry, are considered. It is stressed that the concepts of a non-waste and an environment friendly industry are not identical. An alternative approach to establishing a non-waste, environment friendly enterprise in the forest sector is suggested, data on the stocks of major organic fossil fuels are provided. Technical civilization is shown to be encroaching upon the humanity all over the globe – organic material is decreasing in quantities, getting transformed into CO₂ and water, and its stocks may soon get exhausted; deforestation (desertification) is underway; the percentage of oxygen is decreasing with no adequate replenishment. Objective reality demands that material and intellectual resources are redirected into the agroforestry sector with a chemical biotechnology superstructure, since within a very brief historic time period, plant, especially woody, biomass shall become the only real source for manufacturing, products a civilized human community cannot do without.

Editor: A.Volkov, Cand. (PhD) of Agriculture

Referees: S.Sin'kevich, Cand. (PhD) of Agriculture, P.Lozovik, dat. (PhD) of Chem., A.Ryzhakov, Cand. (PhD) of Chem.

ISBN

© Карельский научный центр РАН, 2007
© Институт леса КарНЦ РАН, 2007
© Гелес И. С., 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технические достижения последних десятилетий как никогда создали атмосферу эйфории человеческого всемогущества. Все страны с энтузиазмом увеличивают свой ВВП, в основном за счет роста потребления ископаемых видов топлива. Это значит, что идет ускоренный перевод органических веществ, созданных природой за сотни миллионов лет, в неорганическое соединение – CO_2 путем их сжигания. Одновременно эти же источники используются для получения самых разнообразных веществ и соединений, без которых немислима современная промышленная и бытовая сферы. С тем же самым «сбережением» относится человечество к растительной биомассе. Никто не вспоминает сейчас, что столь широкое распространение грамотности, которое и позволило сделать эти гигантские шаги по пути технического прогресса, обязано не только изобретению книгопечатания, бумагоделательной машины, но и способам, методам и технологиям производства бумаги именно из древесных растений.

В задачи данной работы входило обратить внимание на неразрывную связь человеческой цивилизации и растительной биомассы. Именно лес служил надежным укрытием при нападении врагов, его древесина – домашним приютом, утварью, украшением, храмом и т. д. и т. п. Лес – дом для разнообразных представителей растительного и животного мира. На основании приведенного в работе материала можно сделать вывод о наступлении человека на лес как на врага. Повсеместно идет сокращение площади лесов, опустынивание Земли со всеми вытекающими последствиями. В работе приведены статистические данные об использовании древесных ресурсов, особенно в ЦБП; выявлена возрастающая роль лиственных пород; приведены объемы производства различных видов целлюлоз и бумаг в период с 1967 по 1996 гг. Все подотрасли, непосредственно связанные с заготовкой и различного рода переработкой древесного сырья, а также полиграфическое производство, решают свои проблемы без оглядки на лес, его ресурсы, его воспроизводство и качество. Приведенный фактический материал свидетельствует о больших потерях древесины на всех стадиях ее заготовки и переработки – в лесу остается значительное количество отходов лесозаготовок и зачастую сам лесоматериал; деревооб-

рабатывающие предприятия не используют свои возможности по утилизации отходов, например, по производству щепы; ЦБП, в свою очередь, не являет пример рачительного отношения к поставляемому сырью, считая лиственные породы второстепенными, что не позволяет улучшить качество, расширить ассортимент и снизить стоимость выпускаемой продукции. Приведены основные представления о структуре целлюлозы, химическом составе лигнина и отмечена их неоднозначность. Представлен состав экстрактивных веществ главных лесобразующих пород Северо-Запада РФ.

Впервые на основе компьютерного моделирования проведено сравнение некоторых структурных особенностей основных составляющих древесины – целлюлозы и лигнина.

Рассмотрены технологические этапы и их особенности при производстве сульфитных и сульфатных целлюлоз. Представлен состав щелоков этих видов варок. Сделан вывод о громадных возможностях использования компонентов щелоков кислой сульфитной варки в производстве различного вида энергоносителей, кормового белка, полимерных материалов, ионообменных смол и др. В то же время отмечено отсутствия приемлемых способов регенерации сульфитных щелоков на натриевом основании, что обусловило свертывание производства сульфитной целлюлозы. На основании реальных данных высказано мнение, что в настоящее время производство беленой сульфатной целлюлозы становится проблематичным.

Обращено внимание на ЦБП, как виновника загрязнения воздушной среды и особенно поверхностных вод разнообразными токсическими веществами, в том числе производными диоксина. Показано, что традиционная аэробная биологическая очистка затратна и малоэффективна. Выявлена совершенно новая четко выраженная тенденция использования сильно загрязненных стоков в некоторых основных технологиях химической переработки древесины. Рассмотрена, обоснована и предложена концепция мало(без)отходного предприятия, которое должно формироваться на системном подходе; самые загрязненные стоки должны не чиститься, а служить водными средами с конечным включением их в щелочной процесс с утилизацией их органической части в качестве топлива и регенерацией химикатов. Обращено внимание на постоянно сужающуюся долю органической массы в мире. В связи со скорым истощением органического вещества роль агролесного комплекса должна возрасти с каждым годом, так как только растительная биомасса является самодостаточным энергоносителем и источником – в недалеком будущем единственным – органической массы для производства многообразия химикатов, реагентов, веществ,

соединений и т. д., действительно необходимых для существования цивилизованного общества.

Все подотрасли, связанные с переработкой древесного сырья и выпуском продукции на его основе, должны обязательно отчислять определенные средства в фонд развития лесного хозяйства для интенсивного, ускоренного, расширенного воспроизводства лесов. Агролесной комплекс должен стать ведущим в народном хозяйстве любой страны.

В работе многие вопросы дискуссионны, так как развитие науки и производства носит неравномерный и порой противоречивый характер, и часто многое, что считалось достижением, оказывается чуть ли не проклятием для живого. Тем не менее факт «шагреневой кожи» массы органического вещества несомненен, и он будет нарастать неизменно.

Глава 4 «Рентгенографические исследования и моделирование структуры целлюлоз и лигнинов древесных растений» написана сотрудниками кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета: к.ф.-м.н., доцентом Л. А. Алешиной, д.ф.-м.н., профессором А. Д. Фофановым, аспиранткой Н. В. Мелех.

В заключение автор выражает признательность бывшим сотрудникам ликвидированной лаборатории «Химия древесины» Института леса КарНЦ РАН, принимавшим активное участие в проведении исследований и опытно-промышленных выработок, особенно М. И. Агеевой, Н. А. Васильевой, М. А. Коржовой, Г. М. Левкиной, Т. Е. Крутовой, Л. В. Голубевой.

Особенно автор благодарен директору Института водных проблем Севера, д.г.н. Н. Н. Филатову и зав. лабораторией гидрохимии и гидрогеологии, д.х.н. П. А. Лозовику за предоставленную возможность проведения поисковых исследований по получению ионообменных смол из лигносульфонатов.

Автор выражает искреннюю признательность рецензентам к.с.-х.н., вед.н.с. Заслуженному лесоводу РФ и КАССР, Заслуженному деятелю науки КАССР А. Д. Волкову, зав. аналитической лабораторией А. К. Морозову и к.с.-х.н., вед.н.с. С. М. Синькевичу за их замечания и предложения по материалам рукописи.

Человек разумный???

«...15. И взял Господь Бог человека
и поселил его в саду Едемском,
чтобы возделывать его и хранить...»

Бытие. Книги Ветхого завета

«...всегда удобное укрытие –
русские земли, покрытые
густым лесом...»

*Л. Гумилев. «Древняя Русь
и Великая Степь»*

«...а снится нам трава, трава у дома,
зеленая, зеленая трава...»

А. Поперечный

Глава 1

В последние десятилетия XX в. более чем когда бы то ни было утвердилась иллюзия господства человека над природой – создание процессов, технологий и производств, подобных тем, что происходят в Космосе (атомное и термоядерное оружие, управляемые ядерные процессы, АЭС и др.). Создание космических спутников, систем и комплексов постоянного действия в ближайшем Космосе, целенаправленные и дистанционно управляемые экспедиции космических аппаратов к планетам солнечной системы и различного рода космическим объектам с получением соответствующей информации даже из дальнего Космоса, скоростные виды транспорта, новые вавилонские башни – высотные строения, когда каждая страна старается «переплюнуть» друг друга, информационные технологии и средства связи, особняки с парковыми комплексами, бассейнами и золотыми унитазами и т. д. и т. п. Обычно видят только это, стремятся к этому и не хотят думать, во что это обошлось нынешним поколениям и какова будет расплата будущих.

В результате производственно-хозяйственной деятельности человечества «...площадь аридных (засушливых) земель составляет 47 млн км² (35% поверхности материков). В СССР площадь пустынь 300 млн га. За последние 100 лет от ветровой и водяной эрозии пострадало 2 млрд га сельскохозяйственных угодий – 27% всех обрабатываемых земель. Не менее 50 млн га полностью и безвозвратно вышли из строя. По данным

ООН во всем мире уже потеряно из-за эрозии и засоления около 500 млн га пахотных земель. В США общая площадь эродированных земель превышает 400 млн га. В СССР в 1960-х гг. в районах, подверженных водной эрозии, находилось 150–160 млн га пашни и 130–140 млн га естественных кормовых угодий. Из общей площади эродированных в различной степени земель 65% приходилось на смывы почвы пашни, 30–35% на пастбища, 5–10% на овраги. Только в европейской части СССР не добирали 14 млн т урожая в переводе на зерно...» [1]. За последние 50 лет частота засух в мире возросла в 8 раз, в 2 раза – повторяемость циклонов. В СССР за последние десятилетия засухи повторялись почти каждые 3 года [2]. Такова схематическая оценка на конец 60-х, начало 70-х гг. XX в.

К середине 80-х гг. XX в., по данным Госагропрома СССР, общая площадь пашни, нуждающейся в защите почвы от эрозии, составляла 152 млн га, а сенокосов и пастбищ – 175 млн га. За последние 10 лет площадь оврагов возросла с 5 до 6,6 млн га, а общая их площадь превысила 13 млн га. За счет их роста площадь пашни ежегодно сокращается на 100–150 тыс. га, а площадь смытых земель увеличивается почти на 1 млн га. Площади подвижных песков растут на 40–50 тыс. га в год. С полей и пастбищ ежегодно смывается 2–3 млрд т мелкозема, а вместе с ним вымывается около 100 млн т гумуса и более 43 млн т азота, фосфора и калия – это в 1,5 раза больше питательных веществ, чем их вносится в почву. Со склоновых земель смывается около трети вносимых минеральных удобрений, в том числе в РСФСР 40%, а в Центр. черноземной области, Татарской АССР и др. – до 50% [3]. К концу 1990-х гг. в России в защите от деградации нуждаются около 130 млн га земель. В Волгоградской, Астраханской, Ростовской областях, Республике Калмыкия и Дагестане опустынивание стало настоящим бедствием. В РФ от эрозии почв каждый год выбывает из сельскохозяйственного оборота около 50 тыс. га угодий [4]. Это на юге РФ. А на севере? В СССР площадь естественных болот и заболоченных земель составляла около 180 млн га. Тундра заболочена на 70%, таежная зона – на 30%. Всего же общая площадь болот на Земле 350 млн га [1].

Огромный положительный потенциал научно-технической революции, вызревший в Европе, превратился в глобальную разрушительную силу, которая обрушилась на литосферу, гидросферу, атмосферу и самую чувствительную часть – биосферу. Примитивное, варварское выжигание и вырубка лесов под посевы и пастбища, носившие региональный характер, стали «всеобщим достоянием», дополнившись такими техническими достижениями, как бензопила, трактор, харвестер, форвардер, лесовоз и т. д., что привело к катастрофическому состоянию лесов. «...Ежеминутно в мире уничтожается около 21 га лесов, а 12 га продуктивных земель пре-

вращаются в бесплодную пустыню ... идет уничтожение ландшафтов дождевых лесов, осваиваемых под пастбища американскими транснациональными корпорациями в Бразилии...» [5]. «...93% атлантических дождевых лесов уже погибло, а большая часть остальных имеет вид мельчайших участков...» [6]. Во всех странах мира произошло уничтожение леса на огромных территориях, что более подробно будет рассматриваться далее. Однако приведем только два примера отношения к лесам на основе частной собственности. ...В 1712 г. впервые в России в Адмиралтействе создается Лесная коллегия... в 1772 г. Екатерина II издала указ о пользовании лесами помещиками «как угодно их милости...» «К 1888 г. в стране оказались вырубленными 40 млн десятин леса...» [1]. В европейской части России с конца XVIII в. до 1914 г. вырублено около 70 млн га наиболее продуктивных лесов [7]. В Воронежской, Курской, Полтавской и Харьковской губерниях лесистость составила к этому времени менее 7% [7]. В США в восточных штатах, где началась колонизация, на огромных пространствах практически отсутствуют леса промышленного значения, здесь преобладают лиственные породы. Эти лесные площади принадлежат фермерам. Такое состояние древостоев объясняется тем, что в прошлом вырубались наиболее ценные и лучшие экземпляры деревьев. Лиственные леса содержат массу деревьев с различного рода дефектами и много нежелательных древесных пород [8]. В целом подчеркивается, что рубка тропических лесов происходит гораздо более быстрыми темпами, чем предполагалось. Это касается таких стран как Бразилия, Индия, Индонезия, Бирма, Таиланд и Коста-Рика. Исчезновение тропических лесов «...представляет собой беспрецедентную трагедию в жизни Земли...» [9]. Считается, что около 40% поверхности Земли покрыто лесом, но только 8,1% поверхности составляют сплошные леса, остальное – редколесье [10].

Оценка «экологического здоровья» в наиболее значимых государствах мира, по данным международных общественных организаций, свидетельствует (см. табл.), что в наиболее развитых в промышленном отношении странах в преобладающей степени идет процесс исчезновения млекопитающих животных и цветковых растений. Особого внимания в этом отношении заслуживает Япония, где значительный процент охраняемых территорий, но тем не менее она занимает первое место по сумме доли исчезающих видов. Очевидно, это вызвано наличием многообразных негативных проявлений в окружающей природной среде в стране, на которую с умилением смотрят при демонстрации ее достижений в области робототехники и взирании этих творцов на цветущую сакуру и Фудзи. Из этих данных следует, что ни одна страна в мире не предпринимает серьезных усилий по предотвращению обезлесения. Другое, что обращает на себя

внимание, это уменьшение площади лесов в США, в стране, считающей-ся символом технического прогресса.

Приходится признать справедливым, что «...ежегодное уничтожение леса происходит в 10 раз быстрее, чем плановые лесопосадки (в соотношении 11,3 к 1,1 млн га)...» [10].

Обезлесивание ведет к негативным тяжелейшим последствиям – сокращению поступления кислорода в атмосферу, поддержанию повышенного содержания CO_2 в ней, сокращению биологического разнообразия, обмелению рек и озер и в целом влагоудержания в поверхностных слоях почвы, снижению плодородия почв и в конце концов к опустыниванию. О смывах плодородного слоя почв и ветровой их эрозии с образованием пыльных бурь уже говорилось. В горных районах вырубка лесов вообще приводит к катастрофическим последствиям: оползни, сели, камнепады и т. п. Технический прогресс, приводящий к развитию промышленного производства, обернулся своей оборотной стороной – повсеместному загрязнению поверхностных пресных и океанических вод. В атласе «Природа и ресурсы земли» отмечены 135 наиболее загрязненных рек мира, а также трассы транспортировки нефтепродуктов и мест добычи нефти на материковом шельфе Мирового океана [5]. Проблема чистой пресной воды вышла также на первый план, и к концу XX в. численность населения, испытывающего в ней дефицит, возросла с 505 млн до 2,4 млрд. Положение усугубляется тем, что загрязнению подвергаются не только поверхностные водоемы, но грунтовые и подземные воды, и это на фоне истощения их ресурсов. Особенно сильно это проявляется во многих густонаселенных странах и регионах, таких как Индия, Китай, США, Сев. Америка, Ближний Восток. В конце XX в. в мире дефицит пресной воды достиг 200 млрд м^3 в год. Усиленная откачка подземных вод приводит к интенсификации их загрязнения за счет большего проникновения недостаточно чистых поверхностных вод [6, с. 25–56].

«Экологическое здоровье» по наиболее значимым странам мира, % [6]

Страна	Доля площадей под лесами	Среднегодовые темпы облесения за 1990–1995 гг.	Доля исчезающих видов млекопитающих. 1996 г.	Доля исчезающих видов цветковых растений	Доля национальных охраняемых территорий. 1996 г.
Россия	22	0	11,5	–	3,1
Бразилия	16	0,5	18,0	2,4	4,2
США	6	-0,3	8,2	4,0	13,4
Китай	4	0,1	19,0	1,0	6,4
Германия	3	0	10,5	0,5	27,0
Индонезия	3	1	29,4	0,9	10,6
Индия	2	0	23,7	7,7	4,8
Япония	0,7	0,1	22,0	12,7	16,8
Южная Африка	0,2	0,3	13,4	9,5	5,4

Наука теоретически обосновала, разработала и посредством промышленного производства в широких масштабах внедрила в практику сельского хозяйства минеральные удобрения [11] и средства защиты растений. На примере США можно проиллюстрировать последствия «достижений» в этой области. Так, в поверхностных водах средняя концентрация нитратов составляла 5–100 мг/л при предельно допустимом их содержании в питьевой воде – 10 мг/л. При изучении состава подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевых целях, было установлено, что в 5500 из 45 тыс. водозаборных скважин, т. е. в 12,2%, содержится «...в опасной концентрации, по меньшей мере, один пестицид, а еще в 5500 скважинах имеются следы 73 пестицидов в допустимых концентрациях, причем 25 из этих пестицидов являются канцерогенными, 18 – приводят к врожденным дефектам, а 14 – вызывают генетические нарушения...» [12]. Причем обследованием не были охвачены скважины, принадлежащие частным владельцам. О многообразном негативном действии этих видов ядохимикатов на растительный и животный мир, в первую очередь на человека, наглядно и убедительно говорится в монографии, специально посвященной этой проблеме [13]. Тем не менее необходимо отметить, что во многих странах мира только сейчас отчетливо начинают проявляться последствия загрязнений от применения различного рода ядохимикатов, использовавшихся 30–40 лет назад. Интенсивное применение азотных удобрений приводит к повышенному содержанию нитратов в продуктах питания, вызывая у детей «синдром синего младенца», и, переходя в нитриты, блокируется способность крови переносить кислород. Они ответственны в значительной степени за выкидыши у женщин и за раковые заболевания пищеварительного тракта [6, с. 25–56]. Поиск самого загрязненного места в мире вынужденно вновь приводит к США, где в Силиконовой долине в максимальной степени сосредоточены фирмы, предприятия и НИИ в области высоких технологий. Это место обоснованно считается самым грязным на территории США при внешней стерильной чистоте. Здесь в наибольшей степени подземные воды загрязнены нефтепродуктами и хлорорганическими соединениями. В США 60% наиболее опасных жидких отходов – 34 млрд л растворителей тяжелых металлов и радиоактивных материалов закачиваются в глубинные грунтовые воды [6, с. 25–56].

Общеизвестна загрязненность воздушной среды самыми разнообразными токсикантами газообразного и пылевидного характера. Не останавливаясь подробно на этой проблеме, отметим только, что уменьшение загрязнения атмосферы приводит к сокращению производственных расходов на 60% за счет снижения затрат на медицинское обслуживание. В частности, для США это выражается в экономии ежегодно 30 млрд долларов [14]. В связи с загрязнением атмосферы отметим только накопление

CO₂ как одного из главных веществ, обуславливающих парниковый эффект. Ежегодно сжигается млрд т углеродсодержащего топлива. К 2000 г. доля нефти, природного газа и угля в мировой энергетике составила соответственно 32,0, 22,0 и 21,0%. Это значит, что энергопотребление удовлетворялось в подавляющей степени за счет сжигания органических соединений. С 1751 г. (начало Промышленной революции) в атмосферу Земли поступило 271 млрд т углерода за счет сжигания ископаемых видов топлива и растительной биомассы. В настоящее время ежегодно эмиссия углерода в атмосферу превышает 6,3 млрд т. Наряду с этим в ходе производственной деятельности атмосфера загрязняется и другими газами, вызывающими как парниковый эффект, так и разрушение озонового слоя [1, 15]. В 1988 г. глобальные выбросы этих газов составили 260 млн т метана (CH₄) и 770 тыс. т фреонов (хлор-, бром-, фторуглеродородов). Общая ситуация с климатом на Земле такова, что большинство климатологов приходят к выводу о начале глобального потепления со всеми вытекающими из этого негативными последствиями [15]. Особо сильно скажутся многочисленные отрицательные проявления потепления климата на развивающихся странах. Недаром утверждается: «...Настало время для промышленно развитых стран признать свою историческую ответственность за нынешнее состояние планеты...» [6].

В настоящее время ископаемые виды топлива и растительная биомасса рассматриваются исключительно как промышленное сырье в первую очередь в качестве энергоносителей. О роли последней как материального носителя ценностей цивилизованного общества, обеспечившего грамотность широчайших слоев населения, носителя научно-технической информации, художественного и музыкального творчества для большинства жителей, культуры в быту и обществе и т. д., практически умалчивается. А о том, что идет тотальное наступление на органический мир, без которого невозможно существование самого человечества, ни слова. Очевидно, такие мысли вообще никому не приходят. А между тем, наступление на жизнь высших растений и теплокровных животных идет активно, концентрированно и с разных сторон. Сжигание миллиардов тонн органических веществ, представленных ископаемыми видами топлива и биомассой, ведет к снижению содержания кислорода в атмосфере. Этот эффект усиливается опустыниванием и загрязнением поверхностных вод. Повышение CO₂ и паров воды в атмосфере усиливает разрушительную силу водной и ветровой эрозии. Разрушение озонового слоя усиливает негативное действие ультрафиолетового излучения. К 2050 г. будут практически исчерпаны доступные природные источники ископаемых видов топлива (остатки будут беречь для потенциальных конфликтов регионального и глобального масштабов). При нынешних подходах к природе мировой объем биомассы также будет сведен к минимуму, а это единственная

реальная система, способная без какого-либо вмешательства со стороны наращивать свою массу за счет фотосинтетической деятельности, поглощая CO_2 и выделяя кислород. Таким образом, своевременное повсеместное облесение могло бы сгладить кризисное влияние парникового эффекта. Здесь нужно иметь в виду, что для создания концентрации в атмосфере Земли 1% кислорода растительному миру понадобилось 1 млрд лет, для достижения 21% – еще 400–500 млн лет [1]. Нынешние тенденции однозначно ведут к опасной минимизации органического вещества в мире. Вся современная промышленная и бытовая сферы немыслимы без синтетических материалов и продуктов их переработки. А они получены из органического вещества ископаемых видов топлива. На наш взгляд, политика последних лет расширенного, т. е. ускоренного сжигания – перевода органических веществ в неорганическую форму – имеет катастрофические последствия. Основным направлением по сглаживанию ситуации является коренной пересмотр вложения средств, направляемых на научно-технические исследования и их практическую реализацию. Несомненно, на данном этапе они должны быть вложены в лесное и сельское хозяйство для повсеместного роста растительной биомассы. Это невозможно без сочетания научных и технических разработок, интенсифицируемых отсутствием временного фактора – для обоснования, испытания, широкого внедрения и получения результатов имеется всего несколько десятилетий, а не миллионы и даже сотни лет. Кроме того, предстоит разработать научные и прикладные основы получения из биомассы наиболее значимых для общества существующих или новых материалов, способных поддержать цивилизацию, очевидно, в урезанном виде. В настоящее время, несмотря на все достижения органической химии, отсутствуют не только технологии, но даже мало-мальски проверенные способы, обоснованные с эколого-экономических позиций, перевода растительной биомассы в какие-либо наиболее важные органические соединения.

Все это невозможно без признания одной из ведущих отраслей, а именно агролесного комплекса как биомассообразующей отрасли, на базе которой вынуждена будет в недалеком будущем строиться новая цивилизация, если вообще это станет возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дежкин В. В., Фетисов Т. И. Профиль равновесия. М.: «Молодая гвардия». 1977. 208 с.
2. Виноградов В. Н. Современные проблемы агролесомелиорации // Лесное хозяйство. 1983. № 3. С. 26–32.
3. Кашианов А. Н. Экологизация сельского хозяйства // Вестник АН СССР. Программа биосферных и экологических исследований АН СССР. 1988. № 11. С. 57–63.

4. Опустынивание – уже не мираж / Лесная газета. № 25 (103). Июль 2003 г.
5. *Ростоцкий С. Б.* Экологические проблемы на карте мира // Природа. 1992. № 6. С. 25–31.
6. *Флейвин К.* Богатая планета, бедная планета // Состояние мира. 2001. Доклад Института Worldwatch о развитии по пути к устойчивому обществу. Пер. с англ. М.: «Весь мир». 2003. 416 с.
7. *Воробьев Г. И., Мухамедишин К. Д., Девяткин Л. М.* Лесное хозяйство мира. М., 1984. 352 с.
8. *Барбер Д.* Леса и лесное хозяйство США // Лесное хозяйство. 1986. № 9. С. 54–58.
9. Темпы исчезновения тропических лесов // Природа. 1991. № 5. С. 118.
10. *Келлисон Р. К.* Тенденции развития мирового лесного хозяйства // Лесная пром-сть. 1993. № 2. С. 17–18.
11. *Минеев В. Г., Дебрецени Б., Мазур Т.* Биологическое земледелие и минеральные удобрения. М.: «Колос». 1993. 415 с.
12. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. XXXV. № 2. С. 228.
13. *Федоров Л. А., Яблоков А. В.* Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. М.: «Наука». 1999. 460 с. (Серия «Уроки XX века»).
14. «Зеленый мир». 1991. № 17–18.
15. *Данилин Г. Д.* Начался ли парниковый эффект? // Энергия: экономика, техника, экология. 1992. № 2. С. 51–54.

Глава 2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ. НАПРАВЛЕНИЯ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ВОСПРОИЗВОДСТВА

2.1. Хватает ли древесины?

Природные ресурсы подвергаются все более интенсивной эксплуатации. Не является исключением в этом отношении и древесное сырье. Об этом свидетельствуют статистические данные как по отдельным странам, так и в мировом масштабе. Так, если в 1920 г. в США было заготовлено 22,1 млн м³ древесины всех пород (табл. 2.1), то в 1996 г. – 495,3 млн м³ (табл. 2.2), т. е. в 40 раз больше [2]. Согласно данным ФАО (табл. 2.2), за 40 лет (с 1967 по 1996 гг.) доля хвойных пород в лесозаготовках в целом (по миру) непрерывно снижалась: в 1967 г. она составляла около 45%, в 1982 уменьшилась до 39%, а в 1996 г. – до 33%. По абсолютной величине количество заготавливаемой древесины хвойных пород за указанный период колебалось в небольших пределах. Таким образом, рост производства круглого леса происходил за счет лиственных пород. Другой особенностью представляется увеличение доли топливной древесины: количество ее в 1996 г. по сравнению с 1967 г. возросло в 1,76 раза, причем доля хвойных пород снизилась с 16% в 1967 г. до 9,7% в 1996 г. Тенденция роста использования древесины в качестве топлива за последние десятилетия противоположна той, которая имела место после второй мировой войны, когда во всех регионах мира наблюдался рост ее промышленной

Таблица 2.1. Потребление древесины в США [1]

Год	Общее количество, млн м ³	Лиственной древесины	
		млн м ³	от общего количества, %
1920	22,1	2,5	11,3
1930	26,1	3,3	12,6
1940	49,7	5,4	10,8
1947	70,1	9,1	12,9
1954	107,6	17,4	16,1
1959	140,3	28,3	20,1

Таблица 2.2. Общее количество круглого леса и топливной древесины (с выделением хвойных пород), заготовленных в мире, в том числе основными промышленно развитыми странами в период 1967–1996 гг. [2]

Регион, государство	Производство круглого леса (без коры) - 10 ³ пл.м ³				Хвойная древесина				Производство топливной древесины + дрес. уголь - 10 ³ пл.м ³				Хвойная древесина			
	Общее количество				Общее количество				Общее количество				Общее количество			
	1967	1982	1996	1967	1982	1996	1967	1982	1996	1967	1982	1996	1967	1982	1996	1996
В мире	2237858	2933598	3354293	1018562	1144316	1098047	1058135	1558429	1864760	169741	209104	181254	169741	209104	181254	181254
Африка	291039	411088	587815	9078	14198	19917	257008	359401	519884	4263	5236	7239	4263	5236	7239	7239
Сев. Америка	460388	579847	755885	342584	382641	457874	55381	149934	155437	13714	32480	26459	13714	32480	26459	26459
Канада	107532	129673	188432	97324	117229	158310	4836	5673	5319	1862	1548	1068	1862	1548	1068	1068
США	316193	396896	495305	232082	246238	276662	21948	101922	88710	4531	20235	9814	4531	20235	9814	9814
Юж. Америка	168212	286776	322898	20874	47358	73383	135717	202286	193007	9164	13518	13845	9164	13518	13845	13845
Бразилия	106763	220064	220363	17349	39000	44453	87393	157373	135652	8739	12740	11400	8739	12740	11400	11400
Азия	599434	930535	1185389	132280	172536	204810	439653	700991	905236	67219	89024	102468	67219	89024	102468	102468
Китай	160826	238969	312957	71953	114036	152229	122030	160877	204239	48000	65126	82597	48000	65126	82597	82597
Индия	104951	23198	304339	3986	8462	10782	96090	210711	279350	2880	6038	8004	2880	6038	8004	8004
Индонезия	95387	145756	200785	122	635	539	88800	120239	150540	—	—	—	—	—	—	—
Япония	52274	32819	23257	33369	21075	18067	7461	580	360	53	4	—	53	4	—	—
Европа	310265	333784	452090	188212	216827	314767	66958	54643	82439	12468	14341	30439	12468	14341	30439	30439
Финляндия	41188	37656	46597	27944	30149	38993	9302	3305	4090	1671	1027	1389	1671	1027	1389	1389
Франция	30157	37399	41440	13740	17676	22361	6700	10418	10460	1000	4000	4000	1000	4000	4000	4000
Германия (ФРГ+ГДР)	34087	41353	39338	24780	29951	28704	3025	4948	3795	775	2048	1065	775	2048	1065	1065
Италия	12157	8716	9133	1589	1624	1441	4365	4098	4970	251	312	284	251	312	284	284
Норвегия	8558	9502	8165	7543	8569	7601	944	799	470	323	248	117	323	248	117	117
Швеция	53800	50940	56424	46490	43343	51300	3600	3424	3824	1500	1672	1900	1500	1672	1900	1900
Испания	13261	14500	15704	4588	9270	8307	8482	1811	2707	1373	268	464	1373	268	464	464
СССР	383600	355900	96250*	316650	296600	69350*	96100	83300	29250*	62400	54100	14660*	62400	54100	14660*	14660*
Океания	25520	—	50267	8884	—	27596	7318	—	—	—	—	625	—	—	—	625
Австралия	13998	16940	22717	2183	4904	10104	2670	2068	8756	—	320	600	—	320	600	600
Нов. Зеландия	6800	10015	17049	6604	9729	16986	510	50	2904	453	25	25	453	25	25	25

Примечание: *РФ

переработки, а доля топливной древесины уменьшилась с 51% в 1948 г. до 40% в 1960 г. [3]. Тем не менее на протяжении всего рассматриваемого периода (1948–1996 гг.) [2, 3] в таких регионах как Африка, Азия, Центральная и Южная Америка основное количество заготавливаемой древесины использовалось именно в качестве топлива (табл. 2.2). Следует отметить, что из всех промышленно развитых стран Сев. Америки и Европы только США резко увеличили потребление древесины как энергоносителя: если в 1967 г. они направляли на указанные нужды около 22 млн кубометров, то в 1982 и 1996 гг. соответственно 102 млн и 88,7 млн кубометров древесного сырья, т. е. более чем в 4 раза. В то же время такие традиционно лесоперерабатывающие страны, как Канада, Финляндия, Норвегия, Швеция, СССР и др. не только не увеличили, но даже сократили применение древесины в качестве топлива. Как известно, Япония является одной из самых зависимых стран от внешних энергоносителей. Тем не менее потребление древесины в этом качестве сведено ею практически к нулю. В развивающихся странах, таких как Индия, Индонезия и т. п., наоборот, нарастает потребление древесины как топлива. Это значит, что подавляющее большинство промышленно развитых стран реально никак не прореагировали на мировые нефтяные энергетические кризисы. Обращает также на себя внимание, что только СССР (затем соответственно РФ) использовал в качестве топлива в основном хвойную древесину, тогда как во всех других странах на эти цели направлялась главным образом древесина лиственных пород (табл. 2.2). В целом можно отметить возрастающую роль этих видов древесных растений в промышленности и энергетике, хотя к концу XX-го в. промышленно развитые страны не рассматривают биомассу как серьезный энергетический ресурс.

В то же время можно отметить, что население крупнейших регионов мира – Африка, Латинская Америка, Азия – основное количество древесины по-прежнему использует как топливо. Вместе с тем приведенные данные говорят о том, что рост промышленной заготовки древесины идет по затухающей кривой: с 1967 по 1982 гг. общее производство круглого леса возросло в 1,32 раза, за дальнейшие 14 лет оно выросло только в 1,14 раза (см. табл. 2.2). Нужно иметь в виду, что статистические данные могут различаться между собой даже относительно одного и того же показателя. Так, например, в табл. 2.3 приведены объемы заготовленной древесины в основных деревоперерабатывающих странах за 1996 г. По заготовке круглого леса они согласуются только для Канады (ср. данные табл. 2.2 и 2.3). Наибольшие различия имеют место для Финляндии и РФ. Так, согласно табл. 2.2 в Финляндии было заготовлено 46,6 млн м³, а по данным табл. 2.3 – 57,5 млн м³. По РФ разница в значениях этого показателя еще больше (сравнить данные табл. 2.2 и 2.3). Нельзя согласиться

также с цифрами по использованию годичного прироста древесины, особенно в Финляндии. Из табл. 2.3 следует, что он реализуется в этой стране на 81%, тогда как согласно финским авторам годовой прирост оценивается до 79 млн м³ [5], а рубится только максимум 50–55 млн м³ [6]. Некоторые из них как раз рассматривают разницу между годовым приростом (80 млн м³) и объемом рубки (50 млн м³) как серьезную проблему лесного комплекса страны [7].

Таблица 2.3. Сравнительные показатели использования древесных ресурсов за 1996 г. основными «лесными» странами [4]

Показатели	РФ	Финляндия	Швеция	США	Канада
Покрываемая лесом площадь, млн га	770,7	20,1	24,1	204,1	264,1
Общий запас млрд м ³	81,5	1,7	2,6	23,1	26,9
Годичный прирост млн м ³	892	71	93	918	350
Средний прирост на 1 га м ³	1,03	3,5	3,8	4,3	1,3
Использование годичного прироста, %	15	81	65	52	54
Объем рубок по всем видам пользования, млн м ³	135	57,5	60,0	476,7	188,0

Резкий рост использования древесины во всем мире и связанное с этим сокращение площади лесов вызывает обоснованную тревогу. Поэтому во многих странах не только общественные организации все более активно выступают против подобной практики, но и государства законодательно ограничивают негативное влияние промышленников на лесные ресурсы [8], так как лес способен стабилизировать и расширять многообразие растительного и животного мира, сохранять и приумножать водные ресурсы. Автор отмечает, что «... деловая Хартия устойчивого развития, которую разработала Международная коммерческая палата, наглядно выявляет усиливающуюся тенденцию среди западных деловых людей рассматривать охрану природы в качестве важнейшего элемента своего успеха... В США противодействие лесозаготовкам получило широкое распространение и проявляется в различных формах...» [8].

2.2. Целлюлозно-бумажное производство – потребитель древесного сырья

На наш взгляд, значительный интерес представляет развитие целлюлозно-бумажной промышленности как в России, так и в мировом масштабе, и связанное с этим использование древесных ресурсов.

По имеющимся данным [9] уже в 1878 г. в России существовало 126 предприятий по производству бумаги, на которых вырабатывалось 53,2 тыс. т ее разных видов. В 1908 г. в России выработка бумаги достигла 246 тыс. т, а ввозилось из-за границы 65 тыс. т. Годовое производство на душу населения

ния в стране составляло 1,6 кг, а потребление – 2,2 кг бумаги. По импорту бумаги Россия занимала первое место в мире, а по производству – 5-е место, но опережала в 1908 г. Швецию, Финляндию и Норвегию. В 1908 г. в России было произведено 109,5 тыс. т древесной целлюлозы и 58,4 тыс. т древесной массы, в 1913 г. производство составило 164 тыс. т древесной целлюлозы, 82 тыс. т древесной массы, выработка бумаги достигла за год 269 тыс. т [9], но в 1917 г. оно заметно упало [10]. После первой мировой и гражданской войны производство бумажной продукции резко снизилось и составляло в 1920 г. 38 тыс. т, в 1922–1923 гг. – 71 тыс. В 1923–1924 гг. было выработано уже 126,3 тыс. т бумаги и 18,5 тыс. т картона. В 1924–1925 гг. производство бумаги и картона возросло до 233 тыс. т. В стране функционировало 85 предприятий ЦБП [11]. По данным Лиги наций в 1935 г. СССР занимал десятое место в мире по производству бумаги, в 1936 г. – перешел на седьмое место в мире и 4-е в Европе. В 1935 г. мировое производство бумаги составило 17240 тыс. т, картона – 6760 тыс. т, целлюлозы – 11475 тыс. т и механической древесной массы – 7902 тыс. т [12]. К концу XX в. производство всех видов продукции целлюлозно-бумажной промышленности резко возросло. Если общее количество волокнистых полуфабрикатов (целлюлоза + древесная масса) в 1935 г. исчислялось 19377 тыс. т (19,38 млн т), то в 1967 г. оно возросло до 85,16 млн т, а в 1996 достигло 157,3 млн т (табл. 2.4), т. е. увеличилось в 4,4 и 8,12 раза соответственно. Таким образом, в 1996 г. на производство волокнистых полуфабрикатов было затрачено примерно 0,5 млрд кубометров древесины. Основными производителями указанных материалов в мире являются США и Канада, в Европе первенство принадлежит Швеции и Финляндии, а в Азии – Японии (табл. 2.4). Вместе с тем нужно отметить, что такие страны так называемого «третьего мира» как Бразилия и Индонезия сделали огромный рывок по пути создания своей целлюлозно-бумажной промышленности – Бразилия за сорок лет почти в 10 раз увеличила производство волокнистых полуфабрикатов, а Индонезия практически с нуля довела их выработку до 2,559 млн т (см. табл. 2.4). Из европейских стран следует отметить Испанию, которая существенно повысила мощности по выпуску древесной целлюлозы. В понятие древесные волокнистые материалы включены их самые различные виды [2], начиная с дефибрерной древесной массы с выходом 96–98% от исх. древесины до целлюлоз для химической переработки, конечная масса которых составляет 33–36%. Основным производителем различных видов древесных масс является Канада, вырабатывающая почти треть мирового их количества (табл. 2.4). Следующие позиции занимают США, Финляндия, Швеция. Обращает на себя внимание, что в 1996 г. такая небольшая страна как Норвегия произвела древесной массы почти в 1,5 раза больше, чем РФ.

Таблица 2.4. Производство основных видов различных волокнистых материалов в мировом масштабе и главными их производителями в период 1967–1999 гг.; 10³ метрич. тонн [2]

Регион, государство	Общее производство древесных волокнистых материалов				Производство различных видов древесных масс				Производство небеленой сульфатной целлюлозы				Производство беленой сульфатной целлюлозы			
	1967	1982	1996	1996	1967	1982	1996	1996	1967	1982	1996	1996	1967	1982	1996	1996
В мире	85157	119576	157324	20592	25901	34260	23982	31060	34494	613	89	188	16670	40630	72098	
Африка	782	1478	2422	123	335	401	399	427	613	89	188	619				
Сев. Америка	46467	62278	84189	9981	11513	16386	15690	17808	22443	11080	24959	38131				
Канада	14435	17007	24390	6651	6832	10979	1346	1142	1440	3259	6836	10797				
США	31767	44786	59316	3266	4625	5371	14230	16484	20902	7742	17891	27111				
Юж. Америка	1074	4446	9369	230	396	4097	291	1309	1834	234	2196	6283				
Бразилия	648	3304	6292	164	250	422	122	887	1284	185	1820	4326				
Азия	7456	11323	19715	1571	2301	2866	1462	2076	3903	1715	4633	11642				
Китай	978	1330	2795	393	345	570	–	–	1270	–	–	594				
Индия	75	553	1205	25	60	223	50	145	165	–	145	562				
Индонезия	1	55	2559	–	–	–	–	–	125	–	55	2357				
Япония	6231	8617	11195	1044	1540	1705	1412	1848	1626	1699	4231	7529				
Европа	23326	28943	39301	6827	8695	12756	4614	5266	5258	3400	8319	14895				
Финляндия	5508	6714	9768	1453	2326	3489	1421	849	623	1052	2638	5097				
Франция	1581	1749	2519	472	407	757	331	410	462	248	594	955				
Германия																
(ФРГ+ГДР)	2132	2748	1852	959	1388	1133	–	–	–	–	–	–				
Италия	731	672	427	406	448	365	14	–	–	–	–	–				
Норвегия	1798	1523	2332	953	881	1502	149	142	154	–	167	326				
Швеция	6792	7706	10097	1188	1762	2753	1785	1953	1678	1621	2914	4162				
Испания	382	1282	1487	146	205	106	51	299	194	80	694	1101				
СССР	5211	9222	3905	1502	1807	1065*	1260	3766	797*	96	494	1135*				
Океания	842		2328	298	855	1067	266	482	443							
Австралия	361	753	968	73	324	355	90	59	162	80	106	202				
Нов. Зеландия	481	1042	1360	225	531	712	176	349	281	74	229	326				

Примечание. *РФ

Примечательным представляется также то, что за исключением Японии производство древесных масс сосредоточено главным образом в странах Северного полушария с умеренным климатом. Все же основным видом волокнистого материала является сульфатная целлюлоза (табл. 2.4). По производству как небеленой, так и беленой сульфатной целлюлозы несомненным мировым лидером выступают США. За период с 1967 по 1996 гг. они в среднем производили 58% мирового количества небеленой сульфатной целлюлозы и от 46,4% в 1967 г. до 37,6% в 1996 г. беленой. Можно отметить, что в 60-х гг. XX в. преобладало производство небеленой сульфатной целлюлозы, но в 1980-е гг. количество беленой целлюлозы превысило производство небеленой. Единственной страной, где сохранились значительные объемы небеленой сульфатной целлюлозы, сопоставимые с беленой, остаются США. Следует отметить, что в Европе преобладает выработка беленой сульфатной целлюлозы, основными производителями которой являются Финляндия и Швеция. Европа остается вторым по значимости регионом по выпуску этого полуфабриката. Обращают на себя внимание высокие темпы развития производства сульфатной целлюлозы в Латинской Америке и Юго-Восточной Азии. Так, Бразилия увеличила выпуск небеленой сульфатной целлюлозы в 1996 г. по сравнению с 1967 г. в 10 раз, а беленой – в 23,4 раза. В Индонезии в 60-е гг. XX в. сульфатное производство вообще отсутствовало, а в 1996 г. эта страна произвела уже 2,357 млн т беленой сульфатной целлюлозы. В Азии Япония является несомненным лидером в области производства этого вида волокнистого материала. РФ несмотря на свои огромные сырьевые и энергетические возможности занимает весьма скромные позиции, сопоставимые с такими странами как Испания, Португалия и др.

На наш взгляд, представляет интерес проследить за развитием производства беленой сульфатной целлюлозы и использованием ее ресурсного потенциала в период, когда оно еще не стало господствующим. Данные о ее выпуске в Сев. Америке и Скандинавских странах [13] до того времени (1967 г.), когда ФАО стало систематически публиковать сведения о состоянии различных отраслей лесного комплекса, свидетельствуют о том, что США и Канада, несомненно, доминировали в производстве этого вида целлюлозного материала. Другим особо заслуживающим внимания обстоятельством является то, что уже в те времена в США в большей мере, чем в др. странах при выработке беленой сульфатной целлюлозы использовалась древесина лиственных пород в нарастающем количестве – если в 1960 г. ее доля составляла 19,2%, то к 1968 г. она достигла уже 33,4% (табл. 2.5). Эти данные говорят о том, что с 60-х гг. XX в. в США происходило существенное расширение как самого производства, так и сырьевой базы для выработки сульфатной беленой целлюлозы.

Таблица 2.5. Производство беленой сульфатной целлюлозы (х 10³ т) в Сев. Америке и Скандинавии из хвойных и лиственных пород [13]

Год	Общий объем производства	Из лиственной древесины		Из хвойной древесины	
		т	%		
1964	11520	3030	26,3	8490	
1965	12485	3610	29,0	8875	
1966	13990	4180	30,0	9810	
1967	15345	4690	30,3	10655	
1968	16780	5260	31,4	11520	
Североамериканская продукция					
		% от мирового			
1960	6230	—	1195	19,2	5035
1961	6730	—	1430	21,3	5300
1962	7420	—	1550	20,9	5870
1963	8000	—	1920	24,0	6080
1964	8820	76,6	2375	26,9	6445
1965	9610	77,1	2915	30,3	6695
1966	10720	76,9	3365	31,4	7355
1967	11150	72,7	3595	32,2	7555
1968	12405	74,1	4145	33,4	8260

Это согласуется с общим ростом лесозаготовок, в том числе повышением доли лиственной древесины (см. табл. 2.1). Более того, можно отметить, что в США она использовалась в ЦБП начиная с 30-х гг. XX в., так что к 1953 г. в общем объеме потребления эти породы составляли 15,5%, а в соседней Канаде только 5% [14]. Некоторые американские фирмы использовали Cottonwood (*Populus deltoides*) уже в 20-х гг. XX в. совместно с пихтой при содовой варке, хотя в дальнейшем эти породы стали варить отдельно [15]. В европейских странах ресурсы лиственной древесины в начале 60-х гг. прошлого века использовались крайне неравномерно – в Скандинавских странах максимальное вовлечение их не превышало 8%, тогда как во Франции оно достигло 49%, а в Италии – 92% [16]. В двух последних странах в основном использовались тополь, осина, бук и каштан. В Северной Европе главной породой была береза. В публикациях, например [17], отмечалось, что после 2-й мировой войны в Швеции вследствие сильного сокращения ресурсов еловой древесины стали использовать тополь и березу, и в 1953 г. было произведено 100000 т целлюлозы из первого и 15000 т из второй [17]. В Финляндии еще до 1941 г. в заметных количествах применяли лиственные породы, в основном осину, а после 2-й мировой войны – березу. Из последней получали беленую целлюлозу как сульфитным, так и сульфатным способами [18]. В этой работе (начало 60-х гг. XX в.) уже указывалось на проектирование завода в Уймахари, где должна была использоваться наряду с хвойными березовая древесина. В целом в Скандинавских странах в 60-е гг. прошлого века лиственные породы находили применение в существенно меньших объемах, нежели в других странах Западной Европы [19]. Это подтверждают и данные, приведенные за 1964 г.: доля лиственной

древесины составляла в ФРГ 58% (1,5 млн м³), во Франции – 49% (1,8 млн м³), в Австрии – 28% (0,64 млн м³), тогда как в Швеции – 13% (3 млн м³), в Финляндии – 10% (1,8 млн м³), а в Норвегии – 7% (0,42 млн м³). В те же 1960-е гг. увеличилось потребление лиственных пород и в Японии: в 1958 г. их доля составляла 11,8%, а в 1962 г. она возросла до 30% [16].

Если обратиться к роли лиственной древесины в ЦБП СССР, то видно, что она играла более чем скромную роль – в 1965 г. в общем объеме использованного сырья она составляла всего 0,34 млн м³ [20] или 1,7% [21] (см. табл. 2.6), хотя намечалось значительно больше [20]. Рост ее потребления наблюдался в основном до 1980 г. [22, 23]. Но даже в 1988 г. лиственная древесина в составе сырья для ЦБП не превышала 17,4% [24]. В то же время следует отметить определенные успехи в использовании отходов различных деревоперерабатывающих предприятий, что выразилось в производстве технологической щепы специально для выработки целлюлозы. Если в 1970 г. ее было поставлено 2,28 млн м³ [25], то в 1987 г. ЦБП получило 11,5 млн м³, т. е. потребление ее выросло более чем в 5 раз. Однако, как следует из приведенных данных (см. табл. 2.6), имеется очень большая разница в цифрах разных авторов [25, 26]. В целом видно незначительное влияние ЦБП в сфере переработки древесного сырья – в 1988 г. в СССР было использовано около 382 млн пл. м³ [2] и только 51,1 млн в ЦБП (см. табл. 2.6), т. е. 13,4%. Такие данные свидетельствуют о явной недооценке роли этой области производства в народном хозяйстве. В соответствии с этим, в конце 80-х гг. XX в. в СССР производилось около 9,0 млн т различных волокнистых материалов (см. табл. 2.7). Примерно столько же аналогичных полуфабрикатов вырабатывали такие страны как Швеция, Финляндия, Япония, которые несопоставимы ни по запасам древесного сырья, ни по энергетическим возможностям. Вследствие этого экономический потенциал ЦБП использовался совершенно недостаточно, что наглядно иллюстрируется показателями ее работы и в 70-е и в конце 80-х гг. прошлого века. Так, в 1975 г. объем валовой продукции ЦБП составлял всего 19,3%, тогда как доля деревообрабатывающей достигала 51,8%, а лесозаготовительной 28,9% общего производства лесной промышленности [22]. В 1989 г. экспортная продукция лесной промышленности СССР состояла из 25,8% деловой древесины, 37,4% пиломатериалов, 6,8% листовых материалов и только 29,7% товаров ЦБП, тогда как на них в США и Канаде приходилось соответственно 46,4 и 54,4% от общего объема экспорта продукции переработки древесного сырья [27]. Если взять Финляндию, то в 1960 г. доля бумаги, картона и изделий из них составляла 38% от экспорта лесного комплекса, а в 1988 г. она возросла до 68,7% [25]. О приниженной роли отрасли по химико-механической переработке древесины свидетельствует тот факт, что в 1987 г. объем ее составлял только 0,7% в общей промышленной продукции страны [29].

Таблица 2.6. Объемы переработки древесного сырья в целлюлозно-бумажной промышленности СССР, млн пл. м³

	[20]		[21]		[22]		[23]		[24]		[223]	
	1965	1970	1975	1980	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
Древесное сырье												
Переработано древесины, всего	20	30,6	40,8	39,9	48,3	49,1	48,8	51,1	43,1	43,1		
в том числе лиственной	0,34	2,2	4,4	4,7	7,9	8,0	8,7	8,9	9,5	9,5		
% от общего расхода	1,7*	7,2	10,8	11,8	13,7	16,4	17,7	17,4	19,5	19,5		
Древесина I—III сортов												
IV сорта (в том числе технол. и топливные дрова)												
Технолог. щепы		2,28**	—	5,78**	8,7***	11,4	11,5	15,6	16,1	14,0		
					9,7	11,0	11,5	11,3	11,0	11,0		

Примечание. *[21]; **[25]; ***[26]

Таблица 2.7. Основные показатели работы целлюлозно-бумажной промышленности последовательно в Российской империи, СССР, РФ (по годам), тыс. т

Произ- водство	[9]		[10]	[11]	[30]	[31]	[32]	[22]	[31]	[30]	[224]	[29]	[4]	[33]				
	1878	1908	1913	1917	1924- 1925	1940	1950	1968	1970	1975	1980	1981	1985	1987	1988	1997	2001	2002
Целлюлозы	—	109,5	164	26	55,0		1100	4370	5110	6840	6800	7319	8300	8630	8349	3164	5272	5568
Древесной массы	—	58,4	82	155	56,0	}960	400	—	—	1800	5290*	1800	6100	2150	—	—	—	—
Бумаги	53,2	246	269	11	}233	}991	}1500	3945	3931	5215	}8700	5400		6200	5333	2226	3415	3524
Картона	—	—	—	—				2010	2486	3368	3410*	3600		4360	3243	1114	2180	2397

Примечание. *[37]

Объемы производства продукции ЦБП в РФ с переходом от государственной собственности к корпоративной и частной резко снизились (табл. 2.7). Хотя выработка бумаги и картона несколько возросла после кризисной ситуации 1998 г., она все же намного уступает доперестроечной эпохе и никак не соответствует потребностям общества, что неоднократно отмечалось выше. Особо следует остановиться на производстве готовой продукции – бумаг различных видов, что характеризует результаты работы отрасли. Из данных о выработке бумаг различного назначения по регионам мира и основным странам-производителям [2] следует, что имеется четыре больших группы, из них особо выделена газетная бумага. Основным производителем этой бумаги в мире является Канада, на долю которой приходилось в 1967 г. 40%, а в 80-е гг. прошлого века более 30% общего ее объема. К крупным производителям газетной бумаги относятся также США, Япония, Швеция, Финляндия (табл. 2.8). В целом можно отметить, что прогноз роста производства этой бумаги в Европе, Канаде и США на 80-е и 90-е гг. прошлого века [34, 35, 36] в известной мере оправдался. В СССР выпуску именно газетной бумаги уделяли особое внимание. Так, за период 1965–1980 гг. объем ее вырос в 1,82 раза, при общем росте всех видов бумаги в 1,67 раза [37] за тот же период. После 2000 г. увеличение выработки газетной бумаги имело место только в Германии и РФ (см. табл. 2.9). Нужно также отметить рост производства ее в азиатских странах и тот факт, что такая небольшая страна как Норвегия занимает далеко не последнее место среди производителей газетной бумаги. Другим обстоятельством, заслуживающим внимания, представляется то, что Канада и европейские страны почти всю или большую часть бумаги направляют на экспорт (см. табл. 2.9), который имеет тенденцию к сокращению. Хотя газетная бумага относится к печатным видам, но она характеризуется низким содержанием беленых целлюлоз с преобладанием в ее композиции так называемых древесных масс и пониженной белизной. Группа писчих и печатных бумаг отличается, наоборот, преимущественным содержанием беленых целлюлоз. Производство этого типа бумаг развивалось более интенсивно нежели газетной бумаги: с 1967 по 1996 гг. объем ее в мире вырос в 1,86 раза, тогда как за тот же период количество писчих и печатных бумаг возросло в 3,7 раза (табл. 2.8). В области производства целлюлозосодержащих бумаг первое место, несомненно, занимают США. Из европейских стран лидером в этой сфере является Финляндия, которая далеко опережает другие страны, за исключением Германии. Следует отметить, что именно в 90-е гг. XX в. произошло существенное увеличение выработки бумаг для письма и печати почти во всех без исклю-

чения странах мира. В Азии организован выпуск этих бумаг в таких странах, как, например, Индонезия, где в 60-е гг. прошлого века подобное производство практически отсутствовало. Особыми успехами в области создания носителя для обучения, общения и фиксации информации отличается Япония, где в 1996 г. произведено более 10 млн т такой бумаги. Бразилия за период с 1967 по 1996 гг. увеличила выпуск бумаги для письма и печати почти в 10 раз (см. табл. 2.8). К сожалению, СССР и в этой области не занимал ведущих позиций, соответственно и РФ не в числе передовых стран. Аналогичное положение в области производства оберточной и упаковочной бумаги и картона – этой самой массовой группы в области бумажно-картонного производства. Вновь нужно отмечать приоритет США в этой области, а также ведущие позиции таких стран, как Япония, Германия, Швеция и Китай, сделавшего «большой скачок» в этой области. РФ по выпуску подобной продукции уступает даже Испании (см. табл. 2.8).

Наконец последняя группа – бумага санитарно-гигиенического и бытового назначения. Рост ее производства несомненен, хотя и не в такой степени, как первых трех групп. Следует отметить, что если первые две в известной степени могут быть заменены на другие носители информации, то замена третьей группы, скажем на деревянную тару, с точки зрения экономики совершенно иррациональна [38], хотя на эти цели в СССР расходовалось в 1970-е гг. около 28 млн м³ [39], а в 1980-е – 22 млн м³ древесины [40]. Возможность замены санитарно-гигиенических бумаг на какой-либо другой материал представляется крайне маловероятной. Очевидно, что производство бумаг и картона различного назначения общественно необходимо. В области носителей информации наблюдается конкурентная борьба, что привело к некоторому сокращению производства и экспорта газетной бумаги как недолговечного материала. В области тары и упаковки значительное место занимают изделия из пластмасс и пленок, являющихся конечным продуктом нефтехимии. В связи с очевидным исчерпыванием нефти и газа и непрерывным повышением цен на указанные и др. энергоресурсы можно ожидать уже в обозримом будущем сокращения использования синтетических материалов во многих сферах их нынешнего применения. По мере распространения цивилизованных форм быта неизбежно расширение потребления санитарно-гигиенических и др. необходимых для повседневных нужд бумаг различного назначения, особенно в странах третьего мира. Все указанные выше полуфабрикаты и изделия производятся из древесного сырья. Так что древесина является незаменимым пока элементом существования человеческой цивилизации.

**Таблица 2.8. Производство основных видов бумаг в мире, регионах
и главных странах-производителях. 10³ метрич. т [2]**

Регион, государство	Производство газетной бумаги				Производство линейчатой и печатной бумаги				Производство оберточной и упаковочной бумаги и картона				Производство санитарно- гигиенической и бытовой бумаги			
	1967	1982	1996		1967	1982	1996		1967	1982	1996		1967	1982	1996	
В мире	18517	24962	34495		22232	41466	82256		43576	66663	127500		5160	8930	17909	
Африка	91	382	492		120	325	501		338	942	1341		13	14	178	
Сев. Америка	9827	12816	15597		9790	15817	27777		27037	33126	51784		3187	4715	7257	
Канада	7432	8117	9205		586	1480	4689		1792	2436	4105		226	375	605	
США	2354	4574	6303		9077	13898	22550		24793	29498	45834		2914	4026	6008	
Юж. Америка	214	350	666		374	1354	2558		857	2838	4783		100	46	72	
Бразилия	102	107	277		190	913	1807		465	1624	3070		65	245	517	
Азия	1943	3587	6560		3131	7535	22001		3509	9098	35640		575	1050	4767	
Китай	420	403	995		1002	1931	5111		—	—	12790		—	—	230	
Индия	31	102	400		378	680	1150		121	281	1354		9	20	29	
Индонезия	3	—	261		6	161	1750		—	—	1734		—	—	142	
Япония	1321	2580	3140		1529	4017	10812		3453	7069	12295		560	908	1649	
Европа	5179	5806	10808		7832	15033	29053		11217	19956	32757		1223	2431	4528	
Финляндия	1233	1501	1470		547	2171	6014		1401	1800	2726		50	153	176	
Франция	447	248	783		1062	2011	3141		1301	1950	3817		135	180	508	
Германия																
(ФРГ+ГДР)	355	767	1572		1535	3071	5594		1923	3029	5694		208	540	886	
Италия	432	198	178		812	1679	2662		200	2149	3207		255	139	548	
Норвегия	389	668	913		236	250	677		—	325	438		—	22	26	
Швеция	704	1323	2411		435	992	2140		1719	3033	4287		130	403	586	
Испания	110	93	137		212	703	844		123	1450	2201		9	137	284	
СССР	966	1392	1195		847	1173	457		1059	—	1140		34	—	68	
Океания													63			
Австралия	99	307	466		117	193	352		566	396	852		48	107	180	
Нов. Зеландия	199	322	306		22	37	13		137	308	383		15	40	85	

**Таблица 2.9. Производство и экспорт газетной бумаги
основными странами-производителями в период 1998–2002 гг. 10³ метрич. т [2]**

Страна	Производство					Экспорт				
	1998	1999	2000	2001	2002	1998	1999	2000	2001	2002
Канада	8581	9204	9221	8373	8465	7710	8264	8497	7783	8130
США	6577	6513	6668	5770	5248	781	704	777	695	661
Финляндия	1483	1490	1394	1296	1007	1200	1223	1144	1044	798
Швеция	2478	2508	2542	2463	2423	2269	2038	1929	1869	1872
Норвегия	914	870	868	886	804	888	844	696	804	691
Германия	1630	1645	1806	2046	2027	621	575	765	890	1085
РФ	1195	1395	1622	1694	1732	1041	1130	1138	1175	1144

Итогом развития целлюлозно-бумажной промышленности можно рассматривать такой показатель, как потребление готовой продукции (бумаги и картона) на душу населения той или иной страны. Наиболее высокое потребление бумажно-картонной продукции приходится на США, в 1988 г. оно превысило 300 кг на душу населения. Далее со значительным отрывом следуют Япония, ФРГ, Нидерланды, Швеция, Канада, Дания и т. д. (табл. 2.10). Среди перечисленных стран фигурируют как те, где производятся и волокнистые полуфабрикаты, и готовая продукция, так и страны, в которых отсутствует в соответствующих широких масштабах химико-механическая переработка древесного сырья, например, Дания, Нидерланды и др. Во многих европейских странах в период 1938–1948 гг. имел место спад, что естественно объясняется 2-й мировой войной. После 1953 г. повсеместно наблюдается увеличение потребления продукции ЦБП на душу населения (табл. 2.10). Это, очевидно, свидетельствует о том, что ЦБП является необходимой составляющей общего развития общества по пути технического прогресса, так как ее продукция находит все большее количество ниш своего применения с одновременным улучшением качества продукции... Обращаясь к России, можно отметить, что в Российской империи в 1908 г. потребление бумажной продукции составляло 2,2 кг на душу населения [9]. Хотя в последующие годы происходило дальнейшее развитие ЦБП, но даже в 1965 г. в этой отрасли было переработано всего 20 млн пл. м³ древесины (см. табл. 2.6). В период до 1985 г. возросли темпы ее развития – за 20 лет переработка древесины увеличилась в 2,4 раза, но это было совершенно недостаточно для такой страны-лидера как СССР. Поэтому в 1988 г. потребление продукции ЦБП на душу населения составило всего 35,3 кг (см. табл. 2.10). Следует отметить, что в мире имеются целые регионы и даже материки, например Африка, где крайне низкое потребление бумаги на душу населения (см. табл. 2.10). Во многих африканских странах оно даже менее 5 кг. Так, в 1985 г. в стране Берег Слоновой Кости потребление составляло 4,3 кг; Гане – 4,0; Анголе – 3,9; Камеруне – 3,5; Габоне – 3,3; Сенегале – 2,9; Того – 2,2; Малаве – 2,0; Бенине – 0,8; Либерии – 0,5; Чаде и Нигерии – 0,2 [44].

**Таблица 2.10. Потребление бумажно-картонной продукции
на душу населения в некоторых странах в период с 1938 по 1998 гг.**

Страны	Годы, ссылка							
	[47]			[31]		[42]	[31]	[43]
	1938	1948	1953	1965	1970	1976	1980	1988
США	94	162,5	177,0	212,5	242,5	267,1	262,2	311,3
Канада	57	107	113	154,6	155,0	199,0	172,1	236,4
Австрия	21,6	17,5	19	—	—	94,6	—	144,5
Бельгия	30,0	28	43,1	—	—	127,0	—	—
Великобритания	87,3	45,6	65,3	111,8	128,7	122,6	122,6	163,5
ГДР	—	—	—	—	—	80,5	—	83,7
Дания	45	46	55	—	—	160	—	—
Ирландия	—	—	—	—	—	76,0	—	—
Исландия	—	—	—	—	—	76,0	—	—
Италия	10	8,5	14,5	44,5	67,0	76,4	94,3	108
Норвегия	30,7	53,1	59	—	—	132,0	—	—
Нидерланды	33,8	34,3	40,9	—	—	142,7	—	195,0
Польша	—	—	—	25,8	33,2	—	40,1	37,7
Румыния	—	—	—	16,1	22,9	—	30,7	31,7
СССР	—	—	—	19,9	26,5	33,4	31,5	35,3
ЧССР	—	—	—	45,0	59,9	—	70,9	78,1
ФРГ	47,8	15,2	43	105,1	127,8	133,3	160,4	201,0
Финляндия	31,9	45,5	48,1	118,0	143,2	136,0	234,0	—
Франция	20,0	27,0	33,1	72,4	96,3	105,0	115,3	—
Швейцария	32	52	57,2	—	—	133,3	—	—
Швеция	51,8	78	90,7	162,6	191,2	202,0	207,6	246,7
Европа в целом	—	—	—	—	—	—	—	91,2
Китай	—	—	—	4,8	6,4	—	9,6	12,0
Индия	—	—	—	1,6	1,8	—	2,8	6,0**
Индонезия	—	—	—	0,5	1,2	—	2,9	—
Япония	—	—	—	71,7	120,4	132,5	149,8	204,5
Филиппины	—	—	—	5,2	6,2	—	10,1	—
Азия в целом	—	—	—	—	—	—	—	17,8
Аргентина	—	—	—	33,9	38,6	—	34,7	—
Бразилия	—	—	—	10,0	14,6	—	26,1	—
Колумбия	—	—	—	9,8	14,3	—	16,8	—
Латинская Америка в целом	—	—	—	—	—	—	—	24,9
Австралия	—	—	—	—	—	131,0	—	165**
Новая Зеландия	—	—	—	—	—	111,0	—	—
Африка в целом	—	—	—	—	—	—	—	5,5

Примечание. *[45]; **в 2003 г. [225]

Ранее отмечалось, что наблюдается непрерывное увеличение расхода конечной продукции ЦБП – бумаги и картона – как в валовом объеме, так и на душу населения. К сожалению, в публикациях отсутствуют научно обоснованные данные о реально необходимых затратах разных видов изделий ЦБП для минимального удовлетворения потребностей человека и/или комфортного его существования. Можно полагать, что нынешнее общество, имеются в виду промышленно развитые страны, потребляет

намного больше нежели это необходимо для его существования, при этом значительная часть того, что можно еще использовать, оказывается невостребованным. Это значит, что определенная часть сырьевых, энергетических и трудовых ресурсов, в конце концов, оказывается излишней.

2.3. Древесные ресурсы и их использование

Считается, что ежегодно в мире образуется в виде прироста около 5,5 млрд м³ древесины [31]. В 1996 г. было использовано 3 млрд 354 млн пл м³ круглого леса (в окоренном виде) (табл. 2.2). Если же учесть, что леса, в которых ведется промышленная заготовка древесного сырья, сосредоточены на относительно небольших площадях, то несомненен ущерб, наносимый природной среде. Очевидно, идет чрезмерная эксплуатация лесных ресурсов. Об этом свидетельствуют имеющиеся данные. Так, вырубка леса превышает в 10 раз лесопосадки, тогда как из 13 млрд га лесной площади только 2,8 млрд га представляют собой сплошные леса [46]. В США национальные леса составляют всего 35,48 млн га из общей лесной площади 294,8 млн га, или 12%, и в них сосредоточено 45% всего запаса хвойных пород. Эти леса расположены в районе Скалистых гор и Тихоокеанского побережья, и они являются основными поставщиками деловой древесины в этих регионах [47]. На востоке США преобладают лиственные леса, находящиеся в основном в частной собственности. Здесь много неликвидной древесины, так как в свое время вырубались в первую очередь наиболее ценные породы и лучшие экземпляры [43]. Ранее неоднократно отмечалось более широкое использование лиственной древесины в ЦБП США по сравнению с другими основными производителями этой продукции, что как раз объясняется дефицитом хвойных пород. Аналогичная ситуация сложилась в СССР и соответственно в РФ в конце XX в. вследствие их неумеренной эксплуатации в 30–70-е гг. Другой причиной является то, что значительная часть лесных земель РФ (более 40%) расположена в зоне вечной мерзлоты и характеризуется низкой продуктивностью – 70–80 м³/га в возрасте спелости и находится на значительных расстояниях от сложившихся центров переработки древесины [4]. Нужно подчеркнуть, что дефицит сложился в условиях далеко неполного использования расчетной лесосеки по главному пользованию. Все же главной причиной следует считать хаотично хищническое отношение к лесным ресурсам: в 1960-е гг. в лесу оставались десятки млн м³ срубленной деловой древесины хвойных пород, не говоря уже о лиственной [48]. В 1980 г. расчетная лесосека в целом на всей территории СССР была использована только на 51%, а в хвойных лесах на 59%. Она же по мягколиственным лесам в зоне наибольшего лесопользования (Евро-

пейско-Уральская часть РСФСР) была освоена на 60%, т. е. недоиспользовано 38,7 млн м³ лиственной древесины. В недорубах оставлено 36,9 млн м³ древесины хвойных пород [49], что во многом объясняется заготовкой в относительно легкодоступных местах. Автор считает, что используется только 50–70% от срубленной древесины. Данные говорили о том, что отходы и потери древесины, образующиеся на нижних складах лесозаготовительных предприятий, а также деревообрабатывающих, составляли ежегодно 45 млн м³ [49]. В 1980-е гг. положение не улучшилось, что привело к завозу в центральные области РСФСР из Сибири и Дальнего Востока около 10 млн м³ древесного сырья, в основном хвойных пород, на что было ежегодно затрачено 220–250 млн руб. Недоиспользуется расчетная лесосека, в первую очередь, и по лиственным породам [50]. В итоге уже к концу 80-х гг. XX в. расчетная потребность народного хозяйства СССР в лесоматериалах не могла быть удовлетворена на 40–45 млн м³ [40]. Дефицит сырьевых ресурсов стал причиной обоснования новой расчетной лесосеки, суммарное снижение которой к 1995 г. исчислялось бы в 50 млн м³. В частности, в Карелии ставился вопрос о необходимости снижения расчетной лесосеки, особенно за счет хвойных пород [51, 52]. По расчетам ученых расчетная лесосека по главному пользованию в республике должна быть уменьшена с 10,2 млн м³ до 8,4 млн м³ [52]. В качестве восполнения недостатка древесного сырья рассматривались ресурсы промежуточного пользования с широким использованием низкосортной и мягколиственной древесины, с заменой древесных на другие материалы. Так, например, заменить деревянные шпалы на железобетонные, деревянную тару на картонную и т. п. [40]. Причем во всех этих работах ЦБП рассматривалась как лидер в утилизации различных древесных отходов, древесины лиственных пород и т. п. с выработкой товаров массового спроса более высокой стоимости. Вместе с тем следует отметить, что в СССР были регионы и предприятия, оправдавшие возлагавшиеся надежды на более эффективное использование древесных ресурсов. Так, в 70-е гг. прошлого века на Котласском ЦБК (Архангельская обл.) с опережением нормативных сроков стали вырабатывать ежегодно 250 тыс. т в год товарной беленой целлюлозы из лиственных пород, увеличилось потребление технологической щепы из древесных отходов и т. п. [53]. В той же Архангельской обл. возросло производство технологической щепы из отходов и ее использование в целлюлозном и гидролизном производстве. За 1980–1984 гг. Архангельский и Котласский ЦБК переработали 13,2 млн м³ лиственной древесины, из 1000 м³ древесного сырья выработано 92 т целлюлозы, что в 4 раза больше, чем в среднем по стране, 426 т бумаги и картона [54]. Определенные успехи по использованию древесных отходов, низкосортной и лиственной древесины имели место в Коми АССР [55, 56]. Так, Комилеспром заготовил в 1981 г.

3085 тыс. м³ лиственной древесины, а за период 1971–1980 гг. было вывезено 21,6 млн м³ этого сырья, что дало высокий экономический эффект [55]. Сыктывкарский ЛПК в 1985 г. переработал 2,8 млн м³ древесного сырья, включая 1,259 млн м³ лиственной древесины. Доля беленой целлюлозы из нее в композиции бумаг достигла 50%. Выработка лиственной целлюлозы позволила снизить удельный расход древесины на одну усредненную тонну целлюлозы на 20% по сравнению с варкой древесины хвойных пород. Древесно-стружечные плиты на предприятии стали производить целиком из лиственной древесины [56]. Однако успехи отдельных предприятий не могли компенсировать общую недооценку возможностей лиственных пород в области их химической и химико-механической переработки. Вместе с тем следует подчеркнуть, что в стране в то же время отсутствовали достаточные производственные мощности как по механической, так и химической переработке древесного сырья – многие годы лесной комплекс не получал необходимого финансирования [40, 57, 58]. Таким образом, несмотря на то, что в СССР, а ныне в РФ сосредоточены основные ресурсы хвойных пород, предприятия ЦБП испытывают недостаток древесного сырья [58]. В целом можно отметить, что только несколько стран (Канада, Финляндия, Швеция, Норвегия) не испытывают острого дефицита в ресурсах хвойной древесины. Причем речь здесь идет главным образом о таких породах, как сосна, ель, пихта, так как лиственница из-за своих особенностей в химическом составе и морфологии трахеид не нашла пока широкого признания.

2.4. Целлюлозно-бумажное производство и интенсивное восстановление сырьевой базы

Начиная с эры промышленной революции леса особенно пострадали в Западной Европе, а в тропической зоне после второй мировой войны [59]. Так, например, во Франции к XIX в. осталось всего 6,5 млн га лесов. В результате понимания государством и обществом необходимости восстановления этих природных ресурсов, площадь лесов к 1945 г. возросла на 3,5 млн га, а в период с 1947 г. по 1989 г. еще на 3 млн га [60], составив 13 млн га. По другим данным леса во Франции занимают 15 млн га [61]. Вследствие вырубки преимущественно хвойных произошла смена пород, а в настоящее время в стране преобладают лиственные леса [62]. Поэтому лесовосстановление ведется главным образом хвойными породами – дугласовой пихтой и приморской сосной [52]. Аналогичное, а чаще совсем плачевное состояние с лесами имеет место и в других европейских странах. В Бельгии, например, к XX в. осталось всего 250000 га лесных площадей. В результате принятых мер площадь под ними была увеличена до 650 тыс. га

[63] с ежегодным приростом свыше $6 \text{ м}^3/\text{га}$. По имеющимся данным лесовосстановление ведется как хвойными, так и лиственными породами [63]. Определенное внимание уделялось тополевым плантациям, заготовка древесины с которых возможна уже в 20-летнем возрасте [64]. В такой стране как Нидерланды в начале XX в. леса практически отсутствовали, если согласиться с тем, что к концу его лесная площадь выросла в 10 раз и составляла всего 10% от общей площади страны [65]. Лесовосстановление ведется хвойными породами. Одной из наименее лесистых стран Европы является Дания. Восстановление лесов осуществляется также за счет этих пород – горной сосны и ситкинской ели [66]. Можно отметить, что в европейских странах стали уделять определенное внимание восстановлению лесов. В основном оно проводится за счет хвойных пород [31, с. 200–201], хотя имеются страны, например, Испания, Португалия, Болгария и др., где серьезное внимание уделяется и различным лиственным породам, в частности эвкалипту, тополям, акации и др. [62–70]. Все же в большинстве западноевропейских стран с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью леса занимают относительно небольшую площадь, и лишь в Финляндии и Швеции они выступают в качестве главного элемента ландшафта.

Тем не менее восстановление лесов ведется в совершенно недостаточной мере, оно несравнимо с их вырубкой, что уже отмечалось выше. При искусственном или естественном лесовосстановлении древесина достигает технической спелости, т. е. когда ее можно использовать для различных промышленных целей, в зависимости от климатических условий, почвенного плодородия, породы и др. факторов через много лет. Для таких лиственных пород как береза и осина Северо-Запада РФ и Скандинавских стран указанный возраст достигается в 60–70 лет. Для хвойных он исчисляется в 80–140 лет. Для Западной и Центральной Европы показатели пригодности достигаются за более короткие сроки.

Промышленности нужны огромные объемы древесины сейчас и сегодня. В связи с этим в науке о лесе и лесном хозяйстве выделилось особое направление – ускоренное выращивание древесины. Среди различных древесных пород стали выделять так называемые быстрорастущие. Под этим термином понимают такие, которые можно использовать для промышленной переработки – достижения зрелости – в возрасте от 5 до 25 лет. Основным критерием, позволяющим отнести породу к быстрорастущей, – существенно больший прирост по сравнению с местными и больший в новых условиях нежели тот, который был характерен в местах их естественного произрастания. Эти породы «... обладают генетическим потенциалом реагировать на улучшение условий...» ускорением прироста древесины [71]. Плантационная древесина оценивается в основном по следующим параметрам: размеры и форма ствола, сучковатость (отсутствие сучков), плотность,

ширина годичного кольца, его структура, содержание ювенильной части [71]. Быстрорастущие породы в тропиках должны иметь годовой прирост в возрасте 25 лет от 25 до 35 м³/га, в умеренной зоне до 15 м³/га. Известны многочисленные данные о преимуществах «чужеземных» древесных пород перед местными. Например, лиственница сибирская в Финляндии растет лучше нежели местные сосна и ель [75]. Аналогичные соотношения были выявлены для лиственницы японской в США [76]. В Швеции интродуцированная сосна – сосна скрученная – стала третьей по распространенности породой вследствие быстроты роста по сравнению с произрастающими здесь испокон веков хвойными [77, 78]. Большие преимущества дугласии из Сев. Америки перед местными хвойными породами отмечены в Германии [79]. Авторы особо указывают на быстрый рост в молодом возрасте, что имеет первостепенное значение для плантационного выращивания древесины. В возрасте 83 лет высота деревьев в древостое достигала 54 м, а средний диаметр составлял 63,1 см [79]. В Малазии еще в 1966 г. были заложены плантации такой быстрорастущей породы как *Acacia mangium*, родина ее Австралия [80], давшая миру эвкалипт, плантации которого можно встретить в разных странах с жарким климатом. Широкое распространение эвкалипт получил в Бразилии [69, 80], Португалии [70], ЮАР и др. странах [69]. Особо следует отметить, что разработаны международные программы как раз для устойчивого обеспечения сырьем ЦБП, где одной из основных культур рассматривается именно эвкалипт [82]. В качестве примера можно привести создание плантаций эвкалипта на площади 37000 га в Тасмании [83] для поставки в соседние страны 1,2 млн т щепы [84]... Пионером в области обоснования и создания плантаций специально для обеспечения древесным сырьем ЦБП являются США, где вследствие интенсивного развития этой отрасли дефицит древесины стал очевиден раньше, чем в других странах. Уже в 1950-е гг. в США стала разрабатываться программа создания географических культур сосны для отбора наилучших пород и видов с целью промышленного их использования – создания плантаций с коротким оборотом рубки. К 80-м гг. прошлого века было создано на юге США 4 тыс. га семенных плантаций 4-х видов перспективных сосен, и 43% высаживаемых здесь сеянцев относятся к элитным. Процесс отбора деревьев с улучшенными генетическими свойствами продолжается без перерывов. Наиболее адаптированной оказалась *Pinus taeda*, которая хорошо растет на различных почвах. На плантациях для ЦБП оборот рубки предусмотрен около 35 лет [85]. Компании, связанные с ЦБП, в 1960 г. имели в южных штатах США около 20 питомников с примерно 325 млн древесных саженцев [86]. Уже в период с 1947 по 1961 гг. происходило более интенсивное развитие ЦБП в южных штатах США, нежели в других регионах страны [87]. В этих штатах в 1960-е гг. XX в. развивался лесной комплекс, начиная

с создания сырьевой базы и кончая производством бумаги на скоростных бумагоделательных машинах с регулированием и контролем процесса с помощью ЭВМ [88]. О широких планах развития лесного комплекса на юге США говорит создание там плантаций сосны slash с коротким оборотом рубки, которая, как ожидается, будет давать вдвое больше древесины, нежели ее естественные древостои [89]. Однако темпы создания сырьевой базы отстают от ожидавшихся. Внимание созданию плантаций сосны уделяется и в других районах, включая в том числе тропические и субтропические зоны [90, 91, 92]. В связи с близкой исчерпаемостью сырьевых баз ряда крупных ЦБК в СССР была разработана программа создания устойчивого сырьевого обеспечения ЦБП путем выращивания балансовой древесины в Европейско-Уральской зоне на площади 1195600 га, 22% которой должны были составлять плантации сосны и ели с оборотом рубки в 50 лет [92]. Обоснование и методические основы создания плантаций сосны и ели в СССР подробно рассмотрены в монографии [93]. Выше отмечалось, что древесина лиственных пород может быть использована в более молодом возрасте чем хвойная. Она должна иметь быстрый рост, адаптироваться к различным почвенно-климатическим условиям и ее следует «убирать» механизированными способами, не говоря даже о том, что древесина должна отвечать определенным требованиям. В основном этому соответствует эвкалипт в возрасте 5–10 лет [94]. При изучении вопроса рентабельности создания плантаций лиственной древесины для ЦБП был выдвинут ряд критериев, которым должны отвечать эти породы, в особенности это касается скорости роста, плотности древесины, выхода целлюлозы при варках и др. [95]. Заслуживает внимания указание о величине плотности исходной древесины, которая якобы должна находиться в пределах 350–450 кг/м³, так как при ее пониженном значении возрастают транспортные расходы, и снижается производительность варочных отделов, а при более высокой плотности целлюлоза имеет низкие прочностные показатели [95]. Из многих лиственных пород в европейских странах большой интерес был проявлен к тополям, которые имели высокую скорость роста. Так, у тополя в возрасте 15–20 лет высота ствола достигает 17–24 м, а диаметр на высоте груди 17–24 см. В тридцатилетнем возрасте в Германии запас древесины тополя составляет 796 кл. м³/га, тогда как для ели он равен 188 м³, сосны 159 м³, дуба 93 м³, бука 60 м³ [96]. Тополь являлся и остается одной из основных древесных пород в Италии и Франции [97, 98]. Его плантации во Франции уже в 1950-е гг. занимали площадь 127000 га, с которых получали ежегодно 2,25 млн пл. м³ [98]. В ЧССР начиная с 1954 г. были созданы плантации тополя на площади 70000 га и в 1965 г. от быстрорастущих пород было получено 140000 пл м³ (без коры) древесины [99]. Определенное внимание созданию тополевых плантаций уделялось в СССР для обеспече-

ния устойчивой сырьевой базой Херсонского и Астраханского ЦБЗ [100, 101] и создания лесозащитных насаждений [102]. Плантации должны были обеспечить получение древесины в количестве до 300 м³/га при обороте рубки 10–12 лет [100] и сообщается о создании таковых на площади 660 га [101]. У лесозащитных насаждений тополя для полива использовались щелочные минерализованные сточные воды (СВ) Астраханского ЦБЗ с содержанием солей 1680 мг/л. Эти СВ смешивали с технической водой и применяли в качестве единственного источника полива. Авторы отмечают, что добавка СВ стимулировала рост тополей. Однако режим полива не был выдержан, что негативно сказалось на продуктивности насаждений, и параметры деревьев были далеки от оптимальных значений. Нужно отметить, что при создании тополевых плантаций характерно применение различного рода СВ. Так, например, в Польше для орошения использовали городские СВ [103], а в США СВ ЦБП [104]. В последнем случае орошение указанными СВ плантаций тополя и ивы дали хороший прирост: на 3-й год использования СВ он составил 1,8–2,1 м. Причем азот и фосфор СВ полностью усваивались растениями, но сохранялась опасность загрязнения подземных вод сульфатами и хлоридами [104]. О перспективности создания плантаций некоторых быстрорастущих пород в южных регионах СССР и РФ свидетельствуют исследования, результаты которых говорят, что за исключением ясеня средний годовой прирост других пород превышает 10 м³/га, а для тополя бальзамического, тюльпанного дерева и сосны приморской он соответственно равен 20–23,3 м³/га, 21,2 м³/га и 15,0 м³/га (табл. 2.11), т. е. в полной мере отвечают требованиям, предъявляемым к плантационным породам [105]. Особо можно отметить, что тополь в молодом возрасте превосходил все другие породы по годовому приросту, составлявшему в среднем 20 м³/га.

Таблица 2.11. Запас и средний прирост некоторых быстрорастущих пород в зависимости от возраста (Западная Грузия) [105]

Древесная порода	Возраст, годы						Плотность древесины, кг/м ³
	10		20		30		
	запас, м ³ /га	ср. прирост, м ³ /га	запас, м ³ /га	ср. прирост, м ³ /га	запас, м ³ /га	ср. прирост, м ³ /га	
Сосна приморская	120	12	300	15,0	450	15,0	619
Тюльпанное дерево	—	—	—	—	530*	21,2	410
Тополь бальзамический	200	20	400	20,0	700	23,3	460
Платан	100	10	240	12,0	360	12,0	540
Лапина	100	10	220	11,0	380	12,6	435
Ясень	—	—	94	4,7	169	7,0	680

Примечание. *возраст 25 лет

Создание плантаций хвойных и лиственных пород компаниями ЦБП, очевидно, следует рассматривать как одно из направлений самообеспечения сырьем собственных предприятий. Однако планы существенного расширения плантаций и соответствующего роста поставок древесины на юге США [89] не оправдываются. Создание же плантаций с целью ускоренного получения древесины для строительства и деревообработки вообще проблематично, так как такой лесоматериал существенно уступает древесному сырью из естественных древостоев [106, 107, 108]. В СССР была разработана подобная концепция, целью которой было создать систему самообеспечения при непрерывном лесопользовании, нашедшую выражение в виде лесопромышленных комплексов (ЛПК). «... Объединение лесохозяйственных, лесозэксплуатационных, лесообрабатывающих функций в пределах одного ЛПК позволит упорядочить ведение всего комплекса работ» [109]. В этих планах наряду с ведением плантационного хозяйства предусматривались все лесохозяйственные мероприятия по повышению продуктивности лесов. Однако в работе отмечается, что практически в зоне лесосырьевых баз ЛПК (Ангара-Енисейский регион) «... пока не ощущается реальной заботы о возобновлении ресурсов древесины, искусственного лесовозобновления не проводится» [109].

2.5. Плантационные леса энергетического назначения

Ранее неоднократно отмечалось, что большая часть древесной биомассы используется в качестве топлива в странах Азии, Африки и Латинской Америки. В странах с развитым лесным комплексом (Европа, Сев. Америка) подобное энергетическое направление претерпевало значительные изменения. Если сразу после 2-й мировой войны существенная часть древесины в европейских странах направлялась на отопление, то затем положение изменилось. Так, в странах Восточной Европы к концу 60-х гг. прошлого века одним из основных назначений лесов стали считать их средообразующую роль. Если в 1960 г. около 25% заготовленной древесины шло на топливные нужды, то к середине 1970-х гг. – 18%, а в ГДР, ПНР и ЧССР – менее 10% [110]. Однако сам факт, что у значительной части населения земли растительная, в том числе древесная биомасса служит основным энергетическим источником, и повторяющиеся нефтяные кризисы вынуждали обращаться к этой проблеме. То опустошение лесов, к которому привело развитие отраслей, использующих древесину, объективно сделало необходимым создание специальных энергетических лесных плантаций. Основным критерием их эффективности является максимальный «урожай», т. е. сьем абс. сух. массы с единицы площади

(га) за единицу времени (год). Эта величина зависит от климатической зоны, лесохозяйственных мероприятий, породы (вид, сорт) древесных растений. Здесь отсутствуют ограничения по многим параметрам, имеющим значение для плантаций, древесина с которых направляется в ЦБП. Такие энергетические плантации рассматриваются как аналог сельскохозяйственных культур, т. е. включают посев (посадка), рост, механизированный сбор с измельчением материала, что наглядно нашло свое отражение в одном из патентов [111]. Проблеме создания энергетических лесов уделялось внимание на международном уровне [112, 113]. В соответствии с представленной программой они должны были быть созданы в странах тропического (Бразилия, Филиппины) и умеренного климата (Канада, Финляндия, Ирландия и др.). Для первых основной древесной породой выступает эвкалипт, для вторых – тополь, ива, осина, ольха. Оборот рубки для таких плантаций не более 10 лет при ежегодном приросте от 5 до 25 т сухого вещества на 1 га. В США в 1978 г. Министерство энергетики разработало программу и начало выполнять исследования по культивированию древесных пород с коротким оборотом рубки с целью создания энергетических плантаций, конкурентоспособных с др. видами топлива. Средняя продуктивность культур составила 5–6 т на га в год. Поставлена задача повысить ее, по крайней мере, на 50% [114]. В качестве одной из перспективных пород рассматривается ольха. Белая ольха на территории Латвии занимала 3,7% площади лесов (~ 74000 га) и на плодородных почвах проявляла себя как быстрорастущая порода – общий запас в 17-летнем возрасте составлял 230 м³/га со средним годовым приростом 13,5 м³/га [115]. В Брянской области ольха черная относится к основной лесообразующей породе, составляя 10% лиственных лесов. Исследования показали, что ольха черная в 15-летнем возрасте уступала ольхе серой, но в 20 лет она и в естественном насаждении, и в культурах превосходит ольху серую (см. табл. 2.12) [116].

Таблица 2.12. Характеристика культур (20 лет) ольхи черной и серой [116]

Показатель	Ольха черная		Ольха серая
	культура	естественное насаждение	культура
Средняя высота, м	14,1	15,0	13,2
Средний диаметр, см	11,9	12,4	10,4
Число стволов на га, шт	2100	2200	2800
Класс бонитета	1а	1а	1а
Запас на 1 га, м ³	170	180	160

Другой быстрорастущей породой для плантации рассматривается ива. Систематические исследования по использованию ее в качестве растения с коротким оборотом рубки при выращивании для энергетических целей проводились в Швеции [117, 118, 119]. В результате проведенных работ были

достигнуты значительные успехи – энергетические плантации каждый год в течение трех лет увеличивались более чем на 2000 га [121]. В Швеции были установлены экологические тарифы на ископаемые виды топлива, что сделало биомассу с энергетических плантаций конкурентоспособной. Исходный материал для плантаций представлял собой обыкновенную корзиночную и водяную ивы. В результате целенаправленной работы получены разновидности ив с улучшенными свойствами. В частности, была повышена морозоустойчивость за счет скрещивания европейских ив с сибирскими. Оборот рубки обычно 4 года, за которые ивы достигают высоты 7 м. Созданы машины и для высадки обрубков ивы, и для сбора урожая с поставкой энергетической биомассы в виде щепы. Автор считает, что такое топливо особо приемлемо в коммунально-отопительной сфере. Эти плантации даже в пределах фермерских хозяйств дают прибыль, т. е. экономически обоснованы [119]. Подобные топливные плантации, в основном ивовые, планируются создать в широких масштабах в Шотландии [120]. Определенные шаги в направлении создания энергетических плантаций делаются в Германии, где ведутся эксперименты по выявлению наиболее оптимальных видов древесных растений, уделяя особое внимание тополям [121, 122, 123]. При этом обращаются к тем видам (сортам), которые имеют быстрый рост в первые годы, хорошую способность к вегетативному размножению, устойчивы против различных болезней. Первые данные показывают, что тополь бальзамический лучше других пород отвечает поставленной цели, так как дает ежегодно 12 т/га сухого вещества, тогда как клоны осины 10 т/га, а ивы 7 т/га сухого вещества [121]. При этом подчеркивается, что в первые десять лет он дает устойчиво более 10 т/га сухого вещества ежегодно, что от 5 до 10 раз больше, нежели хорошие еловые древостои [122]. Дальнейшие эксперименты показали, что максимум текущего прироста у ивы наступает в возрасте 2–4 лет, у тополя бальзамического в период 4–10 лет; осины, черного тополя – от 10 до 15 лет. Для сравнения, у ели в период от 25 до 40 лет [123]. Из этих данных следует, что ива и тополь в наибольшей степени подходят в качестве быстрорастущих пород для плантационного выращивания. Учитывая дефицит древесины, высказываются мнения, что в связи с сокращением земель под сельскохозяйственные нужды в Европе (освобождаются около 15 млн га) использовать их для лесных плантаций [124].

В целом надо отметить, что создание плантаций быстрорастущих пород для удовлетворения нужд ЦБП и энергетики находится в основном пока на стадии становления [125]. В настоящее время они не способны серьезно повлиять на состояние сырьевого обеспечения этих отраслей. Обсуждаемое направление касается относительно узкой проблемы и оставляет в стороне вопросы лесовосстановления с выращиванием полноценной универсального применения древесины с массой различных дру-

гих функций лесов. Платационное лесоразведение полностью искусственное лесовыращивание. Оно требует вложения значительных средств. Между тем за период с 1850 по 1980 гг. только в Европе площадь лесов возросла всего на 4%, тогда как во всех остальных регионах мира она сократилась на 15% [126]. Созданные мощности по химической, химико-механической переработке растительного сырья и энергетике требуют его в огромных количествах, которые природные древостои по причине истощения не могут удовлетворить. Более того, в связи с очевидной неизбежностью иссякания в ближайшее время (30–40 лет) таких источников энергии и химизации промышленности и быта как нефть и газ все большее значение приобретает проблема их преемников, т. е. сырья, необходимого для удовлетворения самых насущных потребностей общества. Здесь видится единственный выход – превращать биомассу в аналогичные продукты. Об этом много говорят, но мало действуют. Следовательно, нужна биомасса. Очевидно, технологии увеличения производства биомассы в ближайшее время приобретут первостепенное значение. А это как раз сфера науки и практики лесного хозяйства.

2.6. Некоторые особенности структуры древесины хвойных и лиственных пород и их значение для характеристики ее как сырья для ЦБП

Ранее отмечалось, что при выращивании древесины для энергетических целей, а во многих случаях и при использовании ее в строительстве, в деревообработке и т. д. детали строения собственно древесины и ее химического состава не играли особой роли. В областях же химико-механической переработки древесного сырья, в том числе в производстве целлюлозы и бумажно-картонной продукции концентрируются все основные научно-технические проблемы строения как самой древесной ткани в целом, так и отдельных ее составляющих (клеток); наряду с этим невозможно создать и управлять химическими процессами получения различных волокнистых материалов и утилизацией растворенных компонентов древесного сырья без знаний об особенностях их состава. Бумага представляет собой систему произвольно переплетенного волокнистого (удлиненной формы) материала. Прочность ее определяется в первом приближении площадью контактов между отдельными волокнами и их структурой. В производстве бумаги давно была отмечена связь между многими ее физико-механическими показателями и такими характеристиками исходной древесины, как плотность и параметры составляющих ее клеток (длина, наружный диаметр, толщина стенки клетки и т. д.). В ряде работ указыва-

ется, что морфология волокон и плотность древесины имеют неоспоримый приоритет в прогнозировании показателей бумаги нежели химический состав целлюлоз [127–131].

О зависимости свойств древесной массы от плотности исходной древесины ели и возможности их поддержания за счет изменения режима дефибрирования было показано на основании анализа данных реального производства [132].

В относительно недавно опубликованном обзоре еще раз была отмечена зависимость между физико-механическими свойствами бумажного листа и упомянутыми выше характеристиками древесины [133]. Все это обуславливает необходимость определенного рассмотрения строения древесины и химического состава ее структурных составляющих применительно к технологиям химико-механической переработки древесного сырья.

Как известно, все организмы, в том числе древесные, построены из клеток, которые в первом приближении делят на две большие группы: прозенхимные и паренхимные [134–135]. Первые характеризуются тем, что их длина в десятки раз превышает ширину (диаметр). Размеры их зависят от возраста, породы древесины, скорости роста и т. д. Обычно это мертвые клетки, неспособные к делению в виде полого цилиндра, часто с заостренными концами; длина их существенно колеблется (0,5–8 мм). Внутренняя полость (люмен) обычно заполнена воздухом или водой. Паренхимные клетки значительно меньше по размерам, длина их примерно равна ширине. Хотя они не способны к делению, но в них сохраняется протопласт, и они служат для хранения запасяющих веществ (белковые, крахмал, масла и др.). Указанные клетки в зависимости от выполняемых функций, расположения в растительном организме, породы древесины и др. факторов могут иметь специфическое строение и форму. Клетки одного типа обычно образуют ткани растения. На поперечном срезе древесины макроскопически различимы: в центре темное пятнышко – сердцевина, далее у многих пород в виде круга окрашенная часть, называемая ядром, и затем следует наружная более светлая часть – заболонь. У некоторых пород ядро характеризуется не окраской, а меньшей влажностью, что проявляется в оттенках светлого тона. При более внимательном рассмотрении на свежем срезе или после шлифовки поверхности видны слои (годовые приросты), состоящие из светлой (ранняя древесина) и более темной (поздняя древесина) зон. Особенно четко такое чередование прослеживается у хвойных пород. Несмотря на кажущуюся общность макроструктуры, древесина хвойных и лиственных пород существенно различается по строению основной массы клеток. Продольная ось прозенхимных клеток обычно совпадает с аналогичной осью ствола дерева или образует с ней некоторый угол.

Хвойные породы. Вторичная ксилема хвойных состоит, главным образом, из прозенхимных клеток (волокон), называемых трахеидами. Как отмечалось, их длина намного больше ширины, и на поперечном срезе их внешние очертания приближаются к кругу или прямоугольнику. Эти клеточные образования состоят из многослойной оболочки (стенки клетки), в которой имеются специальные отверстия (окаймленные и простые поры). Толщина оболочки зависит от возраста, зоны годового прироста, местоположения в стволе, скорости роста, породы древесины и др. Трахеиды хвойных образуют правильные ряды в радиальном направлении и выполняют механическую и водопроводящую функции восходящего потока. По мере роста дерева эта роль остается за рядами трахеид, примыкающих к камбию, тогда как остальные теряют эту способность. Водоток в вертикальном направлении осуществляется за счет вклинивания концов трахеид верхнерасположенных рядов между концами нижерасположенных. В этих местах особо много окаймленных пор, через которые проходят водные растворы. Обычно основное количество пор находится на радиальных стенках трахеид, контактирующих друг с другом, и это позволяет перемещаться воде в горизонтальном направлении. На поперечном срезе различимы окрашенные нитевидные образования, идущие в радиальном направлении, часть из них от центра. Это сердцевинные лучи, состоящие из паренхимных клеток, расположенных в один или несколько рядов. По вертикали их рядов больше чем в горизонтальном направлении, что на тангентальном срезе придает им вид сильно вытянутой линзы. В местах контакта трахеид с клетками сердцевинных лучей возникает специфическая система пор, характерная для каждой породы [135, 136]. На поперечном срезе, особенно сосны, заметны блестящие капельки – это смолистые вещества вертикальных смоляных ходов – узких «трубочек», «стенки» которых образованы так называемыми эпителиальными (выделительные) паренхимными клетками. Это живые специализированные клетки, в которых образуется и из которых поступает смола в свободное пространство (смоляной ход).

Наряду с вертикальными смоляными ходами имеются и горизонтальные. Все они образуют единую сообщающуюся систему. Основная масса смолистых веществ расположена в смоляных ходах, часть – в эпителиальных клетках. В паренхимных клетках сердцевинных лучей находятся жиры – глицериновые эфиры жирных кислот. Это значит, что в природном состоянии смолистые вещества и жиры территориально разделены. Наряду с указанными в ядровой части содержится еще ряд веществ различной природы. Важно, что у хвойных основная часть древесины (90–95%) представлена трахеидами, намного меньше (4–6%) содержится паренхимных клеток, и еще меньше (0,2–0,7%) эпителиальных клеток смоляных ходов [134].

Лиственные породы. Существенно отличное строение имеют лиственные породы, где произошла специализация клеток, отдельные виды которых предназначены для более определенных функций. Особо заслуживает внимания разделение водопроводящей и механической роли. Для выполнения первой функции служат так называемые сосуды, состоящие из коротких, но относительно широких клеток (члеников сосудов), плотно примыкающих друг к другу торцевыми стенками, где имеются отверстия (перфорация) разной величины и формы, по которой можно идентифицировать многие породы. Агрегированные членики-сосуды могут достигать большой длины (до 1 м). На боковых стенках члеников-сосудов также имеются поры. Роль механической ткани выполняют так называемые волокна либриформа и волокнистые трахеиды. Эти клетки имеют утолщенные оболочки с малым количеством пор, канал у них узкий. У лиственных наряду с сердцевинными лучами живые клетки представлены вертикальной паренхимой. Повышенное количество этого типа клеток объясняется необходимостью большего накопления запасяющих веществ вследствие опадения листьев, тогда как у хвойных часть резервных соединений находится в хвое. У лиственных пород отсутствуют смоляные ходы; клетки у них не образуют упорядоченных рядов, сосуды могут располагаться беспорядочно по всему годовому приросту (рассеяннососудистые), но у некоторых пород они преобладают в ранней зоне годового слоя (кольцесосудистые). В целом следует отметить, что у лиственных пород волокон, представляющих основной интерес для производства бумаги, существенно меньше, да и сами они короче, нежели у хвойных, но плотность древесины в большинстве случаев выше, хотя имеются виды с очень низким ее значением.

В связи с интенсификацией лесного хозяйства, основной целью которого является ускоренное выращивание древесины, выявилась тенденция ухудшения качества получаемой древесины, особенно у хвойных пород – снижение плотности и некоторое уменьшение длины трахеид [71, 76, 89, 137–141]. Поэтому необходимо упомянуть, что в основных промышленно развитых странах древесина для химико-механической переработки уже много лет принимается не по объему, а по весу (массе) [142–146], так как производительность оборудования и выпуск готовой продукции оценивают в тоннах.

Особо следует отметить, что основной характеристикой древесины у лесоводов является ее плотность – интегрирующий показатель параметров волокон, составляющих вторичную ксилему [71, 89, 147–148]. Таким образом, плотность древесины является ключевым показателем как для лесоводов, так и для ее потребителей.

В связи с этим возникает необходимость более тщательного рассмотрения макроструктуры древесины. Ранее упоминалась сердцевина, представ-

ляющая собой начало образования вторичной ксилемы. Первые годовые слои у хвойных характеризуются короткими, тонкостенными трахеидами с пониженным содержанием целлюлозы и соответственно массы [149, 150]. Такие годовые приросты длятся в течение 10–15 лет и называются ювенильной (молодой) древесиной [149–152]. В этих годовых слоях зона поздней древесины выражена слабо. После этого этапа жизни дерева начинают формироваться типичные трахеиды ранней и поздней зоны годичного кольца, причем последние обычно длиннее первых. В зависимости от возраста, породы, условий произрастания доля ювенильной древесины может составлять значительный процент – от 47% у 18-летних деревьев до 7% у 57-летних [149]. Вследствие пониженной длины трахеид и толщины их оболочек, меньшего содержания целлюлозы и т. п. выход волокнистой массы и ее прочностные показатели в значительной части уступают соответствующим свойствам из спелой древесины [89, 152–154]. В лесах естественного происхождения таежной зоны содержание ювенильной древесины у деревьев в возрасте технической спелости невелико. При плантационном лесовыращивании с коротким оборотом рубки, как уже отмечалось, доля ее может достигать 100%, что существенно сказывается при ее переработке. Нужно отметить, что у лиственных пород ювенильная древесина в меньшей степени обладает указанными выше недостатками и это сближает ее со спелой. Как известно, у многих пород уже в раннем возрасте образуется ядро в результате отложения целого ряда веществ в центральной части ствола. К таким породам относятся лиственница и эвкалипт. У первой в ядре накапливается арабогалактан и красящие вещества, что ведет к получению целлюлозы низкой белизны и повышенному расходу химикатов. У эвкалиптов также в молодом возрасте в ядре концентрируются фенольные компоненты, негативно влияющие на процессы получения целлюлозы. У ювенильной древесины при коротком обороте рубки эти вещества отсутствуют, что рассматривается как положительный эффект [153]. Однако для сосен отсутствие ядровых веществ, среди которых преобладают смолистые, считается недостатком, так как снижается выход талловых продуктов. При переходе ювенильной древесины в ядро в ней накапливаются различные вещества, в частности у сосны здесь концентрируются смолистые, дубильные, красящие и др. соединения. Вследствие этого плотность ядровой части возрастает. У одних пород ядро возникает очень рано, у других позднее. Так, у лиственницы в возрасте 27 лет ядро составляло 27,5% площади, тогда как при достижении 198 лет оно возросло до 87,1% [155]. Однако у плантационной лиственницы различных видов в примерно том же молодом возрасте (~ 27 лет) содержание ядровой древесины достигало 50,7–64,4% [156]. При изучении лиственницы из Иркутской обл. было показано, что при среднем возрасте деревьев 37 лет ядро составляло 53,8%, а

свыше 200 лет – 87,7%, хотя у некоторых деревьев доля его доходила до 95,5% [176]. В Финляндии у 50-летних лиственниц в зависимости от вида содержание ядра колебалось от 48 до 62%, тогда как у 26-летних оно составляло 22%, а у 90-летних – в среднем 69% [177]. У лиственницы словацкой в возрасте свыше 80 лет независимо от экотипа ядровая часть составляла в основном 76–85% [157]. В Восточной Сибири содержание ядра у лиственницы в зависимости от лесосырьевой базы в спелых и перестойных насаждениях колеблется от 81,4% (табл. 2.13) [158] до 70,3% [159]. У сосны образование ядра происходит в более позднем возрасте – обычно после 30 лет [160]. На основании изучения большого числа образцов высказано мнение, что при одинаковых прочих условиях при переходе из южных районов в северные и с запада на восток, что рассматривается как ухудшение условий произрастания, содержание ядровой части у сосны возрастает, достигая 53,3% в VII классе возраста (Пермская обл.) [161]. Это в известной степени подтверждается тем, что у сосны, примерно в равном возрасте (155–174 лет) произрастающей в Зап. и Восточной Сибири, доля ядра соответственно увеличилась с 38,6 до 58,1% [162]. Плотность, как отмечалось, является определяющей характеристикой древесины в ЦБП, так как на ее основе рассчитываются объемы леса, необходимые предприятиям РФ для выпуска определенного количества продукции в тоннах. Ее значения зависят от сорта балансовой древесины. Древесина 1–3 сорта – это сырье высокого качества. Древесина IV сорта имеет пониженную плотность, особенно у сосны и березы [163]. При анализе балансов, поступающих на Красноярский ЦБК, было показано, что условная плотность (УсПл) ели в среднем равна 351 кг/м³, а пихты 315 кг/м³ [164]. Близкие значения ее для ели и пихты были получены при определении УсПл древесины различных областей Урала, Поволжья и др. регионов [165].

**Таблица 2.13. Характеристика древесины хвойных пород
Усть-Илимской лесосырьевой базы [158]**

Показатели	Сосна	Лиственница	Ель	Пихта	Кедр
Содержание коры, %	7,7±2,8	13,0±2,7	7,5±1,7	9,3±1,0	9,5±1,7
Плотность, кг/м ³	433±35	577±50	445±28	383±21	412±14
Содержание ядровой дрв., %	65,8±9,8	81,4±8,2	–	–	71,4±4,3
Ширина годичн. кольца, мм	1,1±0,5	0,9±0,2	1,2±0,4	2,1±0,2	17,7±0,3
Содержание поздней дрв., %	22±6	30±9	23±5	19±4	18±4
Длина волокна, мм	3,0±0,5	3,3±0,5	3,0±0,7	2,8±0,5	2,8±0,5
Ширина волокна, мкм	37±4	39±6	32±5	32±5	36±6
Поздняя древесина:					
длина волокна, мм	3,0	3,2	2,8	2,7	2,8
ширина волокна, мкм	28	31	25	27	30
Ранняя древесина:					
длина волокна, мм	2,9	3,0	2,8	2,6	2,7
ширина волокна, мкм	32	36	27	29	30

При анализе имеющихся данных [159, 162, 163, 165] обращают на себя внимание пониженные значения плотности древесины сосны, особенно в Сибири. Между УсПл сосны и ели очень небольшая разница при отмеченной тенденции. Обычно в самых разных регионах плотность древесины сосны выше, нежели у ели, и величина ее достигает 400 и более кг/м³ [166–169]. Так, например, в Германии в среднем плотность сосны составляет 490 кг/м³ против 430 кг/м³ у ели [204]. Для Финляндии указанный показатель равен соответственно 410 и 400 кг/м³ [205]. В Швеции в среднем плотность древесины сосны составляет 428 кг/м³, ели – 405 кг/м³ [168]. В Средней Сибири наблюдается та же закономерность (табл. 2.14), где приведена плотность и макроструктура основных лесообразующих пород региона [169]. Авторы отмечают, что для каждой породы значения плотности древесины близки независимо от типа леса. Следует отметить, что данные табл. 2.14 согласуются с величинами табл. 2.13, кроме плотности (абс. сух. сост.) для сосны и ели – в лесосырьевой базе Усть-Илимского ЛПК плотность первой даже несколько ниже второй. Подобные результаты были получены другими авторами для этого же лесосырьевого региона [170] – плотность сосны 413 кг/м³, ели 443 кг/м³.

Таблица 2.14. Характеристика образцов древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири [169]

Порода	Влаж- ность абс. %		Плотность, кг/м³		Число годовых слоев в 1 см радиуса	Кол-во позд. древ., %	Длина тра- хеид, мм	Толщина клеточ. стенки, мкм		
			в свежесруб. состоянии					в абс. сух. сост.	позд- ней	ран- ней
	забо- лонь	ядро	забо- лонь	ядро						
Лист- вен- ница	102	45	977	734	597	—	—	4,03	5,15	1,64
	100	47	951	698	564	—	—	3,32	5,54	1,57
	109	46	953	696	541	6,3	35,2	3,15	6,12	2,04
Сосна	139	35	920	566	434	6,1	32,6	8,60	4,76	2,18
	135	37	958	531	449	6,6	31,9	2,50	4,37	1,47
	143	34	922	540	418	4,7	21,6	2,70	3,77	1,56
Ель	144	38	948	529	405	7,1	19,4	4,67	5,42	1,87
Пихта	150	60	969	602	400	9,9	27,4	3,04	3,39	1,70
	156	61	962	593	382	7,0	16,8	4,10	3,77	1,69
Береза	79	—	888	—	555	—	—	—	—	—
	81	—	892	—	570	—	2,21	1,15	1,95	1,95
Осина	74	—	734	—	407	—	—	2,55	3,68	1,65

Положение о повышенной влажности заболони по сравнению с ядром наглядно демонстрируют цифры для всех хвойных пород (в табл. 2.14 приведена абсолютная влажность). У хвойных наибольшей плотностью древесины обладает лиственница, наименьшей пихта (табл. 2.13, 2.14). Одновременно лиственница по площади и запасу преобладает над всеми другими породами [31], но сосредоточена она главным образом в Восточной Сибири.

ри. Она отличается быстрым ростом, особенно в молодом возрасте, что важно при плантационном выращивании. Несмотря на высокую производительность древостоев, что связано с ее быстрым ростом, адаптивность, устойчивость против лесных пожаров и пр. [171] лиственница не нашла пока широкого использования в ЦБП, что отчасти объясняется особенностями морфологии ее трахеид и химического состава. Сосна является второй породой после лиственницы по занимаемой площади и запасу [31] и перво-степенной по значению для ЦБП в РФ. В древостоях технически спелой сосны ядро содержит повышенное количество смолистых веществ, из которых после сульфатной варки получают талловую канифоль, скипидар и др. продукты. Ранее отмечалась разница между ювенильной и зрелой древесиной. Из характеристики этих зон для 50-летней сосны (*Pinus radiata*) следует, что плотность ниже, длина трахеид и толщина их стенок меньше у ювенильной нежели у зрелой [154]. Для дугласовой пихты и двух видов сосен приводятся следующие значения плотности ювенильной и зрелой древесины: 411 и 473 кг/м³; 373 и 420 кг/м³; 369 и 398 кг/м³ [150].

При сравнении 90- и 18-летних сосен были показаны различия в основных показателях: плотности, длине трахеид, толщине стенок, содержании смолистых веществ [172]. Средняя плотность древесины старшего возраста существенно превышала ее значение у молодых деревьев, в то время как у тех и других было примерно равное количество поздней древесины. Более того, показано, что плотность ядра ниже чем заболони, хотя в нем содержалось в 3 раза больше смолистых веществ [172].

Определение основных параметров тонкомерной и зрелой древесины сосны, березы и осины в Карелии выявило те же тенденции: у первой меньше плотность, длина трахеид и толщина их клеточной стенки нежели у второй [173, 174].

Аналогичные результаты были получены также др. авторами, например [175], при сравнении древесины тонкомерных и нормальных деревьев сосны. Обращаясь к данным о плотности древесины самых восточных регионов РФ, можно отметить, что условная плотность ели (0,377 кг/м³) и пихты (334 кг/м³) о. Сахалин [178] примерно такая, что и в других регионах страны [163, 165]. Интересно, что величина плотности ели и пихты в абс. сух. сост., 0,451 г/см³ и 0,380 г/см³ [179], поставляемой на Комсомольский ЦКК, почти полностью совпадает с соответствующими значениями для этих пород из лесосырьевой базы Усть-Илимского ЛПК (табл. 2.13), хотя в последнем случае анализировали спелую и перестойную древесину, а в первом – средний возраст деревьев ели был 75 лет, а пихты 57 лет.

Плотность древесины, поставляемой предприятиям ЦБП, ниже чем это следует из определения ее у образцов, взятых у модельных деревьев. Особого внимания в этом отношении заслуживают данные, полученные при анали-

зе древесного сырья, поставлявшегося Сегежскому ЦБК. Условная плотность была определена у 4000 образцов балансовой древесины и технологической щепы. При этом средний диаметр сосны 2-го и 3-го сортов составлял 13,9 см, березы – 12,9 см, доля которых в составе сырья 24,8%, а балансов 4-го сорта – 36,8%, привозной технологической щепы – 38,4%. Некоторая часть балансов имела диаметр 4–6 см. В итоге была получена средняя величина условной плотности (кг/м^3): сосна 2-го и 3-го сортов – 370, сосна 4-го сорта 354, береза 4-го сорта – 490, осина 4-го сорта – 329 [180]. Эти данные практически полностью совпадают со значениями условной плотности сосны в самых разных регионах РФ [163, 165]. По-видимому, можно признать, что ЦБП получало древесное сырье, в том числе 2-го и 3-го сортов пониженной плотности, что негативно сказывается на производительности в первую очередь варочных установок и соответственно всего оборудования. Плотность древесины определяется многими факторами: возрастом, скоростью роста, породой, генетическими особенностями и др. Ранее неоднократно отмечалось, что в начальный период образуются тонкостенные трахеиды ранней и поздней зоны, затем формируются типичные волокна, когда толщина стенок поздних трахеид превышает соответствующую величину ранних (см. табл. 2.14), и в целом толщина стенок клеток возрастает по сравнению с начальным возрастом. Одновременно увеличивается длина трахеид. Такая тенденция сохраняется до достижения возраста технической спелости, затем длина и толщина стенок трахеид может несколько снижаться. Самые длинные волокна расположены в заболонной части до кроны; в верхней зоне трахеиды имеют меньшую длину [154]. Обычно плотность древесины связывают с шириной годичного слоя, т. е. скоростью роста и содержанием поздней древесины. Так, например, при изучении древесины европейской и японской лиственницы авторы пришли к выводу, что плотность ее в основном определяется содержанием поздней древесины и что узкие годовые приросты имеют более высокую плотность [181]. Однако эта связь не всегда проявляется. Например, у сосны обыкновенной при содержании поздней древесины 23,6% плотность равнялась $0,45 \text{ г/см}^3$, тогда как при 18,6% этой зоны она составляла $0,53 \text{ г/см}^3$ [182]. Большое влияние на скорость роста и соответственно плотность оказывают условия произрастания. Так, у древостоев сосны обыкновенной на песчаных почвах ширина годичного прироста составляла 1,3–1,6 мм, содержание в ней поздней древесины 28–37% и плотность равнялась $450\text{--}535 \text{ кг/м}^3$. При росте на супесях и богатых суглинистых почвах эти показатели имели следующие значения: 1,8 мм, 25%, $450\text{--}535 \text{ кг/м}^3$ и 3,0–3,5 мм, 25%, $418\text{--}450 \text{ кг/м}^3$, на черноземах средняя плотность древесины была самой низкой – 415 кг/м^3 [183]. Аналогичные данные были получены при изучении влияния интенсивности роста на плотность сосны в связи с ее скоростью в условиях Болгарии [184].

Большая разница в плотности древесины ели в зависимости от скорости роста была установлена в древостоях Ленинградской обл. – при годовом приросте в 1,3 мм условная плотность составляла 380 кг/м^3 , а при его величине 0,4 мм она достигла 452 кг/м^3 (средний возраст деревьев обоих видов 72 года) [185]. Тем не менее с улучшением природно-климатических условий, когда возрастает и скорость роста, плотность древесины увеличивается. Так, например, в Сев. Швеции плотность сосны и ели ниже соответственно на 20 кг/м^3 и 15 кг/м^3 , чем в южной ее части [168]. На юге Финляндии средняя плотность древесины сосны 420 кг/м^3 , ели 390 кг/м^3 , тогда как на севере у сосны она на 5–10% ниже, а для ели процент падения несколько меньше [177]. Указанная тенденция отмечалась значительно раньше [186]. Сосны субтропической и тропической зон отличаются повышенной плотностью древесины. Например, виды карибской сосны в возрасте 8–10 лет имели плотность от 433 кг/м^3 до 472 кг/м^3 , длина трахеид находилась в пределах 2,61–3,29 мм, а толщина их стенок составляла 4,94–7,42 мкм [44]. Плотность древесины приморской сосны достигает 620 кг/м^3 [187]. Такую же величину плотности имела эта сосна из совершенно другого региона (см. табл. 2.11). Обращаясь к сосне карибской, можно отметить, что она изучалась с целью определения ее пригодности в качестве быстрорастущей породы для плантационного лесоразведения: в возрасте 8–10 лет она имела диаметр на уровне 1,3 м 18,5–22,1 см, а плотность древесины в пределах $433\text{--}472 \text{ кг/м}^3$. Кроме того, длина трахеид и толщина их стенок составляли соответственно 2,61–3,20 мм и 4,94–7,42 мкм.

В практике использования древесины особый интерес, на наш взгляд, представляет изменение плотности в стволе в горизонтальном направлении и особенно по высоте ствола. Обычно плотность повышается от центра к периферии. Это связано с переходом ювенильной древесины в стабильно формируемую, что, в первую очередь, выражается в увеличении длины волокон и толщины их стенок. В перестойных лесах в связи со снижением фотосинтетической активности имеет место и некоторое снижение параметров волокон. На основании многочисленных данных был сделан вывод о том, что у сосны, лиственницы и березы плотность древесины от комля к вершине монотонно убывает, а у ели и осины ее минимум приходится примерно на середину ствола [147]. Некоторые авторы отмечают для сосны вначале быстрое снижение плотности, а затем замедление этого процесса, а для ели и березы постепенное, медленное снижение [168]. В отдельных работах, например [182], считают, что древесина сосны по мере перехода к вершине имеет пониженную плотность и прочность. Для ели было показано постепенное снижение от максимальной плотности в комле до относительной высоты дерева 30–40%, где она достигает минимума, с последующим ее возрастанием [188]. Для сосны и ли-

ственницы Вост. Сибири независимо от возраста (в пределах 50–250 лет) снижение плотности древесины от комля к вершине составляет около 20% [189]. В обобщенном виде выявлены закономерности изменения плотности по высоте ствола для основных лесообразующих пород Скандинавии и РФ (рис. 2.1) [177], из которых следует, что наибольшее снижение плотности проявляется у древесины сосны, наименьшее – у белой березы, а для серой ольхи после некоторого ее падения имеет место постепенное возрастание плотности по направлению к вершине. Очевидно, пониженное значение плотности балансовой древесины, поставляемой предприятиям ЦБП, связано с преобладанием в составе сырья сосны, нижняя часть стволов которой направляется на лесопиление и деревообработку, а остальная, имеющая пониженную плотность, на химическую переработку. Об этом красноречиво свидетельствовали результаты анализов древесного сырья, поступавшего на Сегежский ЦБК [180]. Указанные особенности древесины для ЦБП отмечались и ранее [147].

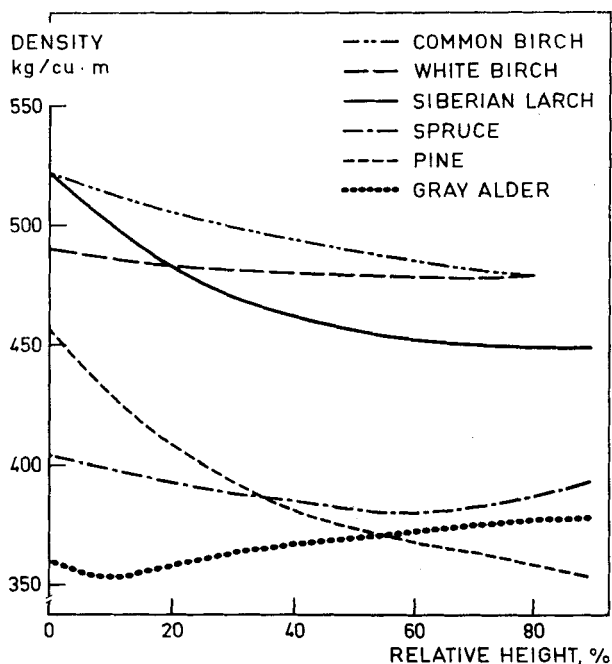


Рис. 2.1. Зависимость плотности от относительной высоты ствола common birch – обычная береза, white birch – белая береза, siberian larch – сибирская лиственница, spruce – ель, pine – сосна, gray alder – серая ольха

Обращаясь к лиственным породам, следует еще раз отметить более равномерную плотность по всему стволу (см. рис. 2.1), а для некоторых пород даже возрастание ее в вершинной части. Кроме того, многие лиственные породы отличаются повышенной плотностью древесины и быстрым ростом, в том числе в молодом возрасте, так что плантации с коротким оборотом рубки планируются именно с использованием этих пород, что уже отмечалось ранее. Однако древесина лиственных пород при использовании ее в производстве бумаги имеет ряд недостатков: пониженная длина прозенхимных клеток и меньшее их содержание по сравнению с хвойными. Повышенное количество клеток малого размера приводит к существенным потерям при подготовке и переработке волокнистых материалов, ведет к затруднениям при очистке сточных вод и т. д. Как видно, важное значение имеет соотношение между различными клетками, так как только определенные их типы имеют значение для промышленности.

Среди лиственных определенный интерес представляет осина, которая относится к быстрорастущим породам, нетребовательна к почве, легко возобновляется, легко поддается механической обработке, широко используется в спичечном производстве [190, 191], находит применение в качестве основного сырья при выработке химико-термомеханической массы [192, 193] и ряда других волокнистых материалов. Как известно, в результате сплошных рубок во многих местах произошла смена пород: вместо хвойных стали преобладать береза и осина. Например, в Карелии степень участия осины в лесфонде республики возросла с 1978 по 1997 гг. с 0,85 до 3,01% [194]. Причем в основном осина сосредоточена в южной части Карелии. Осина интересна еще тем, что в природе встречается так называемая триплоидная (исполинская) форма осины [190, 191, 195]. Сравнительные данные по соотношению основных типов клеток обычной и триплоидной осины и размеров их клеток показывают, что обычная осина характеризуется повышенным содержанием сосудов и соответственно большим количеством мелких клеток. Длина волокон обычной осины меньше, чем у исполинской [190, 191], которая наряду с большими размерами ствола характеризуется практически почти полным отсутствием фаутности и относится к I классу товарности. Ее текущий прирост составляет $10,88 \text{ м}^3/\text{га}$ [191]. Очевидно, это все позволяет рассматривать осину в условиях Северо-Запада РФ как весьма перспективную породу в селекционно-генетическом отношении.

Данные, характеризующие основные лиственные породы Европы по соотношению между типами клеток и их размерами, показывают, что в большинстве случаев содержание прозенхимных клеток – волокон (либриформ и трахеид) не превышает 60% по объему (табл. 2.15). Более того, у таких пород как бук и дуб значительный процент занимают паренхимные клетки (до 30%), для них также характерен меньший размер волокон

по сравнению с другими породами. Древесина березы в отличие от других лиственных имеет несколько больший процент механической ткани и длину составляющих ее клеток. Кроме того, плотность ее существенно выше по сравнению с сосной и елью. Аналогичные особенности древесины березы сохраняются при рассмотрении данных, характеризующих лиственные породы РФ (табл. 2.16). Волокна березы имеют большую длину и толщину стенки, нежели аналогичные клетки других лиственных. О большей длине волокон березовой древесины по сравнению с другими лиственными породами говорят специальные исследования балансов, предназначенных для ЦБП, проведенные в Словакии [206]. Из приведенных данных (табл. 2.15) также следует, что количество разных типов клеток и их размеры у молодой древесины соответствуют показателям деревьев более старшего возраста. Вместе с тем можно отметить, что дальневосточные лиственные породы имеют несколько более длинные волокна по сравнению с соответствующими европейскими (см. табл. 2.16), особенно это касается березы и осины. Подобные соотношения имеют место при сравнении длины американских [13] и европейских лиственных пород (табл. 2.15). Среди американских лиственных древесины березы отличается повышенной длиной клеток либриформа и трахеид [13].

Представляют интерес основные характеристики волокон субтропических видов лиственных пород, среди которых имеются быстрорастущие, создавать плантации которых, очевидно, имеет смысл и в южных районах РФ. Некоторые сведения о запасе и среднем приросте их приведены в табл. 2.11 [105]. Согласно опубликованным данным такие быстрорастущие породы как тюльпанное дерево, тополь бальзамический и пирамидальный, платан имеют волокна либриформа и трахеиды, длина которых в среднем колеблется от 1,23 мм до 1,49 мм [105], т. е. она превышает соответствующие величины этих клеток у основных пород Скандинавии и Северо-Запада РФ – березы и осины.

В связи с развитием ЦБП в странах субтропической и тропической зоны, где большое значение имеют лиственные, и тенденцией создания лесных плантаций, несмотря на недостатки такой древесины [208], следует кратко остановиться на некоторых лиственных породах с точки зрения их пригодности в производстве волокнистых материалов. Еще в 50-е гг. XX в. были охарактеризованы отдельные тропические породы Западной Африки и показана принципиальная пригодность их для производства целлюлозы [209]. Почти все они имеют плотность древесины, превосходящую этот показатель у типичных пород Европы, но по длине волокон в большинстве случаев разница отсутствует. Некоторые породы были использованы для получения сульфатной целлюлозы, механические свойства которой превосходили аналогичную целлюлозу из бука и были на

Таблица 2.15. Некоторые данные о соотношении типов клеток и их размеров основных лиственных пород Европы

Порода	Плотность, кг/м ³	Соотношение между основными типами клеток, %					Размеры клеток						Ссылка
							волокон			членики сосудов			
		волокон	сосуды	сердцев. лучи	паренхима		длина, мм	ширина, мкм	толщина стенки, мкм	длина, мм	ширина, мкм		
Бук	740	37,4	31,0	27,0	4,6		0,62	—	—	—	—	—	[196]
Дуб	760	58,1	7,7	29,3	4,9		0,71	—	—	—	—	—	[196]
Осина	510	60,9	26,4	12,7	—			—	—	—	—	—	[196]
Белая береза	570	64,8	24,7	10,5	—		1,05	—	—	—	—	—	[196]
Граб	670	39-45	—	—	—		1,07-1,41	15-22	—	—	0,75-0,78	7,1-7,2	[197]
Красный бук	542-564	47	31	17	5		—	—	—	—	0,4-0,6	—	[198]
Бук	—	35,7-43,6	27,3-33,4	28,6-30,3	вкл. в серд. лучи		0,71	—	—	3,08-3,96	0,33-0,34	24,6-42,7	[199]
Тополь	—	61,8	26,9	11,3	—		—	—	—	—	—	—	[200]
Тополь желтый	356-454	40,5-51,5	38,2-47,1	10,3-12,4	—		1,59-1,89	—	—	—	—	—	[201]
Тополь	400-450	60-65	25	10-15	незнач.		0,5-1,6	20-40	незнач.	—	—	—	[202]
Айлант	690	60-70	—	—	—		0,82	15	2,02	—	—	—	[207]
Гмелина арборса	550	75,6	13,3	11,1	мало		0,76	27,2	3,0	—	—	—	[254]
Осина	342	69,4	21,8		8,8		0,68	23	4,0	0,52	84	[203]*	
Серая ольха	353	76,5	16,9		6,6		0,98	23	4,1	0,52	61	[203]*	
Ива	385	68,5	25,1		6,4		0,81	24	3,3	0,41	102	[203]*	
Белая береза	450	70,4	22,8		6,8		1,10	24	4,9	0,62	99	[203]*	
Гибрид осины (9 лет)	322	73,3	21,7		5,0		0,90	25	3,8	0,49	83	[203]*	

Примечание. «—» — данные отсутствуют; * деревья в возрасте 20-25 лет.

уровне показателей целлюлозы из сосны. Из данных химического состава следовало высокое содержание лигнина, превосходящее его значение у хвойных умеренной зоны, пониженное количество целлюлозы у большинства пород и значительная величина экстрактивных веществ [209]. Из того же региона (Зап. Африка, государство Гана) были изучены наиболее распространенные листовые тропические породы, которые по праву относятся к быстрорастущим, так как у них годовой прирост превышает 1 см [210]. Несмотря на молодой возраст для них характерно образование ядра, которое составляет 12,5–29%. Древесина этих пород в отличие от упомянутых выше имеет пониженную плотность, что можно объяснить довольно большим диаметром волокон при умеренных значениях толщины стенок. Древесины этих пород содержит 50–70% волокон либриформа, 10–25% сосудов и до 20% паренхимных клеток.

Таблица 2.16. Размерная характеристика основных типов клеток некоторых листовых пород РФ

Порода	Плотность, кг/м³	Волокна			Сосуды			Паренхима			Ссылка
		длина, мм	ширина, мкм	толщина стенок, мкм	длина, мм	ширина, мкм	толщина стенок, мкм	длина, мм	ширина, мкм	толщина стенок, мкм	
Береза желтая	514	1,47	0,029	6,2	1,01	—	3,2	—	—	—	[204]
Береза белая	513	1,39	0,028	5,2	1,00	—	3,1	—	—	—	[204]
Осина	388	1,33	0,027	4,2	0,81	—	1,6	0,16	—	0,46	[204]
Ясень	555	1,13	0,021	5,3	0,31	—	2,2	0,13	—	0,99	[204]
Дуб	597	1,11	0,020	6,1	0,38	—	2,3	0,06	—	1,24	[204]
Ильм	433	0,94	0,018	4,4	0,22	—	2,3	0,12	—	1,14	[204]
Клен	565	0,67	0,020	4,6	0,28	—	3,0	0,07	—	1,24	[204]
Ель	—	2,45	0,036	1,12	—	—	—	0,11	18	—	[205]
Береза	600	1,18	0,025	1,5	0,77	0,117	2,9	0,10	18	—	[205]
Осина	480	0,80	0,022	1,23	0,50	0,094	3,8	0,09	19	—	[205]
Тополь	—	0,71	0,026	1,43	0,35	0,095	2,9	0,11	17	—	[205]

В других работах изучались тропические породы вида Mangrove (Новая Гвинея) [211] и некоторые породы, произрастающие в Индии [212, 213]. В частности было взято пять различных видов Mangrove, отличавшихся существенно длиной волокна (средняя длина колебалась от 0,87 мм до 1,50 и 161 мм). Однако на свойства бумаги влияет также толщина стенок клеток. Наилучшие показатели имели отливки из волокон сульфатной целлюлозы, площадь стенок которых составляла 39–46% поперечного сечения. Две листовые породы Индии, которые относятся к быстрорастущим, ни по длине и диаметру волокон, ни по химическому составу не отличались существенно от европей-

ских [212, 213]. Авторы отмечали, что получить бумажный лист с приемлемыми механическими показателями из сульфатной целлюлозы этих пород не удалось. Только после ввода в композицию длинноволокнистой целлюлозы была изготовлена бумага, отвечающая определенным требованиям. Аналогичные выводы были сделаны при изучении свойств бумаги из волокон эвкалипта [220]. Полученные результаты указывают, что размерные характеристики волокон определяют возможность получения качественного бумажного листа и коротковолокнистую массу следует рассматривать как добавку к длиноволокнистым фракциям [212, 213]. Для лиственных пород тропической зоны характерны значительные различия в плотности, у некоторых из них ее величина может превышать 1 г/см^3 , а длина волокна у многих из них больше 1 мм [127].

Таким образом, можно признать, что структурные характеристики волокон позволяют рассматривать эти породы как приемлемое сырье для производства бумажно-картонной продукции, что было показано экспериментально. В целом представленные лиственные тропические породы по своим размерно-морфологическим параметрам не уступают, а превосходят такие породы умеренных широт, как тополь, береза и осина. Несколько особо следует сказать о такой породе, как *Gmelina arborea*, которая выбрана и рекомендована в качестве быстрорастущей породы для плантационного лесоразведения. В двух независимых работах [44, 214] приведены такие данные: в возрасте 8 лет деревья на высоте 1,3 и 1,35 м имели диаметр 36,5 см [44] и 24,0 см [214] при плотности 535 и 550 кг/м^3 . В таком молодом возрасте высота деревьев достигает 20 м, а древесина содержит волокна либриформа и трахеид, т. е. клеток, обуславливающих возможность образования бумажного полотна и его свойства, 75,6%. Такого содержания волокон не имеет ни одна лиственная порода умеренной зоны, хотя в оценке их средней длины имеются существенные различия – в одном случае она равна 1,18 мм [44], в другом – 0,76 мм (табл. 2.15). Ранее было отмечено, что при примерно такой же длине волокна у двух быстрорастущих пород из Индии не удалось получить бумажный лист с приемлемыми механическими показателями [212, 213]. По-видимому, это можно объяснить высоким содержанием в исходной древесине и соответственно в получаемой целлюлозе коротких члеников сосудов и паренхимных клеток, количество которых не было указано. В *Gmelina arborea* сосудов содержалось 13,3%, сердцевинных лучей 11,1%, клеток продольной паренхимы вообще мало [214], что выгодно отличает эту породу от других лиственных.

2.7. Групповой химический состав основных лесообразующих хвойных и лиственных пород

Химический состав древесной ткани в конечном итоге влияет на выход и свойства получаемых волокнистых материалов. Наиболее устойчивым компонентом древесины является целлюлоза, она в основном определяет выход целевых продуктов и экономику их производства. Поэтому ее содержанию всегда уделялось особое внимание, но нужно учитывать, что при общепринятых методах анализа речь не шла о веществе, понимаемом в химическом смысле, т. е. индивидуальном соединении. В ней всегда в том или ином количестве присутствуют другие вещества (лигнин, пентозаны, различные экстрактивные вещества и зола). Большая работа была проведена по изучению химического состава древесных пород СССР еще в 30-е гг. прошлого века [215]. Характерной особенностью этих исследований было тщательное удаление различного рода экстрактивных веществ (последовательная экстракция) перед определением лигнина, что в дальнейшем проигнорировано в подавляющем большинстве работ. К основным результатам химического анализа следует отнести установление различий между хвойными и лиственными породами: у первых больше лигнина, смолистых веществ, но меньше пентозанов, уроновых кислот и метоксильных групп, чем у вторых [215]. В свое время значительное внимание было уделено определению химического состава лиственных пород, произрастающих в Венгрии, особенно тополю как быстрорастущей породе [216, 217]. Результаты анализа показали, что имеет место большой разброс содержания целлюлозы и пентозанов у древесины тополя. В то же время обращало на себя внимание очень высокое содержание гемицеллюлоз, достигавшее, например, у бука 34,5%, а у граба 38,89% [218, 219].

Для РФ представляет интерес химический состав древесин, произрастающих на Северо-Западе, где сосредоточены основные мощности по химической переработке древесного сырья.

С целью вовлечения в сферу химической переработки древесины от промежуточного пользования изучали химический состав сосны, березы и осины разного возраста [221]. Полученные результаты подтвердили, что в древесине хвойных в молодом возрасте, особенно в ювенильный период, содержится меньше целлюлозы, больше пентозанов и лигнина. В возрасте технической спелости, которая наступает у сосны на Северо-Западе в 100–120 лет, содержание целлюлозы максимально с одновременным увеличением смолистых веществ вследствие образования ядра. У березы и осины также возрастает количество целлюлозы, по другим показателям (пентозаны, лигнин) определенных тенденций не

выявлено. Интерес представляют результаты анализа этих пород в регионе Дальнего Востока РФ (см. табл. 2.17) [204]. В этом случае речь идет о древесине в возрасте технической спелости и перестойной.

Таблица 2.17. Групповой химический состав основных лиственных пород Дальнего Востока, % от абс. сух. дрв. [204]

Порода	Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны	Экстракт. в-ва		Зола
				«смоль»	водоэкстр.	
Клен	45,83	25,03	19,0	0,57	3,75	0,28
Береза белая	47,40	20,11	26,4	1,74	1,92	0,27
Береза желтая	46,0	25,78	24,7	0,97	3,04	0,59
ядро						
заболонь						
ср. проба	46,4	24,21	24,4	0,99	3,05	0,45
Ясень	47,70	25,57	18,4	0,49	3,30	1,78
Ильм	44,64	29,40	16,0	0,76	3,78	1,05
Дуб	48,0	21,93	19,1	0,43	3,43	0,258
Осина	52,0	19,30	18,1	0,33	3,00	0,441

В связи с созданием в Восточной Сибири нескольких ЛПК в последней четверти XX в. большое внимание было уделено изучению химического состава древесных пород соответствующих лесосырьевых баз. Некоторые результаты исследований древесного сырья Усть-Илимского и Братского ЛПК [222], а для сравнения аналогичные показатели для сосны и ели из западных регионов свидетельствуют о том, что древесина всех хвойных пород лесосырьевой базы первого ЛПК уступает соответствующим древесным породам второго ЛПК в основном по содержанию целлюлозы (табл. 2.18). По количеству лигнина величины или совпадают, или очень близки друг с другом для каждой сравниваемой пары хвойных пород. Для экстрактивных веществ характерны значительные колебания. Учитывая эти данные, можно полагать, что механизм образования целлюлозы более чувствителен к воздействию внешних условий, в первую очередь, неблагоприятных факторов. Обращает на себя внимание, что древесина пихты содержит максимальное количество лигнина независимо от места произрастания. При сравнении данных для сосны и ели Братского ЛПК с образцами из европейских регионов можно заключить, что между ними нет существенных различий, а групповой состав древесины березы и осины лесосырьевой базы БрЛПК весьма близок к таковому этих пород Дальнего Востока и Карелии.

Принимая во внимание многообразие условий произрастания, разновозрастность древостоев, разнообразие пород и др. можно признать, что данные группового химического анализа независимо от региона дают определенные результаты, на которые можно ориентироваться для обоснования тех или иных технологических процессов.

Таблица 2.18. Групповой химический состав основных лесообразующих пород Восточной Сибири, % от исх. абс. сух. древ.

Лесосырьевая база	Древесная порода	Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны	В-ва, экстрагируемые		Зола	Ссылка
					спирто-бензолом	горячей водой		
Усть-Илимского ЛПК	Сосна	46,6	27,6	7,8	5,0	3,1	0,29	[158]
	Лиственница	41,9	25,5	7,2	2,5	13,5	0,35	[158]
	Ель	47,9	28,0	7,8	2,6	3,0	0,34	[158]
	Пихта	46,6	30,2	6,9	3,2	3,7	0,69	[158]
	Кедр	45,7	26,9	6,6	5,9	5,7	0,27	[158]
Братский ЛПК	Сосна	49,7	27,5	7,4	7,9	2,6	0,24	[222]
	Лиственница	44,8	25,5	6,9	3,3	15,4	0,24	[222]
	Ель нормальная	53,1	28,0	7,2	2,5	1,7	0,34	[222]
	Ель с крелью	51,1	29,4	7,0	2,6	2,0	0,46	[222]
	Пихта	50,2	30,2	6,7	3,7	3,1	0,60	[222]
	Кедр	50,5	26,0	8,2	8,0	5,0	0,18	[222]
	Береза	48,8	20,2	25,1	3,3	1,6	0,35	[222]
Германия	Осина	51,6	19,9	19,0	4,4	3,2	0,56	[222]
	Сосна	51,2	27,1	11,4	5,98	—	—	[172]
Ленинградская обл.	Ель	48,9	28,0	6,9	—	1,7	0,26	[170]
	Ель	52,1	27,6	9,2	2,3	1,5	0,3	[179]

Вместе с тем, следует подчеркнуть, что в настоящее время такой укрупненный анализ не может удовлетворить современные технологии, когда необходимо утилизировать все компоненты древесного сырья с наибольшей эффективностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. МакГоверн Дж. Н. (США). Применение древесины тополя, березы, бука и дуба для производства целлюлозы и бумаги // Бум. пром-сть. 1962. № 7. С. 8–12.
2. Yearbook of forest products 1967–1978. Food and agriculture organisation of the united nations. Roma. 1980. 428 p.; 1978–1989, 1991. 336 p.; 1992–1996, 1998. 241 p.
3. Schneider W. Die regionale Verteilung der Holzvorräte der Welt und ihre Nutzung mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Faserholzversorgung (Teil II) // Zellstoff und Papier. 1964. N 2. P. 46–51.
4. Чуенков В. С. Лесные богатства России // Россия в окружающем мире, 1999 (Аналит. ежегодник). Отв. ред. Н. Н. Марфенин. М.: Изд-во МНЭПУ. 1999. С. 88–102.
5. Hein J. Sustainable multiple use family forestry // Paperi ja Puu. 1994. Vol. 76. N 1–2. P. 16–18.
6. Heikka T. Industrial wood procurement key factor in Finland // Paperi ja Puu. 1990. Vol. 72. N 2. P. 102–107.
7. Tomppo E. Trends in Finland's Forest resources // Paperi ja Puu. 1994. Vol. 76. N 1–2. P. 10–12, 14.
8. Фрай Р.С. (США). Охрана окружающей среды в США и Северной Европе (тенденции и законодательство) // Лесная пром-сть. 1994. № 1. С. 29–30.

9. Грабовский В. А., Лопатин Б. В., Участкина З. В. Выдающийся инженер-технолог целлюлозно-бумажного производства (к 90-летию со дня рождения проф. С. А. Фотиева) // Тр. ЛТИ ЦБП. М.: «Лесная пром-сть». 1970. Вып. 23. С. 4–13.
10. Дитковский А. С. Большой исторический путь // Бум. пром-сть. 1982. № 7. С. 5.
11. 50 героических лет. Этапы большого пути // Бум. пром-сть. 1967. № 1. С. 9, 26.
12. Мировое производство бумаги, картона и бумажной массы // Бум. пром-сть. 1938. № 8. С. 79.
13. Saxton W. R. Die Herstellung von Feinpapier aus Laubholz-Sulfatzellstoff // Das Papier. 1969. Vol. 23. N 10A. S. 776–783.
14. Kraft F. Die Verwendung von Laubholz in der amerikanischen Zellstoffindustrie // Das Papier. 1955. Bd. 9. H. 21/22. S. 511–518.
15. Clark D. J. Die Verwendung von Cottonwood für Zellstoff // Tappi. 1957. N 1. P. 133A–135A. Цитируется по: Zellstoff und Papier. 1957. H. 11. S. 359.
16. Hoyer D. Die Gewinnung hochwertiger Papierfaserstoffe aus Laubholzern sowie deren Verarbeitung zur Papier und Karton // Zellstoff und Papier. 1964. N 8. S. 223–239.
17. Johanson St. Kurzfaserige, gebleichte Papierzellstoffe aus schwedischer Birke und Pappel // Papeterie. 1955. V. 17. N 2. P. 107–113. Цитируется по Das Papier. 1955. Vol. 9. N 17/18. L. 87.
18. Lassenius T. Koivupuun tulevaisuudesta selluloosaja paperiteollisuuden raaka-aineina // Suomen puutalous. 1963. N 1. P. 19–20. Цитируется по РЖХим. 1964. 7С190.
19. Волков В. О. Использование лиственной древесины расширяется // Бум. пром-сть. 1967. № 2. С. 28–30.
20. Аттиков М. А. Основные условия экономической эффективности переработки мягколиственной древесины // Хим. переработка древесины. 1967. № 24. С. 8–9.
21. Товбин Б. М. Особенности использования лиственной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности (Обзор). ВНИПИЭИлеспром. М., 1976. 36 с.
22. Антонов В. К., Трусова Л. И. Территориальные пропорции развития целлюлозно-бумажной промышленности // Бум. пром-сть. 1976. № 11. С. 27–29.
23. Орехов Б. В. Потребление лиственной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности: опыт, проблемы, перспективы // Бум. пром-сть. 1981. № 6. С. 1–3.
24. Чебурцева Л. Л. Состояние сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности в СССР в XII пятилетке // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага, картон. М., 1990. С. 2–6. ВНИПИЭИлеспром.
25. Михайлов Г. М. Эффективность использования всей биомассы дерева // Проблемы использования лесосырьевых ресурсов (сб. науч. тр.). М., 1982. С. 3–20.
26. Коробов В. В. Основные направления комплексного использования древесины в лесозаготовительной отрасли // Рациональное и комплексное использование лесных ресурсов. Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. М., 1980. С. 25–28.
27. Иванов Б. В. Развитие лесного экспорта в условиях перестройки // Лесная пром-сть. 1990. № 4. С. 7–8.
28. Bjorberg C. G. The paper industry and the environment // Paperi ja Puu. 1990. Vol. 72. N 2. P. 79–98.

29. Дьяченко Л. Р. Состояние и перспективы развития целлюлозно-бумажной промышленности СССР в XIII пятилетке и на период до 2005 года // Сб. докл. Всес. научн.-техн. конф. «Пути повышения эффективности целлюлозно-бумажной пром-сти». М., 1988. С. 7–11.
30. Бум. пром-сть. 1982. № 12. С. 1.
31. Воробьев Г. И., Мухамедишин К. Д., Девяткин Л. М. Лесное хозяйство мира. М.: «Лесн. пром-сть». 1984. 352 с.
32. Джалилов Х. И. Целлюлозно-бумажная промышленность на новом подъеме // Хим. переработка древесины. 1969. № 2. С. 3–6.
33. Шварц А. Е. Грядет ли бумажный бум? // Целлюлоза, бумага, картон. 2003. № 7–8. С. 2–3.
34. 400 attend 4th market pulp meeting / Pulp and Pap. Int. 1985. Vol. 27. N 7. P. 50–52. Цитируется по РЖХим. 1985. 24Ф 154.
35. Карташова Н. В. Целлюлозно-бумажная промышленность Канады в 1988–1991 гг. // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага, картон. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1990. Вып. 14. С. 37–49.
36. Лаптанович И. В. Прогноз увеличения мощностей в ЦБП США до 1992 г. // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага, картон. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1990. Вып. 19. С. 30–38.
37. Дитковский А. С. Задача первостепенной важности // Бум. пром-сть. 1982. № 1. С. 7–8.
38. Аттиков М. А. Эффективность использования древесного сырья для производства тарного картона // Бум. пром-сть. 1980. № 3. С. 9.
39. Пронин Г. Ф. Индустрия бумаги в первом году пятилетки // Бум. пром-сть. 1981. № 1. С. 1–3.
40. Бурдин Н. А., Рыженков А. И. Развитие лесозаготовок: проблемы и перспективы // Лесная пром-сть. 1990. № 8. С. 1–2.
41. Цитируется по: «Das Papier». 1955. Bd. 9. N. 23/24. S. 623.
42. Солдатова Н. А. Развитие целлюлозно-бумажной промышленности мира // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага, картон. М.: ВНИПИЭИлеспром. Вып. 4–78. 12 с.
43. Blechschmidt J. EUCERA-Symposium «Recycling von Fasern und Fullstoff in der Zellstoff-und Papierindustrie» Von. 23. bis 27 oktober 1989 in Ljubljana // Zellstoff und Papier. 1990. N 1. S. 23–25.
44. Твимаси К. А., Фляте Д. М., Жалина В. А. Древесина Ганы в качестве сырья для бумажной промышленности // Химия и технология производства целлюлозы. Межвуз. сб. научн. тр. Л. (ЛТА). 1987. С. 11–14.
45. La Fontaine B. Major investments in pulp and paper poised on the brink // Appita. 1991. Vol. 44. N 2. P. 81–82. Цитируется по РЖХим. 1991. 20Ф182.
46. Келлисон Р. К. Тенденции развития мирового лесного хозяйства // Лесная пром-сть. 1993. № 2. С. 17–18.
47. Бербер Дж. Леса и лесное хозяйство США // Лесное хозяйство. 1986. № 9. С. 54–58.
48. Сударев В. Г., Лямсборшай С. Х. Пути совершенствования лесопользования // Лесная пром-сть. 1972. № 11. С. 18.
49. Головихин И. В. Контроль за состоянием и предложения по улучшению использования лесосырьевых ресурсов // Эконом. проблемы комплексного использования древесного сырья. Тез. докл. Всес. научн.-техн. конф. М., 1982. С. 15–22.

50. Луговой А. А., Боханова Н. С., Диркс А. Я. Лесозаготовки Европейско-Уральской части в ближайшие годы // Лесная пром-сть. 1990. № 8. С. 2–4.
51. Рябинин Н. И., Синяев Н. В. Проблемы неистощительного леспользования // Лесная пром-сть. 1988. № 11. С. 18–25.
52. Фролов В. И. Нерешенные проблемы Карелии // Лесная пром-сть. 1989. № 8. С. 16–17.
53. Дыбцин А. А. Повышение эффективности работы Котласского целлюлозно-бумажного комбината // Реф. инф. Целлюлоза, бумага и картон. 1976. № 16. С. 6–7.
54. Гуськов Ю. А. Интенсификация лесного комплекса – задача дня // Лесная пром-сть. 1985. № 11. С. 1–2.
55. Иевлев И. С. Найдет ли сбыт лиственная древесина // Лесная пром-сть. 1982. № 9. С. 18.
56. Фридман В. Г. Курсом интенсификации // Бум. пром-сть. 1986. № 7. С. 3–4.
57. Бурдин Н. А., Гребенев Л. В. Целлюлозно-бумажная промышленность в условиях радикальной экономической реформы // Бум. пром-сть. 1990. № 10. С. 1–3.
58. Гринько Ю. Бумажный бум со знаком «минус» // Бум. пром-сть. 1988. № 4. С. 4.
59. Темпы исчезновения тропических лесов // Природа. 1991. № 5. С. 48.
60. Devos P. Wald und Naturschutz in Frankreich // Allgemeine Forestzeitung (AFZ). 1996. Vol. 51. N 11. S. 591–592.
61. Развитие лесного хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности. РЖХим. 1990. 14Ф2.
62. Атрохин В. Г., Ливанов А. П. Лесоразведение во Франции // Экспресс-инф. Лесоведение и лесоводство. М., 1977. Вып. 24. 24 с.
63. Anthonis T. Die Waldwirtschaft Belgiens // AFZ. 1996. Vol. 51. N 11. S. 590–591.
64. Тополь в Бельгии / Реф. инф. Лесозэксплуатация и лесное хозяйство. 1964. Сб. 11. С. 15.
65. Hendriks Jac L. J., Nas Rob. M. W. J. Mehr Natur im niederlandischen Wald // AFZ. 1996. Vol. 51. N 11. S. 595–596.
66. Обзор лесного хозяйства Дании. Реф. инф. Лесозэксплуатация и лесное хозяйство. М., 1964. Сб. 37. С. 16.
67. Fruhwirth Y. Forst und Holzwirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland // AFZ. 1963. N 19, 20. S. 221–224.
68. Денев Д. Интензивните култури и някои проблеми на горското стопанство // Гор. стоп., гор. пром-сть. 1986. Vol. 42. N 3. P. 15–16. Цитируется по РЖ Лесоведение и лесоводство. 1986. № 10. 10.56.280.
69. Использование целлюлозы из эвкалиптовой древесины в бумажном производстве / Экспресс-инф. Зарубежный опыт. Целлюлоза, бумага и картон. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1989. Вып. 5. С. 17–21.
70. Von Rui Oliveira e Silva. Walder Portugals vom Feuer bedroht. // AFZ. 1996. Vol. 51. N 11. S. 597–598.
71. Bues C. T. Wood quality of fast and normal growing trees // Fast growing trees and nitrogen fixing tree. International conference. Marburg. G. Fischer Verlag. 1989. P. 340–353.
72. Radloff M. Norwegens Zellstoff und Papierindustrie. Eine Übersicht // Zellstoff und Papier. 1990. Vol. 39. N 1. S. 20–22.

73. *Vuokila Y.* Mika on metsanviljelyn puuntuotannot linen merkitys? // *Metsa ja puu*. 1980. N 5. P. 4–7.
74. *Radloff O.* Finnlands «grunes Gold» – Basis einer bedeutenden Zellstoff – und Papierindustrie // *Zellstoff und Papier*. 1981. N 5. S. 230–232.
75. *Nevalainen K., Hosia M.* The Suitability of Larch as Fibre Raw Material. Part I. Larch and its properties // *Paperi ja Puu*. 1969. Vol. 51. N 5. P. 433–438.
76. *Isebrands J. G., Hunt C. M.* Growth and wood properties of rapid-grown Japanese larch // *Wood and Fiber*. 1975. N 2. P. 119–128.
77. *Schmidt S.* Internationale Holzstoffkonferenz vom 6. bis 8. Juni 1989 in Helsinki // *Das Papier*. 1990. Vol. 44. N 3. P. 104–113.
78. *Мелехов И. С.* Некоторые аспекты преподавания лесных знаний на лесозаконо-мических факультетах международной сферы // *Лесной журнал*. 1994. № 2. С. 118–121.
79. *Braun H., Schmiedel H., Bolland G.* Die Kiekindemark-Douglasie – eine im praktischen Anbau bewährte Herkunftssorte // *Beiträge für die Forstwirtschaft*. 1984. Vol. 18. N 3. P. 115–120.
80. *Logan A. F., Balodis V.* Pulping and papermaking characteristics of plantation grown *Acacia mangium* from Sabah // *Malays. Forest*. 1982. Vol. 45. N 2. P. 217–236. Цитируется по РЖ лесоведение. 1983. 5.56.182.
81. *Leon A., Borges L. C.* The pulping of eucalyptus in Brasil summary of experience of industrias de Papel S/A // *Appita*. 1967. Vol. 21. N 2. P. 41–46. Цитируется по РЖХим 1968. 17С386.
82. *Hanssens W. J. H.* Plants for the future // *Pulp, paper and board*. London. New-York. 1987. P. 115–119. Цитируется по РЖХим. 1991. 6Ф1.
83. *Meadows D. G.* North forest products turns Northern Tasmania into a fiber wonderland // *Tappi J.* 1996. Vol. 79. N 12. P. 58–61.
84. *Meadows D. G.* Hampshire chip mill showcases recent wood yard technology // Там же. P. 62–63.
85. *Барнетт Р., Шоулдерс Ю.* Интенсивное ведение лесного хозяйства в США // *Лесное хозяйство*. 1986. № 9. С. 58–60.
86. *Jonson J. W.* Recent advances in pulp and paper forestry // *Tappi*. 1962. Vol. 45. N 5. A10. A14. Цитируется по РЖХим. 1963. 4Т466.
87. *Slatin B.* United states pulp and paper industry: regional patterns // *Indian Pulp and Paper*. 1963. Vol. 18. N 1. P. 87–89. Цитируется по РЖХим. 1964. 6С594.
88. *Hodges Grey.* The Southern stride // *Pulp and paper*. 1965. Vol. 39. N 7. P. 52–53. Цитируется по РЖХим. 1965. 21С288.
89. TAPP meeting focuses on wood as a source of pulp, fuel and chemicals // *Pulp and Paper*. 1978. N 5. P. 94–96.
90. *Sijde H. A., Roelofsen J. W.* The potential of pine hybrids in South. Africa // *S. Afr. Forest. J.* 1986. N 136. P. 5–14. Цитируется по РЖ лесоведение и лесоводство. 1986. 10.56.283.
91. *Gleed J. A., Darling D., Muschamp B. A., Nairn B. J.* Commercial production of tissue cultured *Pinus radiata* // *Tappi J.* 1995. Vol. 78. N 9. P. 147–150.
92. *Ошкаев А. Х., Большаков Н. Н., Тимофеев А. П., Горбачева Г. Н.* Для удовлетворения потребностей целлюлозно-бумажного производства // *Бум. пром-сть*. 1988. Т. 10. С. 27.
93. *Шутов И. В., Маслаков Е. Л., Маркова И. А. и др.* Лесные плантации (ускоренное выращивание сосны и ели). М.: «Лесная пром-сть». 1984. 248 с.

94. *Canonne A., Tyrode N.* Recherche sur l'utilisation papetiere de taillis a courte rotation // Rev. ATIP. 1976. Vol. 30. N 15. P. 171–173. Цитируется по РЖХим. 1977. 1Т3.
95. *Palmer E. R.* Plantation grown hardwoods as a source of papermaking pulps // Appita. 1984. Vol. 37. N 4. P. 280–283. Цитируется по РЖХим. 1984. 12Т3005.
96. *Pohl J.* Pappelanbau – das Gebot der Stunde // Zellstoff und Papier. 1956. N 10. S. 230–233.
97. Промышленное использование древесины тополя. Точка зрения промышленника // РЖХим. 1990. 2Ф1.
98. *Py M.* Frankreich – der größte Pappel-Produzent Europas // Holz-Zbl. 1963. Vol. 89. N 17. S. 249. Цитируется по Das Papier. 1963. Vol. 17. N 5. 45.
99. *Cernak J.* Rychlorastice makke eistnate drevinybuduca surovina celulozazskeho a papiereskeho priemuslu // Papir a Celul. 1968. Vol. 23. N 2. S. 42–43.
100. *Мацело Г. В., Буракова Г. Я., Загоруйко В. В. и др.* Использование быстрорастиющей древесины тополя для выработки беленой целлюлозы на Херсонском ЦБЗ // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага и картон. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1983. Вып. 28. С. 1–5.
101. *Вайханский С. С., Ляковский В. В.* Плантации тополя для целлюлозно-бумажного завода // Лесная пром-сть. 1991. № 8. С. 12–13.
102. *Ноздрачев В. Я., Борисов В. М.* Выращивание тополевых лесокультур при орошении сточными водами // Инф. листок № 50–89. Астраханский ЦНТИ. Астрахань, 1989.
103. *Prosinski S., Adamski Z., Babicki R., Grzeszynski T.* Sklad chemiczny i niektore wlasnosci fizykomechaniczne drewna topoli z plantacji nawadnianej sciekami miejskimi // Roczn. Wyzsz. szkoly roln. Poznaniu. 1963. N 16. S. 91–100. Цитируется по РЖХим. 1964. 18П4.
104. *Hansen E. A., Dawson D. H., Tolsted D. N.* Irrigation of intensively cultured plantations with paper mill effluent // Tappi. 1980. Vol. 63. N 11. P. 139–143.
105. *Чхубуанишвили З. Н., Поцхверашвили Б. С.* Исследование свойств быстрорастиющих пород древесины // Бум. пром-сть. 1964. № 6. С. 26–27.
106. *Senft J. F., Bendtsen B. A., Galligan W. L.* Fast-grown trees make problem lumber. Week wood // J. of Forestry. 1985. Vol. 83. N 8. P. 477–482.
107. *Blauden M., Masanga B. O., Poliquin J., Blauregard R. L.* Physical and mechanical properties of plantation-grown tamarick // Forest Prod. 1989. Vol. 39. N 6. P. 5–10.
108. *Рябоконе А. П.* Продуктивность сосновых насаждений и качество древесины в них при ускоренном выращивании на пиловочник и балансы // Лесн. журнал. 1990. № 6. С. 19–24.
109. *Ганжа В. С., Семенов Е. Г.* Рациональное использование лесосырьевых ресурсов при организации и развитии лесопромышленных комплексов // Проблемы использования лесосырьевых ресурсов. Сб. науч. тр. ВНИПИЭИлеспром. М., 1982. С. 52–59.
110. *Ткаченко Т. Х.* Пути рационального использования лесных ресурсов европейских зарубежных стран – членов СЭВ // Рациональное и комплексное использование лесных ресурсов. Всесоюз. науч.-техн. конф. Тез. докл. М., 1980. С. 60–62.
111. *Le Clerc de Bussy Jacques.* Procédé de production et de récolte d'un produit ligneux torrefiable. Заявка 2582189 (Франция). Заявл. 24.05.1985. № 8507839. Опубликовано 28.11.86. Цитируется по РЖХим. 1987. 22П48П.

112. *Löffler H. D.* Waldarbeit und Forsttechnik (Ergebnisse der Abteilung 3). XVII. Weltkongress IUFRO // AFZ. 1982. N 3. S. 66–68.
113. *Noack D.* Holz und Holzprodukte. Ergebnisse der Abteilung 5. XVII Weltkongress IUFRO // AFZ. 1982. N 3. S. 72–75.
114. *Geyer W. A., Melichar M. W.* Short-rotation forestry research in the United States // Biomass. 1986. Vol. 9. N 2. P. 125–133. Цитируется по РЖ лесоведение и лесоводство. 1986. 10.56.278.
115. *Мурниец П.* Ход роста белой ольхи в Латвийской ССР // Тр. Ин-та лесохоз. проблем. Рига, 1950. Вып. 2. С. 217–252.
116. *Рубцов В. И.* Опыт культур ольхи черной и серой в Брянском лесном массиве // Лесоводство, лесные культуры и почвоведение. Межвуз. сб. научн. тр. Л., 1987. С. 108–111.
117. AFZ 1978. N 15. S. 394.
118. *Backhaus G. F., Haggblom P., Nilsson L. O.* The influence of vesicular-arbuscular mycorrhizae on biomass production in willow // Can. J. Forest Res. 1986. Vol. 16. N 1. P. 103–108. Цитируется по РЖ лесоведение и лесоводство. 1986. № 10. 10.56.193.
119. *Йоханссон Х.* Биоэнергия с сельскохозяйственных земель. Культуры и технологии энергетического леса // Энергетические решения для устойчивого будущего. Междунар. конф. СПб., 1994. С. 30–31.
120. В Шотландии вырастят топливные плантации / Российская лесная газета. № 14–15 (144–145), апрель. 2006.
121. *Burger F., Rember N.* Schnellwachsende Baumarten liefern Holz für Energie // AFZ. 1990. Vol. 51. N 12. S. 675–677.
122. *Schirmen R.* Verbesserung der Sorteneigenschaften bei Pappel durch Zuchtung // AFZ. 1996. Vol. 51. N 12. S. 678–679.
123. *Schirmen R.* Schnellwachsende Baumarten für Energiewälder. Там же. S. 680–682.
124. *Hummel F. C., Palz W., Grassi G.* Biomass forestry in Europe: a strategy for the future // Chem. and Ind. 1990. N 11. P. 363–364. Цитируется по РЖХим. 1990. 18Ф1.
125. *Hernadi S., Lengyel P.* Utilisation of short fibers in the Hungarian paper industry-research and practical experiences // Tappi. 1976. Vol. 59. N 10. P. 82–84.
126. *Голубков С.* «Зеленая» экономика // Энергия: экономика, технология, экология. 1992. № 2. С. 51–54.
127. *Tamolang F. N., Wangaard F. F.* Relationships between hardwood fiber characteristics and pulp-sheet properties // Tappi. 1961. Vol. 44. N 3. P. 201–216.
128. *Wangaard F. F., Kellogg R. M., Brinkley A. W.* Variation in wood and fiber characteristics and pulp sheet properties of slash pine // Tappi. 1966. Vol. 49. N 6. P. 263–277.
129. *Wangaard F. F., Kellogg R. M., Djerf A.* Prediction of whole-tree pulp properties for *Pinus elliottii* // Tappi. 1967. Vol. 50. N 3. P. 109–114.
130. *Dinwoodie J. M.* The relationship between fiber morphology and paper properties: a review literature // Tappi. 1965. Vol. 48. N 8. P. 440–447.
131. *Dinwoodie J. M.* The influence of anatomical and chemical characteristics of softwood fibers on the properties of sulphate pulp // Tappi. 1966. Vol. 49. N 2. P. 57–67.

132. *Третьякова С. И.* Исследование зависимости качеств древесной массы от объемного веса древесины // Исследования в области производства полуфабрикатов и газетной бумаги. Тр. Пермского филиала ВНИПОБумпром. Пермь, 1974. Вып. 1. С. 58–64.
133. *Dinus R. J., Welt Th.* Tailoring fiber properties to paper manufacture: Recent developments // *Tappi*. J. 1997. Vol. 80. N 4. P. 127–139.
134. *Перельгин Л. М.* Древесиноведение. Изд. 2-е. М., 1969. 320 с.
135. *Чавчавадзе Е. С.* Древесина хвойных. Морфологические особенности, диагностическое значение. Л.: «Наука». 1979. 190 с.
136. *Чавчавадзе Е. С., Брянцева З. Е., Гончарова Е. В. и др.* Атлас древесины и волокон для бумаги. М.: «Ключ». 1992. 336 с.
137. *Namkoong G., Barfoot A. G., Hitchings R. G.* Evaluating control of wood quality through breeding // *Tappi*. 1969. Vol. 52. N 10. P. 1935–1938.
138. *Полубояринов О. Н.* Исследование качества древесины болотных и осушенных хвойных насаждений // Влияние условий произрастания и лесомероприятий на свойства древесины и целлюлозы. Петрозаводск, 1980. С. 45–55.
139. *Матюшкина А. П., Агеева М. И., Козлов В. А.* Свойства целлюлозы из древесины сосны с повышенным приростом... Там же. С. 71–87.
140. *Zobel B.* Wood quality from fast-grown plantation // *Tappi*. 1981. Vol. 64. N 1. P. 71–74.
141. *Johansson F., Nuhlen T., Yngvesson M.* Kvalitet hos virke fran planterad och sjalvsadd gran pa god bonitet i sodra sverige. Uppsala. 1990. 41 s. (Rapp.) Sveriges lantbruksuniv. Inst. for virkeslara. ISSN 0348–4599; N 220.
142. *Вороницын К. И.* Весовой учет древесины в США // Лесная пром-сть. 1961. № 1. С. 27–28.
143. *Nylinder P.* Weight measurement of pulp wood // *Rapp. Inst. virkeslara. Skogshogskolan*. 1967. N 57. 25 p. Цитируется по РЖХим. 1968. 7С335.
144. *Dietz J. P.* Ermittlung des Trockengehaltes von Industrierohholz // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1967. Vol. 25. N 7. S. 255–265.
145. *Крайнов В. П., Брик М. И., Адров М. И. и др.* Особенности лесозаготовок Канады // Лесная пром-сть. 1972. № 8. С. 31–33.
146. *Schadler M.* Innerbetriebliche Holzbehandlung in Holzstoffzeugungsanlagen // *Das Papier*. 1976. Vol. 30. N 10A. S. 83–89.
147. *Полубояринов О. И.* Лесохозяйственное значение плотности выращиваемой древесины // Лесное хозяйство. 1980. № 12. С. 20–22.
148. *Нахабцев И. А.* Плотность древесины – количественный показатель характеристики древесного сырья // Лесная таксация и лесоустройство. Межвуз. сб. научн. тр. Красноярск, 1990. С. 38–40.
149. *Zobel B. J., McElwee R. L.* Naturliche Schwankung des spezifischen Gewichtes von Loblolly-Kiefer und eine Analyse der beeinflussenden Faktoren // *Tappi*. 1958. Vol. 41. N 4. P. 158–161. Заглавие по-немецки, т. к. цитируется: *Das Papier*. 1958. Vol. 12. N 21/22. L. 109.
150. *Прокофьев В. И., Ширнин В. К., Овчинникова Г. И., Азуреева Н. П.* Онтогенез элементов ксилемы у селекционных форм древесных растений // I Всесоюзн. конф. по анатомии растений. Тез. докл. Л., 1984. С. 135.
151. *Zobel B.* Wood quality from fast-grown plantation // *Tappi*. 1981. Vol. 64. N 1. P. 71–74.

152. *Hatton J. V.* Pulping and papermaking properties of managed second-growth softwoods // *Tappi. J.* 1997. Vol. 80. N 1. P. 178–184.
153. *Zobel B.* Our changing wood resource-its effect on the pulp industry // *Applied Polym. Symposium.* 1975. Vol. 28. P. 47–54.
154. *Corson St. R.* Wood characteristics influence pine TMP quality // *Tappi J.* 1991. Vol. 74. N 11. P. 135–146.
155. *Голубева Л. В., Гелес И. С., Агеева М. И. и др.* Свойства сульфатной целлюлозы из тонкомерной древесины лиственницы // *Химическая переработка древесного сырья. Межвуз. сб. науч. тр. Л (ЛТА).* 1984. С. 54–60.
156. *Большаков Н. Н., Крылов В. Н., Жалина В. А. и др.* Химико-технологические свойства древесины лиственницы плантационной // *Отходы окорки и некоторые направления их комплексного использования. Петрозаводск, 1984. С. 154–163.*
157. *Piovarci J.* Podiel jadra smrekovca slovenskeho (*Larix decidua* Mill. *Slovacica Sim*) // *Lesn. cas.* 1982. Vol. 28. N 3. S. 161–170.
158. *Абакина Г. Н., Аракина Г. А., Потапова Н. П. и др.* Исследование физико-химических свойств и анатомических особенностей древесины Усть-Илимской лесосырьевой базы (Сообщение 1) // *Сб. тр. ВНИИБ. Л., 1975. Вып. 65. С. 4–7.*
159. *Бейгельман А. В., Гасинец А. М., Мехнин Г. А. и др.* Свойства древесного сырья лесосырьевой базы Богучанского ЛПК // *Химическая переработка древесного сырья. Межвуз. сб. научн. тр. Л. (ЛТА).* 1984. С. 60–68.
160. *Орлов И. И.* Ядрообразование у сосны обыкновенной // *Лесное хозяйство.* 1951. № 12. С. 55–58.
161. *Федоров Р. Б.* Влияние географического положения на содержание ядровой древесины в стволах сосны обыкновенной // *Лесовод., лесные культуры и почвовед.: Рациональное использование и воспроизводство лесных ресурсов Европы. – Уральской зоны. Тез. докл. Л., 1983. С. 157–159.*
162. *Крылов В. Н., Непенин Ю. Н., Жалина В. А.* Научные основы районирования физико-химических свойств древесного сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // *Проблемы комплексного использования древесного сырья. Петрозаводск, 1981. С. 109–123.*
163. *Мехнин Г. А., Бейгельман А. В.* Изменение показателя плотности балансовой древесины, поставляемой в ПО «Братский ЛПК» // *Бум. пром-сть.* 1985. № 3. С. 22–24.
164. *Мutowина М. Г., Бондарева Т. А., Бобров А. И. и др.* Исследование физических свойств и химического состава древесины пихты и ели сырьевой базы Красноярского комбината // *Бум. пром-сть.* 1981. № 4. С. 14–15.
165. *Шатилова И. Г., Юнскинд Л. П., Тарасова Е. В., Киселев Н. Н.* Влияние плотности древесины на ее удельный расход // *Бум. пром-сть.* 1976. № 7. С. 30–31.
166. *Anders W., Hedler R.* Sulfitaufschluß von Erlennolz // *Zellstoff und Papier.* 1964. N 2. S. 34–38.
167. *Palenius I.* Marginal raw material in pulp manufacture // *Paperi ja Puu.* 1974. Vol. 56. N 3. P. 146–148.
168. *Andersson E.* The basic density of pine, spruce and birch. pulpwood. A presentation of the result from fine investigation // *Sveriges Lantbruksuniversitet Institutionen for virkeslara.* 1983. Rappert. N 147. 24 p.

169. Бабинцева Р. М., Исаева Л. Н., Некрасова А. А. Свойства древесины хвойных пород Средней Сибири // Лесное хозяйство. 1989. № 1. С. 30–33.

170. Гугнин Ю. А., Иванова И. С., Долинко В. В. Сульфатная варка древесины сибирских хвойных пород // Проблемы производства полуфабрикатов и очистки сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Сб. тр. ВНИИБ. М., 1975. Вып. 67. С. 42–50.

171. Шанин С. С., Фалалеев Э. Н. Лиственничные леса Сибири и вопросы хозяйства в них // Лиственница. Межвуз. сб. научн. тр. Красноярск, 1973. № 4. С. 3–20.

172. Poller S., Zenker R. Vergleichende anatomische, chemische und zellstofftechnologische Untersuchungen an dicken und dünnem Kiefernholz // Zellstoff und Papier. 1968. N 1. S. 20–25.

173. Гелес И. С., Коржицкая З. А., Васильева Н. А. и др. К вопросу использования тонкомерной древесины от рубок прореживания в производстве сульфитной целлюлозы // Древесное сырье и возможности его комплексного использования. Петрозаводск, 1983. С. 4–38.

174. Агеева М. И., Сарелайнен А. Н., Левкина Г. М. Бумагообразующие свойства сульфитной целлюлозы из тонкомерной и спелой древесины сосны, березы и осины. Там же. С. 38–50.

175. Laurila R. Pienilapimittaisen mannyn kuituominaisuudet // Silva Fennica. 1989. Vol. 23. N 1. P. 51–58.

176. Хуторицков И. С., Буйницкая М. И., Зорина Г. А. О химическом составе и физических свойствах древесины лиственницы сибирской из Иркутской области // Лесной журнал. 1967. № 5. С. 129–132.

177. Hakkila P., Nikki M., Palenius I. Suitability of Larch as pulpwood for Finland // Paperi ja Puu. 1972. Vol. 54. N 2. P. 41–58.

178. Бейгельман А. В., Дубинина Н. В., Кривенко О. П., Иванян Л. П. Исследование древесины лесосырьевой базы Сахалина // Бум. пром-сть. 1985. № 1. С. 6–7.

179. Хуторицков И. С., Вишневская Н. С., Зорина Г. А. Физические свойства и химический состав балансовой древесины Комсомольского ЦКК // Совершенствование процессов целлюлозно-бумажного производства. Л. (ЛТА). 1969. Вып. № 121. С. 45–50.

180. Менжерес В. Н. Освоение технологии производства мешочной бумаги пониженной массы квадратного метра из низкосортной древесины на Сегежском ЦБК // Древесное сырье и возможности его комплексного использования. Петрозаводск, 1983. С. 116–124.

181. Pearson F. G. O., Fielding H. A. Some Properties of individual growth rings in european larch and japanese larch and their influence upon specific gravity // Holzforschung. 1961. Vol. 15. N 3. S. 82–89.

182. Соловьева Ф. Р., Коржавина Н. И. О физико-механических свойствах древесины сосны обыкновенной по типам леса в условиях южной тайги Среднего Урала // Лесной журнал. 1971. № 6. С. 22–25.

183. Пчелин В. И., Газизуллин А. Х., Патрикеев Е. И. Влияние типа лесорастительных условий на качество сосны обыкновенной в насаждениях среднего Поволжья // Лесной журнал. 2003. № 1. С. 63–65.

184. Стойков Х., Кръстанов К., Беляков П. и др. Физико-механични свойства на дървесината от изкуствени бялборови насаждения // Горскостопанска наука. 1987. Т. 24. № 4. С. 39–47.

185. *Полубояринов О. И., Некрасова Г. Н.* Структура годичного слоя древесины у деревьев разной скорости роста // Лесоводство, лесные культуры и почвоведение (Рациональное использование и воспроизводство лесных ресурсов Европейско-Уральской зоны). Л. (ЛТА). 1983. С. 153–156.
186. *Hakkila P.* Mantypaperipuun kuivapaino Suomen eri osissa // Paperi ja Puu. 1967. Vol. 49. N 11. P. 717–717.
187. *Бенду М., Филатов Б. Н., Непенин Ю. Н.* Морфология и химический состав приморской сосны // Химия древесины. 1988. № 5. С. 37–39.
188. *Frimpong Mensah K.* Fibre length and basic density variation on the wood of Norway spruce (*Picea abies* L. Karst) from northern Norway // Communication of the Norwegian Forest Research Institute. 1987. 25 p.
189. *Абакина Г. Н., Аракина Г. А., Потапова Н. П. и др.* Влияние некоторых лесоводственных факторов на физико-химические, анатомические и технологические свойства древесины Усть-Илимской лесосырьевой базы (Сообщение 3) // Сб. тр. ВНИИБ. 1975. Вып. 65. С. 16–21.
190. *Яблоков А. С.* Испылнская форма осины в лесах СССР // Тр. «ВНИИЛХ». Пушкино, Моск. обл. 1941. Вып. 23. 52 с.
191. *Иванников С. П.* Селекция осины в лесостепи на быстроту роста, устойчивость против гнили и качество древесины // Опыт и достижения по селекции лесных пород. Сб. работ по лесному хозяйству. М., 1959. Вып. 38. С. 63–124.
192. *Зуйков А. А., Горошиников В. В., Хайдуков К. А. и др.* Термохимическая древесная масса из осинового щепы // Бум. пром-сть. 1981. № 6. С. 13.
193. *Через 1,5 года* // Целлюлоза, бумага, картон. 2004. № 10. С. 8.
194. *Васильев И. А., Демин К. К., Волков А. Д.* Проблемы осины. Варианты решения: лесоводственные, экономические и организационные аспекты // Проблемы устойчивого развития лесного комплекса Республики Карелия. Петрозаводск. Научн. тр. № 3. 2000. С. 18–26.
195. *Van Buijtenen J. P., Jorenson P. N., Einspahr D. W.* Vergleich diploider und Triploider Aspen als Zellstoffholzquelle in Hinblick auf Wachstums – chemische und physikalische Unterschiede und Differenzen beim Aufschluß // Tappi. 1958. Vol. 41. P. 170–175. Цитируется по: Das Papier. 1958. Vol. 12. N 21/22. L. 109.
196. *Alm A. A.* Fibres from finnish birchwood as paper-pulp // Paperi ja Puu. 1965. Vol. 47. N 1. P. 3–13.
197. *Малахова Н. И.* Опыт использования древесины граба на предприятиях УССР // Сб. тр. УкрНИИ ЦБП. 1968. Вып. 11. С. 56–61.
198. *Shulz H.* Der Anteil der einzelnen Zellarten an dem Holz der Rotbuche // Holz als Roh-und Werkstoff. 1957. Vol. 15. N 3. S. 113–118.
199. *Тышкевич Г. Л.* Влияние рубок ухода на формирование древесины бука в молодых культурах // Лесной журнал. 1984. № 5. С. 8–12.
200. *Liese W., Meyer-Uhlenried K. H.* Zur quantitativen Bestimmung der Verschiedenen Zellarten in Holz // Z. wiss. Mikroskop., mikroskop. Techn. 1957. Vol. 63. N 5. S. 269–275. Цитируется по Das Papier. 1957. Vol. 11. N 17/18. L. 89.
201. *Taylor F. W.* Differences in the wood of yellowpoplar // Forest Farmer. 1964. Vol. 24. N 2. P. 8–9.
202. *Blossfeld O., Mette H. I., Wienhaus O.* Aufkommen Eigenschaften und Verwertung von Pappelholz fur die Holzstofferzeugung // Zellstoff und Papier. 1984. Vol. 33. N 1. S. 20–23.

203. *Lonnberg B.* Short-rotation wood species as whole-tree raw material for and paper // *Paperi ja Puu*. Vol. 51. N 4. P. 507–514.
204. *Гугнин Ю. А., Иванова И. С., Долинко В. В. и др.* Строение и химический состав древесины дальневосточных лиственных пород // Бум. пром-сть. 1968. № 9. С. 8–9.
205. *Горбачева Н. Г., Иванов С. Н.* Влияние морфологии и размеров волокон целлюлозы из лиственной древесины на свойства бумаги // Бум. пром-сть. 1968. № 5. С. 5–7.
206. *Dusan Ch.* Zakladne rosmery vlaknitych elementov rovnaneho dreva hlavných Listnatých drevín Slovenska // *Drevarsky výskum*. 1977. Vol. 22. N 1–2. S. 33–41.
207. *Adamik K.* Untersuchungen über der Einsatz des Gotterbaums zur Fasergewinnung für die Zellstoff und Papierindustrie // *Zellstoff und Papier*. 1957. N 8. S. 240–248.
208. *Chiang V. L., Mroz G. D., Shaler S. M., Reed D. D.* Pulp production of a 16-year-old larch stand // *Tappi J.* 1988. Vol. 71. N 3. P. 179–180.
209. *Schmidt J., Lang H.* Untersuchung der papiertechnischen Eigenschaften verschiedener Tropenholzer // *Das Papier*. 1955. Vol. 9. N 23/24. S. 575–584.
210. *Смит Д. Б., Примаков С. Ф.* Химический состав и морфологическое строение древесины некоторых тропических пород // *Химия древесины*. 1977. № 2. С. 71–73.
211. *Von Koeppen A., Cohen W. E.* Pulping studies on individual and Mixed Species of a Mangrove Association // *Holzforschung*. 1956. Vol. 10. N 1. S. 18–22.
212. *Bhat R. V., Jaspal N. S.* Chemical pulps and writing and printing paper from *Trema orientales* // *Indian Pulp and Paper*. 1953. Vol. 8. N 3. P. 173–175. Цитируется по *Das Papier*. 1954. Vol. 8. N 23/24. L. 120.
213. *Guha S. R. D., Pant P. C., Mathur G. M., Sharma X. K.* Writing and printing papers from *Lantana camara* // *Indian Forester*. 1966. Vol. 92. N 2. P. 122–126. Цитируется по РЖХим. 1966. 15С319.
214. *Sosanwo O., Lindberg J. J.* Studies on *Gmelina arborea*. Part II. Fibre dimensions and some anatomical aspects of Nigerian *Gmelina arborea* wood // *Paperi ja Puu*. 1975. Vol. 57. N 7. P. 482–485.
215. *Шарков В. И., Собецкий С. В.* Химический состав древесины некоторых древесных пород СССР. Древесные породы Кавказа // *Лесохим. пром-сть*. 1940. № 8. С. 17–21.
216. *Vamas G.* A nyarfa felhasznalasa papírpárunkban // *Papírpár és magyar graf.* 1963. Vol. 7. N 5. S. 169–175. Цитируется по РЖХим. 1965. 6С307.
217. *Lengyel P., Hajduczky G.* A gyorsan nove nyarfar papírpári vizsgálat // *Papírpár*. 1964. B. N 4. S. 125–129. Цитируется по РЖХим. 1965. 6С307.
218. *Lengyel P.* A lombosfa-felhasználos idoszeru kerdesei // *Papírpár és magyar graf.* 1963. Vol. 7. N 2. S. 55–63. Цитируется по РЖХим. 1964. 18С257.
219. *Lengyel P.* A lombosfa-felhasználos idoszeru kerdesei // *Papírpár*. 1965. Vol. 9. N 3. S. 87–94. Цитируется по РЖХим. 1966. 4С292.
220. *Srivastava I. S., Mathur G. M.* Chemical pulps for writing and printing papers from *Eucalyptus grandis* // *Indian Pulp and Paper*. 1964. Vol. 19. N 3. P. 215–216. Цитируется по РЖХим. 1965. 7С226.
221. *Гелес И. С., Коржицкая З. А., Агеева М. И., Васильева Н. А.* Характеристика тонкомерной древесины как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности

ности // Проблемы комплексного использования древесного сырья. Петрозаводск, 1981. С. 5–58.

222. Жалина В. А., Савинова В. Н., Бобров Ю. А. и др. Химический состав древесины лесосырьевой базы Братского ЛПК // Химия и технология целлюлозы. Межвуз. сб. научн. тр. Л. (ЛТА). 1975. Вып. 11. С. 28–31.

223. Жиганов В. Н. Лесные богатства на службу России // Целлюлоза, бумага, картон. 1992. № 6–7. С. 2–5.

224. Никольский Н. Г. Задачи научно-технической общественности в новой пятилетке // Бум. пром-сть. 1986. № 3. С. 1–3.

225. Пора открываться / Целлюлоза, бумага, картон. 2004. № 8. С. 9.

Глава 3

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ ДРЕВЕСНОГО РАСТЕНИЯ, ИХ СТРОЕНИЕ И РОЛЬ

Растительный организм состоит из огромного числа соединений различного химического строения, которые образуют единый комплекс. В одних случаях он используется целиком как таковой, в других – из него выделяют определенные компоненты для дальнейшего их использования. Чем лучше будут они изучены, тем более широкие перспективы в их утилизации в качестве исходных веществ для создания продукции, в настоящее время производящейся главным образом из нефти, не говоря уже о тех направлениях, в которых многие из них уже нашли свое применение.

Среди многообразия компонентов, составляющих древесные растения, имеются немногие, которые образуют основную их массу. К ним относятся целлюлоза, лигнин и группа веществ под общим названием гемицеллюлозы.

3.1. Целлюлоза

Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, где n – степень полимеризации. Систематическое название: линейный полисахарид (1→4)-β-глюкан [поли(1→4)-β-D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза]. В природном состоянии $n = 3000 \div 15000$. Содержание в древесине оценивают в 35 ÷ 45%. Вся целлюлозно-бумажная промышленность основана на существовании этого соединения.

С точки зрения химии в основе ее лежит моносахарид глюкоза ($C_6H_{12}O_6$), представляющая собой альдоспирт, т. е. вещество, имеющее альдегидную группу и спиртовые гидроксилы (рис. 3.1, а). Индивидуальность глюкозы определяется расположением гидроксильных групп относительно атомов углерода. При этом принимают, что глюкоза относится к D-ряду, когда группа OH у 5-го углеродного атома расположена справа при плоскостном изображении [1], как это показано на рис. 3.1, а. Наряду с открытой формой в виде альдосоединения, глюкоза существует также в циклической форме, когда гидроксильная группа у 5-го углеродного атома

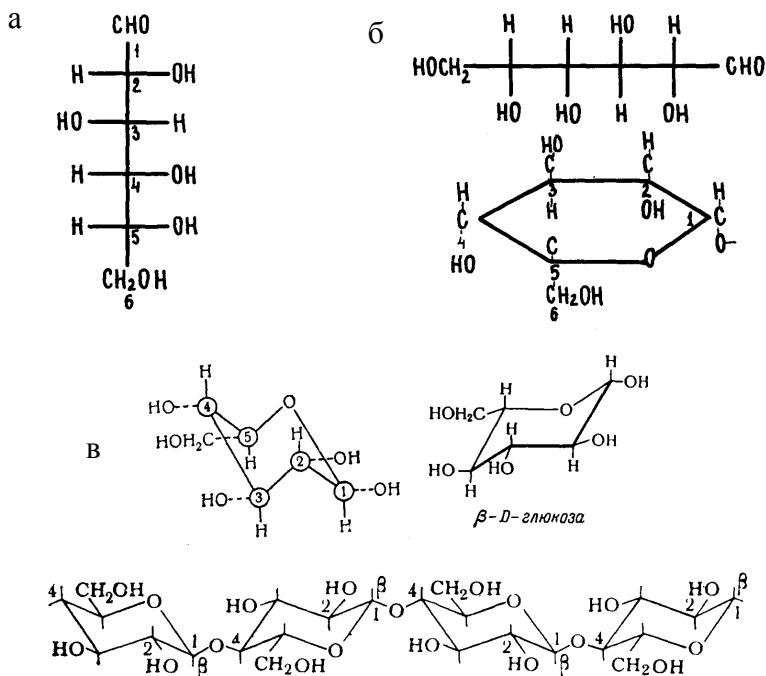


Рис. 3.1. Часть цепной макромолекулы целлюлозы: а – плоскостное изображение D-глюкозы по Фишеру, OH-группа у пятого углеродного атома расположена справа, т. е. D-ряд, открытая форма; б – плоскостное изображение пиранозного кольца D-глюкозы, β-аномер, расположение гидроксильных и водородных атомов соответствует открытой форме; в – пространственное изображение пиранозного кольца с учетом направленности углеродных связей, форма кресла К1, или С1, когда группы OH расположены экваториально

образует с альдегидной группой так называемую полуацетальную связь, в результате чего у 1-го углеродного атома возникает новая гидроксильная группа и образуется 6-членный цикл, или пиранозное кольцо (рис. 3.1, б). По существу, полуацетальная связь – это простая эфирная связь, отягощенная гидроксильной группой у того же первого атома углерода. Эти формы находятся в динамическом равновесии, и в зависимости от условий одна из них может преобладать. Особо следует отметить, что пиранозное кольцо (цикл) в соответствии с направленностью углеродных связей может принимать в пространстве различные конформации (формы), которые энергетически неравноценны. В настоящее время принято, что наиболее стабильной формой, которой соответствует минимальная сво-

бодная энергия, является так называемая «форма кресла», обозначаемая как K1 [1, с. 17–58] или C1 [2, с. 13], когда гидроксильные группы расположены экваториально, т. е. в той же плоскости, что и кольцо, а атомы водорода аксильно, т. е. перпендикулярно его плоскости (рис. 3.1, в). «...Такого рода изомерия и факторы, обуславливающие наиболее выгодный тип конформации, имеют важнейшее значение для объяснения как химических, так и физических свойств углеводов...» [1, с. 23].

Указанные молекулы (мономеры) соединены между собой в строгой последовательности, когда гидроксил у $C_{(1)}$ образует простую эфирную связь с гидроксильной группой у $C_{(4)}$ другой молекулы глюкозы. При этом у $C_{(1)}$ возникает ацеталь, т. е. две простые эфирные связи (рис. 3.1). Ацетали устойчивы в щелочной среде и достаточно легко гидролизуются в кислой с образованием спиртовых гидроксидов. Причем в связи с определенной направленностью кислорода относительно $C_{(1)}$ возникает так называемая β -связь. Она обозначается как 1 $\rightarrow$ 4- β -глюкозидная связь. Такие связи повторяются строго и многократно, в результате чего возникает полимерная линейная макромолекула. Особо следует отметить, что каждое элементарное звено повернуто относительно другого на 180° (см. рис. 3.1), что позволяет относить целлюлозу к стереорегуляторным полимерам синдиотактического типа. Нужно отметить, что такого рода полимерные макромолекулы образуются в процессе биосинтеза в клетках древесных растений. Важно также, что целлюлоза синтезируется в клетках подавляющего большинства растительных организмов. В итоге, если в мономерной глюкозе содержится пять гидроксильных групп, то в элементарном звене макромолекулы их число сократилось до трех: у $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ и $C_{(6)}$. Другой особенностью полимерной молекулы представляется наличие двух концевых звеньев, существенно отличающихся по содержанию функциональных групп: на одном конце глюкопиранозный остаток содержит четыре гидроксильных группы (добавляя гидроксил у $C_{(4)}$), а на другом конце сохраняется полуацетальная структура, которая при определенных условиях размыкает пиранозный цикл, и у $C_{(1)}$ образуется альдегидная группа, имеющая характерные реакции, в частности, она легко окисляется, что часто используют для ее определения. В элементарном звене макромолекулы, как отмечалось, три гидроксильных группы – одна из них первичная у $C_{(6)}$ и две вторичные – у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. Как показали исследования, две последние неравноценны и в одинаковых условиях могут проявлять различную реакционную способность. Количество звеньев в макромолекулах, или степень полимеризации (СП), различных растений определялось неоднократно. Особое внимание уделялось образцам природной целлюлозы, содержавшим наименьшее количество посторонних соединений – различных других полисахаридов и лигнина. Указанным

требованиям отвечает целлюлоза однолетних растений (хлопок, лен, конопля и др.) и синтезируемая бактериями. Уже первые работы показали, что СП целлюлоз указанных растений колебалось в пределах 6500–9500 [4, 5]. Причем, если по одним данным кривая распределения СП имела один узкий максимум [4], то по другим – максимумы наблюдались при СП 1500, 5500 и 11500 [5]. Измерения показали, что целлюлоза первичной стенки (оболочка) и вторичной (S_2) хлопковых волокон имела соответственно СП 5800–7000 и 11200–12800 [6]. Несколько иные результаты были получены при определении СП целлюлоз хлопка из неоткрывшихся коробочек: по одним данным она достигала 15300 [7], по другим – 12500 [9], а из открывшихся – 8100 [7]. У целлюлозы лубяных волокон (лен, конопля, джут и др.) СП составляла 9000 [7]. У бактериальной целлюлозы через 5 дней роста СП равнялась 6200, а спустя 16 дней – 3750 [8]. СП целлюлозы хвойных и лиственных пород находилась в пределах 7500–10300, папоротника – 8300, а для растений – предшественников папоротниковых – 2000–4000 [7]. У целлюлозы древесных растений СП обычно несколько ниже чем у волокон однолетних: у лиственницы 3600–3700 [10] и 4000 [11], осины 3500 [12], а ели и сосны соответственно 7000 и 7200 [13]. Для целлюлоз коры характерен большой разброс данных: у пихты СП равнялась 216 и 7200, ели 412 и 7100, сосны 702 и 10300 [14]. В другой работе СП целлюлозы коры ели составляла 630 и 2800, а бука 840 и 3300 [15]. Нужно отметить, что в производственных процессах получения целлюлозы из древесины происходит снижение СП: у сульфитных небеленых целлюлоз из лиственницы СП составляло 1970, а после отбелки она снизилась до 1580 [16]. Приведенные величины СП представляют собой средние значения. Обычно для определения средней СП и молекулярно-массового распределения используют растворы самой целлюлозы или ее производных. Огромное значение в такого рода исследованиях имеет определение условий, предотвращающих деструкцию макромолекул как на стадиях подготовки образцов, так и при самом определении. Наибольшее распространение нашел способ определения СП путем перевода целлюлозы в ее азотнокислые эфиры (нитроцеллюлозу) с применением вискозиметрического метода. При проведении исследований выяснилось, что на величину СП влияет много различных факторов, особенно состав нитрующей смеси, степень замещения гидроксильных групп, определяемая также условиями проведения процесса, растворитель нитроцеллюлозы, температура и т. д., так что для получения сопоставимых результатов все параметры необходимо привести к стандартным условиям [17]. Отмеченный факт снижения СП при выделении целлюлозы, переводе ее в производные и в процессе самого измерения издавна обращал на себя внимание и объяснялся разными причинами. Некоторые

авторы связывали это явление с присутствием в макромолекуле некоторого количества не ангидроглюкозных звеньев, а других моносахаридов, например, ксилозы или арабинозы, что ослабляет связи в полимере [18]. Однако обнаружение в α -целлюлозе из древесины сосны маннозы [19] стали объяснять присутствием одного из представителей гемицеллюлоз – глюкоманнаном. В ряде работ высказывается мнение, что наряду с замкнутыми пиранозными циклами в макромолекуле содержатся открытые звенья, т. е. без полуацетальной связи $C_{(1)} \rightarrow C_{(5)}$ и в них присутствуют разные функциональные группы – альдегидные ($-CHO$), карбоксильные ($-COOH$) и две добавочные гидроксильные группы у $C_{(1)}$ и $C_{(5)}$ [20, 21], что является «слабым» местом в макромолекуле. Наряду с влиянием на стабильность β -глюкозидной связи указанных выше факторов было предположено, что основной причиной служат возникающие в отдельных участках макромолекулы напряженные состояния, связанные с условиями образования надмолекулярных структур [22], что ведет к возникновению «слабых» мест в количестве 4–5 на 10000 глюкозидных связей у нативного хлопка. В качестве структурного фактора, ведущего к ослаблению β -глюкозидной связи, можно рассматривать наличие различных конформеров, один из которых принят в качестве основного – это K1 или C1. Хотя конформер, обладающий минимумом свободной энергии и образующий прочные водородные связи, доминирует, но в цепи могут находиться и другие формы [23]. Некоторые авторы считают, что вообще в макромолекуле форму «кресла» в варианте C1 имеют только конечные звенья, но при обработке щелочью в такую конформацию могут переходить звенья в середине молекулы [24].

Обращает на себя внимание гигантская по меркам микромира длина макромолекулы целлюлозы – принимая по продольной оси размер элементарного звена $5,15\text{\AA}$, при СП 10000 получаем $0,00515\text{ мм}$. Хотя мнение о том, что целлюлоза является высокомолекулярным соединением, высказывались еще в конце XIX в. и начале XX-го [25, с. 370], доказательству ее мономолекулярности посвящена практически целая монография [25]. Так, на основании криоскопических определений растворов производных целлюлозы и изучения медноаммиачных растворов самой целлюлозы автор считал, что «...оба метода исследования, проведенные независимо друг от друга, указывают не только вообще на малую величину молекул целлюлозы или ее производных в растворе, но и на одну и ту же величину молекул – равную молекуле глюкозана...» Или другое мнение этого же автора: «Эти выводы сводятся к тому, что уже в натуральном волокне имеются молекулы целлюлозы $C_6H_{10}O_5$, так что целлюлозное волокно состоит из молекул $C_6H_{10}O_5$...» [25, с. 392–393]. Это было время становления науки о высокомолекулярных соединениях. Исходя из

стереорегулярного строения макромолекулы, целлюлоза должна иметь упорядоченное строение. Действительно, еще в середине XIX в. на основе поляризационно-оптических исследований растительных клеток была выдвинута гипотеза о том, что растения содержат «кристаллики» веретенообразной формы, названные мицеллами, длина которых в продольном направлении достигает 0,1–0,2 мм [25, с. 13, 263]. В первой четверти XX в. было показано, что указанные мицеллы образует целлюлоза и что они являются ее «кристалликами» [25, с. 13]. Уже тогда было высказано мнение, что размер молекулы целлюлозы больше размера «кристаллита» [25, с. 388]. В дальнейшем в связи с совершенствованием методов рентгеноструктурного анализа было показано, что мицеллы представляют собой упорядоченные, т. е. имеющие трехмерный порядок, участки макромолекул целлюлозы. Сохраняется также положение, согласно которому макромолекулы проходят через ряд более и менее упорядоченных зон. Уже ранние работы, связанные с использованием рентгеновских лучей, указывали на взаимное параллельное расположение звеньев молекул целлюлозы относительно друг друга, и на основании картин рассеивания этого излучения предлагались варианты элементарной ячейки «кристаллитов» целлюлозы [25]. Однако научно обоснованная структура элементарной ячейки была предложена в середине 30-х гг. прошлого века, и все последующие работы в той или иной мере отталкиваются от указанной модели. Последние данные в этой области обсуждаются на широком спектре целлюлоз различного происхождения и технологических обработок и показана неоднозначность получаемых результатов [26]. Согласно первым данным рентгеноструктурного анализа упорядоченные участки («мицеллы») имели поперечный размер в среднем $50\text{\AA}$ и длину $600\text{\AA}$ и более [27] или $50\text{--}100\text{\AA}$, а длину $450\text{--}600\text{\AA}$ [28]. Многочисленные микроскопические, а затем и первые электронно-микроскопические исследования, связанные с попытками определить основные параметры (ширину и длину) фибриллярных образований, т. е. продольных нитеобразных структур, образующихся при механическом воздействии на самые различные волокна, давали другие величины – ширина самых тонких единиц составляла $80\text{\AA}$ [29], $100\text{--}150\text{\AA}$ [39], $250\text{\AA}$ [30]. Нужно подчеркнуть, что фибриллярные образования диаметром до $200\text{\AA}$ впервые отчетливо наблюдали в первичной оболочке (Р) при электронно-микроскопических исследованиях молодых клеток без какого-либо механического воздействия еще до возникновения вторичной стенки. Причем характерное строение ее было выявлено как у хлопковых волокон [32], так и у камбиальных клеток хвойных [33] до и после их деления. Особенностью строения этой оболочки (Р) является индивидуализация микрофибрилл диаметром $100\text{--}200\text{\AA}$ и неопределенной длины, образующих между собой взаимопере-

плетенную сетку, которая погружена в аморфную массу различных веществ. Эти соединения легко растворяются в 2% растворе NaOH, что позволяет достаточно четко наблюдать беспорядочно переплетенные микрофибриллы [34]. Подобная картина наблюдается также при действии разбавленных растворов кислот, когда аморфные вещества удаляются и остается ясно просматриваемая сеть микрофибрилл [35]. На основании микроскопических, электронно-микроскопических и рентгеновских исследований предлагались различные иерархические построения целлюлозных макромолекул. Так, например, выдвигалась следующая схема агрегации полимерных молекул целлюлозы: собственная ширина молекулы (элементарного звена) $5\text{\AA}$, кристаллиты целлюлозы толщиной $100\text{--}150\text{\AA}$, фибриллы целлюлозы $100\text{--}200\text{\AA}$, связки фибрилл – $0,1\text{--}0,2\text{ мкм}$, пряди фибриллярных связок – $0,2\text{--}0,5\text{ мкм}$ [30]. Другую схему построения предложил один из «отцов» [36] создания учения об образовании и строении клеточной стенки растений на основе комплекса физико-химических методов и химических исследований: макромолекулы целлюлозы образуют элементарную фибриллу в поперечнике $30 \times 70\text{\AA}$. Центр ее состоит из кристаллических мицелл, чередующихся с аморфной частью, при соотношении между ними $70 : 30$. Наружную часть элементарных фибрилл составляет паракристаллическая зона, т. е. менее упорядоченная, благодаря которой осуществляется боковая агрегация их в микрофибриллы, которые также могут образовывать более крупные фибриллы. Автор отмечает, что аморфная и паракристаллическая части построены из идентичных молекул целлюлозы. В противоположность указанным микрофибриллярным образованиям, которые относятся к вторичной стенке клетки (S_2), у первичной стенки паракристаллическая зона микрофибрилл занимает больший объем и в нее входят наряду с целлюлозой гемицеллюлозы и пектиновые вещества, которые препятствуют дальнейшей агрегации. Более того, СП целлюлозы Р ниже чем в S_2 [36]. Размер элементарных микрофибрилл в $35\text{\AA}$ у природных волокон и в трахеидах белых сульфатных целлюлоз из сосновой древесины был обнаружен при электронно-микроскопических исследованиях [37]. Субмикроструктуры шириной $30\text{\AA}$ наблюдали при аналогичном исследовании водорослевой целлюлозы (*Valonia*) и целлюлозы тополя [38]. Микрофибриллы *Valonia macrophysa* шириной $165\text{--}225\text{\AA}$ при действии ультразвука или при гидролитической обработке распадались на структуры шириной $30\text{\AA}$. Авторы отмечают, что контрастирующие вещества не проникали в паракристаллическую зону элементарных фибрилл. Они особо указывают, что после вышеотмеченных воздействий вдоль фибриллярных структур видны точки надлома. В случае целлюлозных фибриллярных образований древесины тополя ультразвуковые и гидролитические обработки ведут к образованию над-

ломов вдоль них с периодичностью 400–500Å, чего не наблюдалось в необработанных препаратах. На этом основании авторы делают важный вывод о том, что у элементарных фибрилл отсутствуют аморфные (менее упорядоченные) области и что они представляют однородные кристаллические пряжи, в которых имеются дислокации – нарушение структуры [38]. Хотя подавляющее число авторов принимает за начальную структурную единицу элементарную фибриллу шириной 35Å, имеются данные и другого рода. На основании многочисленных электронно-микроскопических измерений у самых различных целлюлозных материалов наименьшие фибриллярные образования имели ширину от 8Å до 36Å при среднем диаметре 21Å. У значительной части тончайших целлюлозных «нитей» диаметр составлял 10–12Å, у другой – 22–27Å и только у небольшого количества – около 35Å [39]. Тем не менее, следует обратить внимание на некоторые особенности в строении элементарных фибрилл, которые выражаются в том, что из 36 образующих их цепных молекул половина составляет ядро, а половина макромолекул расположена в наружной, паракристаллической зоне. Вследствие этого на поверхности их имеется некоторый избыток энергии, что обуславливает агрегацию элементарных фибрилл в микрофибриллы. Согласно такой модели, предложенной для вторичных стенок растительных клеток, наружная зона элементарных фибрилл состоит исключительно из макромолекул целлюлозы [40]. У микрофибрилл первичной стенки признается присутствие неглюкозных углеводов. Несколько иное толкование представлено, например, в работе [41], когда, признавая построение ядра (центральной части) микрофибрилл из целлюлозных макромолекул, не отвергается участие и других углеводов в построении паракристаллической зоны. Причем считается, что у разных растений расположение цепных макромолекул в ядре неодинаково, а вдоль микрофибрилл имеет место чередование участков различной плотности [41].

Ранее упоминалось, что в огромных макромолекулах целлюлозы имеются слабые места. Их условно можно назвать слабыми местами первого порядка, так как в ходе изучения поведения природных и технических целлюлоз, в том числе регенерированных из растворов или из производных, было обнаружено, что агрегированные макромолекулярные образования распадаются на частицы удлинённой формы, имеющие упорядоченное строение. Их отождествили с теми структурами, которые издавна определяли как «мицеллы». Такие частицы образуются при действии на целлюлозный материал разбавленных водных растворов кислот (гетерогенный гидролиз) или растворов кислот в абсолютных спиртах (алкаголиз).

Распад целлюлозных микрофибрилл при гетерогенном гидролизе и этанолизе (среда – этиловый спирт) на кристаллиты и их агрегаты извес-

тен давно [25]. При изучении кинетики этих процессов было установлено, что вначале он идет с большой скоростью, но растворяется лишь небольшая часть, а затем резко тормозится и в результате получают частицы – кристаллиты (мицеллы), фрагменты бывших макромолекул с так называемой предельной степенью полимеризации (ПСП). Наименьшие размеры кристаллитов были визуализированы только с созданием электронных микроскопов с высокой разрешающей способностью. В зависимости от природы целлюлозного материала и его предыстории получают частицы различных размеров, но всегда удлинённой формы. Наименьшая их ширина составляет примерно 35Å, т. е. соответствует данным рентгеноструктурного анализа [28, 38, 41, 42, 43, 44, 45]. Длина этих кристаллитов колеблется от 500Å [42] до 750Å [43]. Типичный размер кристаллита в 90 x 500Å был определен при электронномикроскопическом изучении действия гетерогенного гидролиза на сульфитную целлюлозу, предназначенную для производства искусственных волокон [44]. Авторы отмечают преимущественную агрегацию кристаллитов в продольном направлении, в результате чего образуются «ложные» фибриллы, которые, в свою очередь, могут укрупняться до размеров 0,3 x 2,5 мкм. При гетерогенном гидролизе хлопка был получен порошок с размером частиц от 0,5 мкм до 130 мкм, при ПСП 165. На этом основании авторы делают вывод, что такие частицы представляют собой агрегаты кристаллитов, так как указанному значению ПСП соответствует длина молекулы в 0,850 мкм [45]. Они считают, что природная целлюлоза представляет систему микрокристаллитов с дефектами структуры, соединенных в поперечном направлении водородными связями. При изучении действия гетерогенного гидролиза и этанолиза на целлюлозу древесины ели, сосны и осины, а также полученных из них сульфитных и сульфатных целлюлоз (с предгидролизом и без него) было установлено, что в неводной среде ПСП кристаллитов ниже чем в водной [46]. Приведенный крайне ограниченный ряд работ из их огромного числа свидетельствует о наличии у макромолекулярных агрегатов зон с большей доступностью и, по-видимому, меньшей прочностью 1→4-β-глюкозидных связей в полимерных молекулах, причем эти зоны, как правило, расположены регулярно, а не беспорядочно вдоль надмолекулярных структур. Объяснить такие особенности наличием в макромолекулах целлюлозы иных углеводов или присутствием других функциональных групп, как это предлагалось для «слабых» мест невозможно, так как их можно установить различными химическими реакциями и физико-химическими методами (ИК-, УФ-спектроскопия). Нужно особо подчеркнуть, что гидролиз тех же целлюлоз в гомогенной среде, т. е. в растворе, носит иной характер – скорость его в этом случае всегда выше, нежели в гетерогенных условиях [2, с. 162–163], и он протекает

равномерно, не имея двух, столь сильно различающихся стадий [22]. Однако даже в этих условиях скорость разрыва гликозидных связей зависит от вида целлюлозы и ее предистории. Так, древесные целлюлозы гидролизуются примерно в два раза быстрее, нежели хлопковые, а скорость гидролиза целлюлозы для искусственного шелка была снижена при восстановлении боргидридом альдегидных и кетонных групп [47]. Авторы связывают разную скорость гидролиза с присутствием карбонильных и карбоксильных групп, которые влияют на прочность ацетальных связей. Очевидно, относительно высокую скорость реакции в более доступных зонах при гетерогенном гидролизе можно объяснить их структурными особенностями. Наличие участков, отличающихся повышенной реакционной способностью, отмечалось не только по отношению к гидролизу, но и ко многим другим реакциям [2]. В одной из работ [28] такие зоны рассматриваются как области спирального расположения цепей – участки цепей между собой идут параллельно, как и в упорядоченных зонах, но не прямолинейно, а спирально [28]. Некоторые авторы считают такие участки дислокациями в упорядоченных структурах [38]. В связи со структурным фактором следует обратить внимание на принятое взаимное расположение элементарных звеньев относительно друг друга – считается, что каждое последующее звено повернуто относительно предыдущего на 180° (см. рис. 3.1). Можно предположить, что на некоторых участках поворот звеньев осуществляется под другими углами, что приводит к повышенной напряженности ацетальных связей и их ослаблению. О такой возможности, на наш взгляд, говорит факт резкого снижения ПСП при переосаждении целлюлозы из растворов, где цепи не связаны друг с другом и возможности вращения вокруг гликозидной связи резко возрастают. Так, например, при гетерогенном гидролизе хлопковой целлюлозы при начальном значении ее СП 11500 была получена величина ПСП в 750. При переосаждении этой целлюлозы из раствора и последующем гетерогенном гидролизе значение ПСП стало равным 144. Аналогично, при начальном значении СП сульфитной целлюлозы в 2400 после гетерогенного гидролиза величина ПСП равнялась 600. При растворении этой целлюлозы, последующего осаждения и гетерогенного гидролиза значение ПСП составило 99 [43]. Однако сложности интерпретации надмолекулярной структуры целлюлозы этим не ограничиваются. Неоднократно отмечалось параллельное расположение молекул между собой, но здесь различают два возможных варианта, в одном из которых все звенья в цепях идут в одном и том же направлении, тогда как в другом – звенья одной следуют в противоположном направлении по отношению к соседней; это так называемое антипараллельное расположение цепей (рис. 3.2, а). Известно, что вначале было принято параллельное расположение макромо-

лекул, но после детализации был сделан вывод, что они направлены антипараллельно [40]. Об этом, по-видимому, свидетельствуют опыты по окислению конечных альдегидных групп в макромолекулах щелочным раствором азотнокислого серебра. При параллельном расположении молекул окисление альдегидных групп должно было происходить только у одного конца микрофибриллярных структур, получаемых при диспергировании исходного материала. При антипараллельном расположении альдегидные группы имеются на обоих концах микрофибрилл. Контроль процесса вели с помощью электронного микроскопа путем фиксации электронноплотных участков за счет отложения коллоидного серебра в результате его восстановления до металлического состояния и возможного образования солей серебра при взаимодействии его ионов с образующимися карбоксильными группами. Наблюдения показали, что окисление происходит одновременно и с одинаковой скоростью с обоих концов микрофибриллярных структур. В опытах использовали целлюлозу рами, бактериальную и целлюлозу водоросли *Valonia macrophysa* [48]. Однако и этот вопрос до сих пор не нашел своего решения [26].

В свое время (1960–1961 гг.) в СССР велась дискуссия о фазовом состоянии целлюлозы – относится ли она к аморфным или кристаллическим веществам. Противники кристаллического строения целлюлозы обосновывали свое мнение тем, что невозможно получить этот полимер в кристаллическом состоянии, так как температура термической деструкции целлюлозы ниже ее температуры стеклования, т. е. ниже той, при которой возможна подвижность сегментов макромолекул с их взаимным упорядочиванием [49, 50]. Эти утверждения базировались на изучении искусственных гидратцеллюлозных волокон, где признавалась взаимная ориентация макромолекул с образованием межмолекулярных связей, но без возникновения дальнего порядка. Большинство же советских ученых отвергло теорию аморфного строения целлюлозы и считало, что именно за счет регулирования образования упорядоченных областей можно создавать материалы с соответствующими высокими значениями физико-механических свойств [51, 52, 53]. Они отстаивали позиции аморфно-кристаллического строения целлюлозы и указывали на игнорирование многочисленных данных рентгеноструктурного анализа многих высокоорганизованных образцов природной целлюлозы (бактериальная, водорослевая, рами, лен, хлопок и др.). Однако несколько позднее автор теории аморфного строения целлюлозы признал возможность совместного сосуществования аморфных и кристаллических участков в одной и той же надмолекулярной структуре: «... в любом кристаллическом полимере неизбежно содержатся неупорядоченные или плохо упорядоченные области, которые обычно рассматривают как аморфные ... в кристалличе-

ском полимере действительно имеются аморфные области..., но имеются и области несовершенного строения...» [54, с. 150, 152]. Более того, примерно в то же время были получены единичные кристаллы как ее производных, так и собственно целлюлозы [55]. Кристаллы чистой целлюлозы были получены из низкоконцентрированных водных растворов путем медленного омыления ацетата целлюлозы. При 90 °С они увеличивались в размерах, достигая величины 15 x 30 мкм. Эти кристаллы имели решетку не природной целлюлозы (Ц), а регенерированной – ЦП. Авторы делают вывод, что указанные упорядоченные образования являются единичными кристаллами. Для возникновения таких кристаллов требуется, чтобы участки макромолекулы были параллельны, но повернуты друг относительно друга на 180°, т. е. чтобы имело место антипараллельное расположение сегментов молекулы. Такое расположение считается реализуемым при повороте четырех элементарных звеньев вокруг гликозидной связи 1→4 [55]. Монокристаллы целлюлозы получали также при омылении ее эфиров в водных растворах кислоты и спиртовым раствором едкого натра при разных температурах. Процесс кристаллизации длился от 10–24 часов до 4–10 суток. Полученные кристаллы изучали с помощью электронного микроскопа. Кристаллы имели решетку ЦП [56].

В серии работ было установлено, что трикарбонилат целлюлозы образует палочкообразные структуры при его осаждении из раствора. При электронно-микроскопических исследованиях был определен их размер, максимальная длина для таких стержнеподобных структур составляла 700Å, что соответствовало 135 глюкозным звеньям. Причем, независимо от СП (СП 7000, фракции с СП 4200, 1620 и 1200) максимальная длина указанных структур оставалась одной и той же. Авторы делают вывод, что подобные образования возможны только путем складывания одной или нескольких макромолекул [57, 58]. Позднее кристаллы целлюлозы были получены путем медленного разбавления водой ее растворов в трифторуксусной кислоте. Процесс образования и формирования их длился несколько недель. Выделенные кристаллы имели форму пластинок, состоявших из слоев фибриллярных образований [59].

Эти и другие работы показали, что целлюлоза и ее производные подобно синтетическим полимерам способны образовывать единичные кристаллы за счет складывания отдельных сегментов макромолекулы. Феномен складчатых молекул привел к возникновению новых моделей надмолекулярных структур целлюлозы. С учетом данных рентгеноструктурного анализа и электронно-микроскопических исследований высказано мнение [60], что в качестве исходной, основной единицы выступает у природной целлюлозы протофибрилла, представляющая собой плоскую ленту в виде плотной спирали, ширина которой составляет 35Å. В ре-

зультате их агрегации образуются микрофибриллы шириной около 175Å, которые не имеют аморфных участков, но вследствие изгибания макромолекул имеет место дефектность структуры [60]. Как следует из этих представлений, у микрофибрилл отсутствует паракристаллическая зона и нет места для гемицеллюлоз. Подводя итоги своих исследований по структурам, образующимся при осаждении различных производных целлюлозы из растворов, авторы пришли к выводу, что размеры, форма и строение образующихся надмолекулярных агрегатов зависят от многих факторов: вида производного целлюлозы, условий осаждения, СП макромолекул. При СП около 7000 молекулы имеют длину 35000Å и образуют палочки длиной 500Å. Следовательно, здесь имеет место складчатость макромолекул. Такие палочкоподобные образования агрегируются не в продольном, а поперечном направлении, т. е. своими боковыми поверхностями [60]. При СП производных ниже 1000 выпадают шестиугольные единичные кристаллы, но при концентрации более 1 г/л и СП более 1000 возникают фибриллярные структуры с преимущественно вытянутыми цепями разного диаметра [61]. В итоге авторы предложили свою модель возникновения и строения элементарной фибриллы, где предусмотрена складчатость макромолекул [61]. Нужно отметить, что представленные модели построения надмолекулярных структур целлюлозы основаны на экспериментах с очень разбавленными растворами ее производных (0,01 ÷ 0,05 г/л) и протеканием процессов в течение продолжительного времени. По-видимому, в этих условиях создаются возможности для самоупорядочения путем многократного сложения длинных молекул.

Концентрации целлюлозы и ее производных при получении искусственных волокон на несколько порядков выше. Например, при производстве вискозных волокон концентрация ксантогената целлюлозы в прядильном растворе составляет 7,5–9% [2, с. 294]. При этом огромное значение для свойств получаемых волокон имеет их структура, которую можно формировать и регулировать путем вытяжки еще нестабилизированных нитей. Вискозные растворы состоят из широкого спектра частиц – начиная от некоторого количества отдельных молекул до сохранения структурных остатков исходного волокнистого материала [62]. При вытяжке кристалличность получаемых гидратцеллюлозных материалов может достигать 0,81–0,86 [63]. Совершенно ясно, что условия формирования и время для образования надструктур несопоставимы с теми, при которых происходит выделение единичных кристаллов или других агрегатов макромолекул, где признается их складчатость. Причем у высаженной целлюлозы кристаллиты имеют решетку ЦП. Все это свидетельствует о глубоких изменениях в исходной структуре целлюлозных волокон. Концентрации ксантогената в растворе и тем более при регенерации целлюлозы ни в коей мере не спо-

собствуют свободному перемещению макромолекул или их частей. Тем не менее при направленной ориентации молекул относительно друг друга возникают упорядоченные структуры, определяемые различными физико-химическими методами. В любом случае, складываются или нет макромолекулы между отдельными их участками, возникают связи, ведущие к образованию кристаллических участков (мицелл), что фиксируется методами рентгеноструктурного анализа. Единственными функциональными группами в элементарном звене макромолекулы природной целлюлозы являются гидроксильные, из которых одна первичная – у $C_{(6)}$ и две вторичных – у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. В настоящее время считается общепризнанным взаимодействие между гидроксильными группами соседних цепей, что обуславливает единство материала как физического тела. Однако это взаимодействие носит различный характер – в одних местах функциональные группы расположены в определенном порядке и связи между ними стабильны. Это кристаллиты (мицеллы). В других участках связи неупорядочены, лабильны и легко разрушаются под влиянием различных факторов. Это аморфные участки, куда реагенты проникают в первую очередь. Взаимодействие между гидроксильными осуществляется через так называемые водородные связи, когда водород одного гидроксила, не теряя связи со своим кислородом, ориентируется и сближается с кислородом другой гидроксильной группы. Энергия водородной связи относительно невелика, но силы взаимодействия оказываются значительными, поскольку возникает множество таких связей. Однако не все гидроксилы включаются в межмолекулярные связи, часть из них образует водородную связь в пределах той же молекулы. На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что в сухом целлюлозном материале практически все гидроксилы включены в водородные связи. Колебательные спектры элементарного звена, $-C-C-$ и $C-H$ -связей, гидроксильных и других функциональных групп расположены в инфракрасной области спектра (ИК-область) – 3–15 мкм и соответственно в области частот 3350–667 cm^{-1} . Поэтому метод ИК-спектроскопии широко использовался при изучении состояния и изменения водородных связей. В одном из вариантов (рис. 3.2, б) гидроксилы элементарной ячейки Ц с антипараллельным расположением цепей образуют как внутри-, так и межмолекулярные водородные связи: гидроксил при C_3 одного звена ориентируется относительно кислородного мостика 1→5 соседнего звена той же молекулы, у которого гидроксил при C_6 образует водородную связь с кислородом глюкозидной связи 1→4 соседней макромолекулы. Предложены различные схемы образования водородных связей, но ни одна из них полностью не отвечает имеющимся экспериментальным данным и теоретическим представлениям [64, с. 24–25]. С введением феномена водородной связи стала ясной ее роль в качестве энергетического структурообразую-

щего фактора надмолекулярных образований. Однако однозначно обоснованные схемы межмолекулярных связей до сих пор отсутствуют. Факт существования достаточно прочных связей доказывался неоднократно, в том числе на основе изучения изменения ИК-спектров.

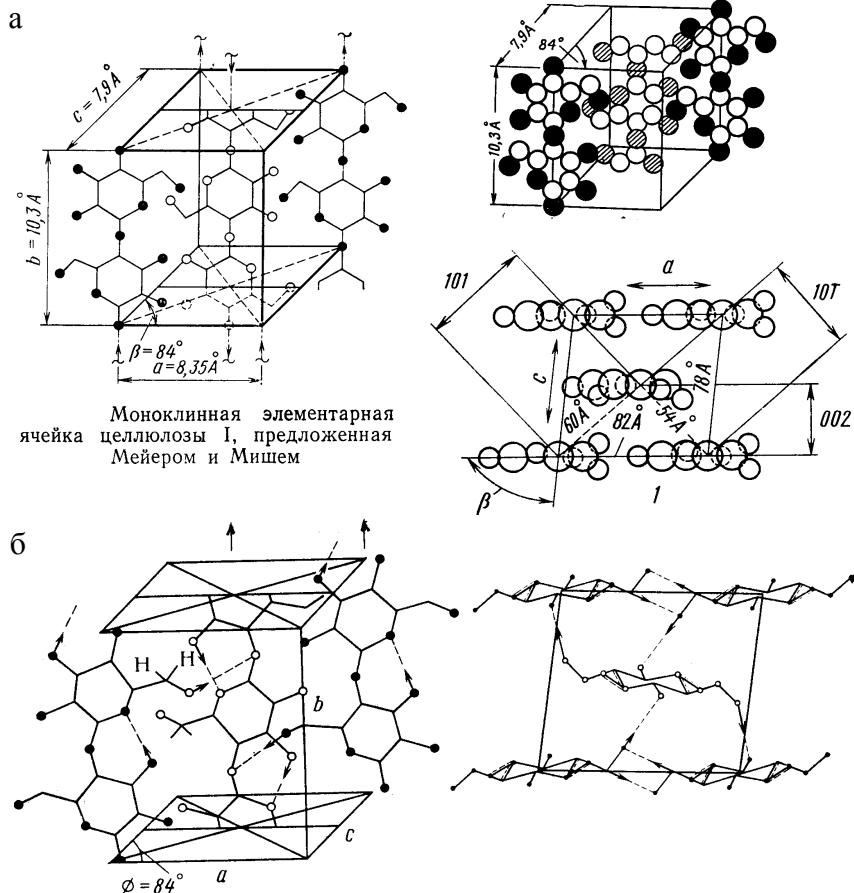


Рис. 3.2, а. Некоторые варианты представления элементарной ячейки Ц1: а, в, с – размеры (Å) элементарной ячейки в направлении соответствующих осей при ее пространственном трехмерном изображении, $\leftrightarrow a$, $\leftrightarrow c$ – направления осей при проектировании ячейки на плоскость ас. 101, 10Т, 002 плоскости элементарной кристаллической ячейки при рентгеноструктурных исследованиях. б. Водородные связи целлюлозы I согласно Лиангу и Марчессолту

Известно, что имеются прочные упорядоченные водородные связи, характерные для кристаллитов, и лабильные в аморфных областях. Экспериментами по обмену обычного водорода в гидроксильных группах на дейтерий и тритий было подтверждено положение о различной доступности гидроксильных групп. В первую очередь этот обмен происходил в аморфных областях, что фиксировалось изменением ИК-спектров в случае дейтерия и по интенсивности радиации в случае трития [65, 66]. Считается, что при обмене происходит вначале разрыв нестойких водородных связей, а затем уже собственно обмен. В природной высокоорганизованной целлюлозе (бактериальной) около 50% гидроксильных групп недоступны для обмена, тогда как у регенерированной целлюлозы всего 20% [65]. Обмен можно увеличить, если предварительно обработать целлюлозу раствором едкого натра. Для определения доступности ОН-групп у древесных целлюлоз был использован также метод обмена на тритий. Оказалось, что доступность еловой целлюлозы к обмену составляет 61%, а у березовой 53% [65]. В одной из работ [66] было показано, что атомы водорода у всех гидроксильных групп могут быть заменены на тритий при многократной циклической обработке (смачивание–высушивание) целлюлозы. Причем число циклов зависит от температуры – при 110 °С их 35, при 120 °С – 20. Вместе с тем отмечается, что в первую очередь происходит замещение водорода на тритий в доступных зонах, и только потом процесс распространяется на упорядоченные участки [66]. Одновременно подчеркивается, что процесс обмена не распространяется на водороды, связанные непосредственно с атомами углерода. Водородные связи считаются ответственными за образование не только элементарных фибрилл и микрофибрилл, но и за дальнейшее укрупнение их с возникновением макрофибрилл, хотя этот процесс некоторые связывают с силами Ван-дер-Ваальса [67]. В целом фибриллы образуют плотную массу вторичной стенки клеток у всех древесных растений. Не останавливаясь здесь на деталях строения, нужно отметить ее слоистость, которая не всегда различима [68, 69]. При вышеизложенных построениях элементарных и микрофибрилл можно понять довольно легкую проницаемость воды, водных и др. растворов в межфибрилярное пространство, что вызывает набухаемость волокна и более четкое его расслоение. Однако пенетрация не может объяснить трудное разделение вторичной стенки как древесных, так и особенно хлопковых волокон при механическом воздействии – размоле. Практика многих лет показывает, что для фибриллирования, т. е. для разделения слоистой структуры на группы фибрилл, требуется затратить значительный расход энергии. Плотная спиральная структура основных фибриллярных образований не может объяснить наличие между

ними прочных связей и роль, место и значение таких компонентов древесных растений как гемицеллюлозы и лигнина в построении клетки.

Нужно также отметить, что давно указано на схожесть в структуре стенки клетки различных растительных организмов [70]. Для всех них рассматривается одна схема организации фибриллярных образований. На наш взгляд, у древесных растений существует не один, а два варианта образования надструктур. Первая – у клеток вторичной ксилемы, вторая – у ситовидных клеток вторичной флоэмы и корки. В работах [71, 72] пытались проверить мнение одного из исследователей о возможных различиях целлюлозы коры и собственно древесины методом рентгенодифрактометрии. При изучении древесины и коры (отдельно луба вторичной флоэмы и корки–ритидома) дуба этим методом было показано, что в расположении рефлексов нет каких-либо заметных отличий. Отсюда был сделан вывод, что целлюлоза коры и вторичной ксилемы идентичны, т. е. представляют тип ЦІ. Расчеты индекса кристалличности (CrI) показали, что он у целлюлозы древесины выше (51,07) нежели у луба (43,37) и корки (43,09), разница в значениях индекса у которых практически отсутствовала. Эта работа отвергала предположение о каких-либо различиях в структуре целлюлозы этих частей фитомассы дерева. Более подробное изучение целлюлозы древесины и коры пяти тропических древесных пород методом рентгенографии под большими углами показало, что дифрактограммы независимо от вида деревьев и места взятия образцов имеют одно и то же расположение рефлексов, характерное для ЦІ, т. е. типичную для природной целлюлозы. Однако упорядоченные зоны у целлюлоз древесины в среднем имели диаметр 40Å, у коры – 33Å. Расчеты индексов кристалличности показали, что их величина была наименьшей у ритидома (23,8 и 31,8), несколько больше у образцов луба (31,8 и 37,9) и существенно выше у древесины (46,6 и 48,5) [72]. В этой же работе авторы приводят данные и мнение других исследователей о том, что целлюлоза коры у лиственных пород имеет меньшую кристалличность нежели у хвойных (20% против 30%) и что в целом ее у первых можно рассматривать как аморфную [72]. Приведенная информация не дает никаких оснований считать целлюлозу коры и древесины различными природными модификациями. Изучение коры хвойных методами рентгенографии показало, что корковая часть (ритидом) у сосны и ели характеризуется низким значением индекса кристалличности: $0,22 \div 0,27$ и $0,19 \div 0,22$ соответственно, но целлюлозы относятся к ЦІ [73]. Расчеты показали, что у лубяной части коры этих пород величина CrI выше нежели у корки – $0,38$ и $0,31 \div 0,36$ соответственно. Столь низкие значения индекса кристалличности объясняются не особенностями строения целлюлозы, а присутствием повышенного количества различных аморфных веществ; по мере их извле-

чения индекс кристалличности повышается и становится максимальным у целлюлозы из корки ели, выделенной по методу Кюршнера-Хоффера [74]. Это согласуется с данными по введению низкомолекулярных аморфных соединений в хлопковую целлюлозу: с возрастанием общей аморфной составляющей степень кристалличности снижается, т. е. величина этого показателя коррелирует с массовой долей целлюлозы в образце [75].

Аналогичные данные по степени кристалличности для корки и луба ели были получены при изучении влияния удаления из них различных экстрактивных веществ. Рентгенографирование под большими углами показало, что если у исходной корки CrI составляла $0,19 \div 0,24$, то после экстракции органическими растворителями она возросла до $0,30$, а у выделенной целлюлозы достигла значений $0,51–0,52$. Подобные соотношения имели место и для луба, но как начальные значения CrI у исходной, так и конечные у выделенной целлюлозы были выше нежели у корки [76]. Данная работа была дополнена расчетами ширины областей когерентного рассеяния (ОКР), т. е. кристаллитов. Наименьшая их величина была у корки, несколько больше у луба. ОКР у исходной древесины ели ($2,4$ нм) в небольшой степени превышала ее значение у луба ($1,8–2,2$ нм). Нужно отметить, что обычно для древесины приводятся другие, более высокие значения – $3,8$ нм [77, 78]. Из этих данных можно заключить, что поперечные размеры ОКР целлюлозы у значительной части клеток коры меньше по сравнению с кристаллитами вторичной ксилемы того же древесного растения. Следовательно, можно полагать, что упорядоченные участки целлюлозы коры более дефектны, нежели у собственно древесины [76]. Вместе с тем необходимо принимать во внимание, что луб и корка – это чрезвычайно специфические элементы фитомассы дерева – первый служит для проведения продуктов фотосинтеза из мест их образования к формирующимся клеткам в период их роста, а вторая – для защиты от внешних воздействий самого различного вида. Основную массу луба составляют так называемые ситовидные клетки, оболочка которых состоит из первичной и одного слоя вторичной стенки [79]. Особенность луба проявляется в отсутствии лигнина как в межклеточном пространстве, так и в стенках ситовидных клеток, это – неодревесневшие клетки прозенхимного типа [79, 80, 81]. Клетки корки в основном небольшого размера, стенки их пропитаны и полости заполнены различного рода веществами. Тем не менее все вышеприведенные данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что целлюлоза коры и древесины в природном состоянии относятся к одному и тому же типу – Ц, но несколько отличаются по размерам ОКР. Хотя метод ИК-спектроскопии широко используется в химии дре-

весины, но информация, касающаяся сравнения указанных целлюлоз этим методом, крайне скудна. Например, в монографии, посвященной целлюлозе и ее производным, приведены лишь ИК-спектры целлюлозы древесины и коры тополя, где отсутствуют какие-либо существенные отличия [82, с. 74, 237]. Подобные результаты были получены при изучении ИК-спектров сульфитных и сульфатных целлюлоз из древесины и луба ели с использованием методов численного дифференцирования – число полос поглощения и положение их максимумов существенно не различались [83]. Однако более тщательный анализ показал, что именно в области водородных связей ($3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) имеются определенные различия. Более явно они проявились в области межмолекулярных водородных связей ($3230\text{--}3460\text{ см}^{-1}$). Так, в спектрах сульфитных и сульфатных целлюлоз из древесины сосны, ели, березы и осины в этой части спектра имели место 4 полосы поглощения, тогда как у сульфатной целлюлозы из луба ели и сульфитных целлюлоз из луба ели, сосны и осины они отсутствовали. Эти и др. отличия позволили высказать мнение, что целлюлозы из луба имеют несколько иные в энергетическом отношении межмолекулярные водородные связи [84, с. 333].

Как следует из вышеизложенного, ни методы рентгеноструктурного анализа, ни ИК-спектроскопии не дают прямой информации о каких-либо принципиальных отличиях в надмолекулярных структурах целлюлозы коры и вторичной ксилемы. На наш взгляд, решающим критерием в этом отношении может служить их поведение при размоле. Высокая энергоемкость этого процесса, необходимая для разделения сплошной массы оболочек клеток на отдельные слои, пучки макро- и микрофибрилл, а также на отдельные макро- и микрофибриллы, как раз связывается с сильным взаимодействием между ними за счет водородных и др. сил. Особенностью целлюлозных масс из коры является их чрезвычайно легкая размалываемость, т. е. за крайне короткий срок размол достигается очень высокий помол в градусах Шоппер-Риглера ($^{\circ}\text{ШР}$) [85, 86, 87]. Нужно отметить, что в свое время метод ИК-спектроскопии использовали для оценки степени кристалличности [88]. Согласно проведенным исследованиям была установлена корреляция между степенью кристалличности у ЦI и ЦII и величиной относительной оптической плотности (ВООП) полос поглощения при $1429(1430)\text{ см}^{-1}$ и $893(900)\text{ см}^{-1}$ – ВООП_{1430/890}. Однако авторы затем уточнили, что более тесная связь имеет место при ВООП_{1370/2900} [88].

При проведении исследований нами была обнаружена тенденция зависимости между временем размол и ВООП_{1430/900} [228]. В связи с этим была проведена дополнительная работа по установлению возможной связи между этими характеристиками в разных областях спектра. Согласно проведенным экспериментам и соответствующим расчетам была под-

тверждена корреляция между временем размола целлюлозных материалов и $ВООП_{1430/900}$ для достижения определенной степени помола (табл. 3.1) – чем меньше время размола, тем больше $ВООП_{1430/900}$. Все массы из луба при времени размола, мало влияющем на увеличение градуса помола у древесных целлюлоз, приводит к его резкому росту и величина $ВООП_{1430/900}$ у них превышает 4,4. Самые низкие значения этого показателя имеют сульфатные целлюлозы, и время размола до 60 °ШР у них самое высокое по сравнению с другими целлюлозными материалами. Еще меньшая величина $ВООП_{1430/900}$ у хлопковой целлюлозы – 1,8. В целом это согласуется с изменением степени кристалличности: она наиболее высока у хлопковой целлюлозы (0,81), несколько меньше у древесных (0,68) и еще менее у целлюлозных масс из коры (0,65 у луба и 0,48 у корки) [84]. Более четкая зависимость наблюдается между $ВООП_{1430/900}$ и поперечными размерами кристаллитов у сульфитных (4,8 нм) и сульфатных (5,5 нм) древесных целлюлоз, хотя величина степени кристалличности для этих целлюлоз одинакова – 0,64 [77]. Учитывая противоречивость данных рентгеноструктурного анализа по степени кристалличности и размерам ОКР, можно считать величины $ВООП_{1430/900}$, различающиеся между собой на 20% и более (табл. 3.1), существенным показателем, позволяющим прогнозировать поведение различных целлюлозных масс при размоле [89]. На основании полученных данных можно полагать, что по своим структурным особенностям целлюлоза коры занимает промежуточное положение между первичной стенкой, где микрофибриллы не связаны между собой, т. е. расположены хаотически, и вторичной стенкой, где они образуют строго упорядоченную систему, плотно уложены и прочно связаны друг с другом. В коре целлюлозные микрофибриллы образуют параллельную систему без прочной связи между собой.

Таблица 3.1. Время размола и $ВООП_{1430/900}$ для различных целлюлозных материалов [84]

Образец	Время раз- мола, мин.	Градус по- мола, °ШР	Величина $ВООП_{1430/900}$
Сульфитные небеленые целлюлозы:			
из луба отходов окорки сосны	2	43	4,8
из луба сосны	2	69	4,6
из луба ели	2	70	4,4
Сульфитные небеленые целлюлозы из древесины:			
ели	30	62	2,7
сосны	30	65	3,2
березы	27	60	2,6
осины	20	61	2,6
Сульфатные небеленые целлюлозы из древесины:			
сосны	65	60	2,1
березы	54	59	2,1
осины	38	60	2,1

3.2. Некоторые химические процессы при действии различных реагентов на природную целлюлозу

Технологические процессы получения целлюлозы из древесины протекают в кислой (сульфитные способы) и щелочной среде (сульфатный и натронный способы), при отбелке целлюлозы используются различные реагенты: элементарный хлор, гипохлориты, двуокись хлора (ClO_2), кислород (O_2), озон (O_3), перекись водорода (H_2O_2), надкислоты и др. Реакции целлюлозы в этих процессах подробно рассмотрены в ряде монографий [1, 2, 64, 90]. Принципиально все сводится к одному – снижению степени полимеризации или прямым разрывом $1 \rightarrow 4$ - β -глюкозидных связей, или посредством введения в элементарное звено различных функциональных групп, ослабляющих ацетальную связь. Первый тип реакций был известен давно на основании изучения действия кислот при гетерогенном и гомогенном гидролизе, что уже упоминалось ранее. Как было установлено, скорость гидролиза определяется многими факторами: активной кислотностью реагента, концентрацией кислоты, температурой и т. д. Так, было показано, что соляная и азотная кислоты более активны нежели серная [91]. Более того, процесс получения целлюлозы кислым сульфитным способом протекает при пониженном значении pH (1,8–2,5) и высокой температуре. Тем не менее в результате получают волокнистый целлюлозный материал с достаточно высокими прочностными свойствами, которые можно регулировать в широких пределах, что обусловлено слабой активностью сернистой кислоты в условиях нормально идущего процесса. Карбонильные, кетонные, карбоксильные и др. группы неодинаково сказываются на стабильности глюкозидной связи [92]. Также было установлено, что спиртовые гидроксилы проявляют различную реакционную способность в зависимости от pH среды. Так, в кислой среде большая активность наблюдается у первичной спиртовой группы, т. е. у $\text{C}_{(6)}$ [93]. Более тщательные исследования показали, что вторичные гидроксилы у $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(3)}$ неэквивалентны. При изучении взаимодействия целлюлозы с реагентами различной молекулярной массы было установлено, что наибольшей активностью обладает гидроксил у $\text{C}_{(2)}$ с веществами малой массы, и гидроксил у $\text{C}_{(6)}$ – при больших массах [94]. У ксантогенатов целлюлозы, полученных при действии сероуглерода в щелочной среде, в наибольшей степени замещение происходит у $\text{C}_{(2)}$, несколько меньше у $\text{C}_{(6)}$ и менее всего у $\text{C}_{(3)}$ [95]. Авторы этих работ связывают такое поведение гидроксильных групп с особенностями распределения и взаимодействия водородных связей. В связи с тем, что основная масса целлюлозы вырабатывается с высокой белизной, что достигается при действии на нее различных окислителей, прочностные свойства и состав функциональных групп у нее меняются в процессе отбелки. Это может ска-

заться на ее механических показателях и стабильности белизны. Поэтому окислительные процессы целлюлозы давно привлекали внимание. В свое время это объяснялось также многотоннажным производством вискозных волокон и пленок разного вида [96] – в 1963 г. мировое производство химических волокон составляло 4404 тыс. т, и соотношение основных видов вискозных штапельных волокон и синтетических равнялось 3 : 1. В процессе их изготовления имеет место стадия предсозревания целлюлозы, протекающая в щелочной среде в присутствии кислорода. В последние десятилетия XX в. широкое применение нашла кислородно-щелочная варка и отбелка целлюлозы. Действие кислорода воздуха на природную хлопковую и различные виды модифицированных в структурном отношении целлюлоз показало, что в первую очередь реагируют гидроксильные группы аморфных областей. При этом образуются перекиси. С увеличением в целлюлозе доли неупорядоченных зон скорость окисления возрастает и происходит снижение СП [97]. При отбелке целлюлозы гипохлоритом натрия при разных значениях pH происходит образование карбонильных групп. Особенно интенсивно процесс идет при pH 7, когда возникает 5 видов этих групп [98]. При действии гипохлорита в щелочной среде (pH = 10) образуется 3 вида карбонилов. Авторы отмечают их разную реакционную способность. Образование карбонильных групп дестабилизирует ацетальную связь и в конце концов приводит к разрыву макромолекулы, т. е. снижению СП. Нужно отметить, что взаимодействию целлюлозы с самыми различными реагентами посвящено огромное количество работ. В частности, в 1963 г. вышел специальный выпуск журнала «Высокомолекулярные соединения», где представлено многообразие возможных химических модификаций целлюлозы [99]. Значительное число работ связано с изучением структурных особенностей нативной целлюлозы, их изменений под воздействием различных физико-химических обработок и целлюлоз, регенерированных из ее растворов и различных производных. Тем не менее, на наш взгляд, целлюлоза как индивидуальное соединение более полно и всесторонне охарактеризована с химической точки зрения, тогда как в отношении ее надструктур остается еще множество белых пятен. Поведение высокомолекулярных соединений при самых различных реакциях не может быть объяснено, исходя только из их формулы [100]. В определенных ситуациях структурный фактор оказывает на их ход решающее влияние.

До сих пор ведется дискуссия о типе кристаллографической решетки нативной целлюлозы, о параллельном или антипараллельном расположении цепей [26]. От пространственного расположения цепей зависят система водородных связей и возможности ее перестройки. Совершенно неясны причины присутствия в надструктурах различного рода слабых связей в макромолекулах целлюлозы, – какие именно структурные аномалии, ес-

ли они реализованы, или функциональные группы обуславливают их. Различные схемы фибриллярных образований, особенно с привлечением феномена складчатости макромолекул, не могут в достаточной мере объяснить столь прочные связи между ними для однолетних растений, а для древесных, кроме того, оставляют на периферии вопросы роли и распределения таких компонентов как гемицеллюлозы и лигнин в стенке клетки и древесной ткани. Неопределенность в надмолекулярной структуре влечет за собой шлейф вопросов по поводу их изменений при различных взаимодействиях физического и химического характера. Так что, несмотря на более чем вековую историю изучения такого уникального природного полимера как целлюлоза, приходится признать, что понимание ее свойств далеко от стадии завершения.

3.3. Гемицеллюлозы

Наличием такого высокоорганизованного полисахарида, как целлюлоза не ограничивается участие углеводов в строительстве клеток высших современных древесных растений. Наряду с ней значительную роль в формировании всех элементов древесной фитомассы играют так называемые гемицеллюлозы и пектиновые вещества, которые также относятся к полисахаридам, но отличаются от целлюлозы химическим составом и значительно меньшими значениями СП. Некоторые из них состоят из конформационных изомеров глюкозы, т. е. не отличаются от целлюлозы ни элементарным составом, ни количеством функциональных групп (рис. 3.3). Тем не менее благодаря другому, устойчивому в определенных условиях пространственному расположению углеродных атомов и гидроксильных групп они проявляют иные свойства. Элементарные звенья таких гемицеллюлоз состоят из маннозы и галактозы. Глюкоза также входит в состав некоторых гемицеллюлоз. Среди них имеются полимеры, моносахара которых состоят из пяти углеродных атомов (пентозы) (рис. 3.3). Наиболее важной отличительной чертой гемицеллюлоз можно считать их отнесение к привитым полимерам, т. е. таким, когда у основной цепи имеются боковые отдельные звенья моносахаридов или цепочка из нескольких звеньев. В качестве прививки может выступать ацетатная группа. Наряду с гомополимерами (основная линейная цепь состоит из одного вида мономера) имеются и гетерополимеры (основную цепь образуют различные мономеры), в некоторых случаях они представлены блоксополимерами. Гемицеллюлозы характеризуются более низкой СП, и это обуславливает их растворимость в разбавленных растворах щелочей, а некоторые из них растворимы в воде. К привитым гомополимерам относят ксиланы, у которых макромолекуляр-

ную цепь образуют только звенья ксилозы в пиранозной форме, соединенные между собой 1→4-β-гликозидными связями. Некоторые звенья связаны с глюкуроновой кислотой или ее метиловым эфиром, образуя 4-0-метилглюкуронооксилан. Сама кислота или ее эфир соединяются с основной цепью своим полуацетальным гидроксилом с гидроксилом у C₍₂₎ или C₍₃₎ отдельных звеньев. К гетерополимерам относят глюкоманнан, галактоглюкоманнан и др. подобные соединения.

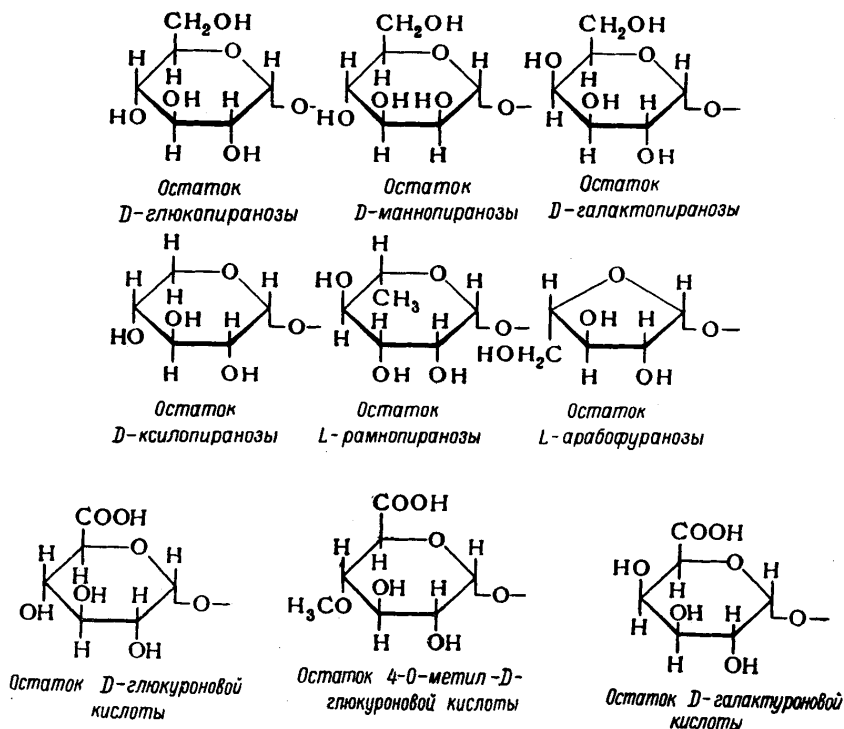


Рис. 3.3. Остатки основных моносахаридов, участвующих в образовании гемицеллюлоз. Как следует из их схематического изображения, гексозы отличаются между собой пространственным расположением гидроксильных групп относительно плоскости пиранозного кольца

Необходимо отметить сложность выделения отдельных представителей гемицеллюлоз в чистом виде и установления их строения. Обычно выделяется их смесь и применяют различные методы фракционирования для получения индивидуальных соединений. В большинстве случаев при

могут входить в состав целлюлозных микрофибрилл, что значительно затрудняет доступ к ним реагентов, но не отвергается наличие химических связей с целлюлозой.

Такое деление не дает никакой информации о составе и структуре отдельных представителей гемицеллюлоз. Попытки выделить их из исходной древесины с помощью такого «мягкого» экстрагента как вода оказались недостаточно эффективными. Например, из древесины канадского гемлока водой извлекли 4,8% галактоглоукоманнана с СП 88 [110]. Замена воды на водные растворы щелочей, в основном КОН различной концентрации, также не привела к полному извлечению гемицеллюлоз. В частности, таким способом из еловых опилок было выделено всего 2,7% [102], а из гинкго билоба 4,0% арабино-4-0-метилглюкуроноксила [108] с СП 128 и 185 соответственно. Из опилок канадского гемлока щелочью экстрагировано 6,2% галактоглоукоманнана с СП 200 [111], что несколько превышает его количество (4,8%), извлеченного водой [110]. При экстракции опилок ели и сосны 16,7% раствором КОН был получен галактоглоукоманнан с СП 256 с примесью ксилана [109]. С помощью 24% раствора КОН из березовых [101] и осиновых [118] опилок был выделен 4-0-метилглюкуроноксила с СП 178 и 200 соответственно.

В указанных щелочных растворах в заметных количествах присутствовали фрагменты лигнина, что затрудняло выделение и очистку гемицеллюлоз. Поэтому из опилок стали получать холоцеллюлозу (углеводный комплекс после удаления лигнина и экстрактивных веществ), из которой затем извлекали гемицеллюлозы. При такой подготовке образца из холоцеллюлозы горной ели водой было извлечено 8% арабино-4-0-метилглюкуроноксила с СП 92 и 1,8% галактоглоукоманнана с СП 100 [112]. Из холоцеллюлозы красной пихты водной экстракцией было получено 4,1% арабино-4-0-метилглюкуроноксила с СП 106 [113]. При экстракции холоцеллюлозы сосны 18% раствором NaOH были извлечены гемицеллюлозы в количестве 25,4% от исходной древесины [123]. При дальнейшем их фракционировании был получен арабо-4-0-метилглюкуроноксила с СП 108 [115] и галактоглоукоманнан с СП 75 [116]. 10% раствором NaOH из холоцеллюлозы черной ели было извлечено только 2,2% глюкоманнана от исходной навески [121]. При последовательной обработке холоцеллюлозы пихты сибирской вначале 10% раствором КОН, а затем 18% раствором NaOH были выделены 8,4% галактоглоукоманнана и 3,7% арабо-4-0-метилглюкуроноксила соответственно [143]. При подобной обработке холоцеллюлозы ели аянской выделили 19,4% глюкоманнана и 4,7% арабо-4-0-метилглюкуроноксила [143]. Эксперименты свидетельствуют, что условия выделения, в частности вид и концентрация щелочи, оказывают заметное влияние на количество получаемых гемицеллюлоз. Обращало на себя внимание то об-

стоятельство, что глюкоманнан ели [107] и сосны [117] имели СП 30 и 35 соответственно, тогда как у других представителей гемицеллюлоз СП обычно превышало 100.

Указанные выше гемицеллюлозы в большинстве случаев охарактеризованы в неполной мере, что обусловлено, очевидно, условиями их выделения, когда некоторые фрагменты макромолекул отщепляются. Особенно это касается ацетильных групп. Например, было показано, что в гемицеллюлозах ели и березы при соответствующем методе их выделения содержится значительное количество ацетильных групп – 4,7–4,8% и 12,7–12,9% соответственно [106]. При более подробном анализе было установлено, что они входят в состав именно 4-0-метилглюкуроноксила березы [120], тогда как у сосны они были обнаружены в другом представителе гемицеллюлоз – глюкоманнана, где их количество составляло 5,86% [124]. Сохранение 0-ацетильных групп у глюкоманнана было достигнуто тем, что, как и в других работах, например [120], холоцеллюлозу подвергали виброразмолу, но экстракцию вели диметилсульфоксидом. Причем в указанном полисахариде остатки маннозы ацетилированы в большей степени, чем глюкозы, но в обоих случаях ацетильные группы связаны с $C_{(3)}$ элементарного звена. Наличие этих групп оказывает влияние на степень упорядоченности макромолекул глюкоманнана [124]. Интересные результаты были получены при изучении гемицеллюлоз белой березы (*Betula papyrifera*), когда при неполном гидролизе были обнаружены гомо- и гетеродисахариды гексоз: 4-0- β -D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза, 4-0- β -D-глюкопиранозил-D-маннопираноза, 4-0- β -D-галактопиранозил-D-галактопираноза и др. [125]. Авторы отмечали, что этой работой впервые было указано существование гетерогексозного (глюкоманнана) полимера в лиственной древесине. Из приведенных данных следует, что имеют место существенные колебания количественного содержания отдельных представителей гемицеллюлоз и составляющих их моноз даже в пределах одного древесного вида. Из других представителей гемицеллюлоз следует отметить арабогалактан, который присутствует в значительном количестве у лиственницы. Особенности его состоят в том, что он не входит в структуру собственно стенок трахейд. Являясь высокомолекулярным полисахаридом, арабогалактан хорошо растворим в воде, что объясняется его разветвленным строением, и своеобразно расположен в стволе: он сосредоточен в основном в ядровой части, но наибольшая его концентрация наблюдается на границе заболони и ядра [126, 127]. При изучении молекулярной массы и распределения арабогалактана в зависимости от возраста (на поперечном срезе 320-летней лиственницы) было установлено, что по мере старения дерева происходит изменение как

молекулярной массы, так и соотношения между галактозой и арабинозой [128]. В ядровой части в возрасте 70 лет молекулярная масса его составляла 70000, а отношение между указанными моносахаридами в пределах 5,4 : 1, тогда как в 300 лет масса макромолекул арабогалактина снизилась до 46300, а соотношение между гексозным и пентозным моносахаридом возросло до 10,2 : 1. Снизилось также содержание этого полисахарида с 20,1% до 8,2%. Для даурской лиственницы приводились разные соотношения между галактозой и арабинозой: от 7,16 : 1 [126] до 4,07 ÷ 5,53 : 1 [129]. При изучении структуры арабиногалактана у горной и европейской лиственницы была установлена близость их строения [130]. Общим для всех арабиногалактанов является то, что основная цепь состоит из звеньев D-галактозы, связанных между собой 1→3-β-гликозидной связью, к которой привиты остатки D-галактопиранозы, арабинопиранозы, арабинофуранозы и в некоторых случаях глюкуроновой кислоты 1→6-гликозидными связями.

Арабиногалактану уделялось особое внимание потому, что лиственница является основной лесобразующей породой Восточной Сибири и Дальнего Востока. Присутствие его в значительных количествах в технически спелой древесине негативно сказывается на результатах сульфитной варки [131] и ведет к повышенному расходу химикатов при сульфатном процессе с увеличенным содержанием остаточного лигнина [132]. Поэтому рекомендуется предварительная водная экстракция арабогалактана, что позволяет существенно улучшить показатели варочных процессов [131, 132] и более эффективно использовать арабогалактан.

Из приведенной информации и других источников [104, 133] можно сделать некоторые выводы. Основной из них состоит в том, что хвойные породы отличаются от лиственных как количеством, так и составом гемицеллюлоз. У первых преобладают гексозаны, у вторых – представитель пентозан – ксилан. У хвойных гексозаны представлены галактоглюкоманнаном и глюкоманнаном, которые можно рассматривать как привитые гетеросополимеры. Так, у галактоглюкоманнана в качестве прививки к основной цепи считается D-галактоза [109, 112], а у глюкоманнана – ацетильные группы [124]. Более того, галактоглюкоманнан следует рассматривать в качестве представителя привитого гетероблоксополимера, так как при изучении его строения среди продуктов неполного гидролиза были найдены маннобиоза, маннотриоза, маннотетраоза [110, 111]. Это значит, что в основной цепи этого полимера имеются блоки из остатков маннозы, соединенные 1→4-β-D гликозидной связью со звеньями глюкозы.

У хвойных наряду с гексозанами присутствует представитель пентозанов – привитый гомополимер – 4-0-метилглюкуроноарабоксилан, или арабо-4-0-метилглюкуроноксилан. Уже в 1960 г. был сделан вывод, что у

ксилана, основная цепь которого состоит только из звеньев ксилозы, соединенных 1→4-β-Д-гликозидной связью, типично присутствие в качестве бокового ветвления 4-О-метилглюкуроновой кислоты и в большинстве случаев L-арабинозы [108]. Таким образом, для хвойных характерно присутствие трех представителей гемицеллюлоз: глюкоманнана, галактоглюкоманнана и 4-О-метилглюкуроноарабоксилана. Преобладающим из них является второй из названных.

У лиственных древесных пород гемицеллюлозы представлены почти исключительно 4-О-метилглюкуроноксиланом. Этот полимер отличается отсутствием L-арабинозы, вместо которой выступает остаток ацетат-ион, и относительно меньшим процентным содержанием уроновых кислот. Так, например, в ксилоурониде березы их содержится 5,91–6,15% [122], тогда как в арабоксилурониде сосны содержание уроновых кислот составляло 20,1% [123]. В отношении ацетильных групп соотношения противоположные – если у гемицеллюлоз ели их было обнаружено 4,7–4,8%, то у гемицеллюлоз из березы они присутствовали в количестве 12,7–12,9% [106]. Вместе с тем у лиственных пород среди ЛГП всегда обнаруживается некоторое количество гексоз, среди которых постоянными являются глюкоза, манноза и галактоза. Манноза зачастую обнаруживается и среди ТГП у лиственных. Обычно считается, что для древесины этих пород характерен глюкоманнан [104]. Выше отмечалось как достижение в области химии гемицеллюлоз доказательство присутствия среди них при неполном гидролизе гомо- и гетеродисахаридов гексоз. На основании этого авторы высказали мнение о существовании в древесине белой березы глюкоманнана и галактана [125]. В целом у лиственных пород содержится больше гемицеллюлоз нежели у хвойных, доминирующим представителем среди них является ксилоуронид, а гексозные полисахариды составляют относительно небольшую долю.

Общим для всех гемицеллюлоз является то, что они относятся к высокомолекулярным соединениям, степень полимеризации которых, по крайней мере, на порядок ниже нежели целлюлозы.

Ранее отмечалось, что некоторое количество гемицеллюлоз (ТГП) довольно прочно удерживаются в стенках клеток, что объяснялось их труднодоступностью или/и возможной химической связью с собственно целлюлозой. Опыты по извлечению гемицеллюлоз показали, что они могут быть выделены практически полностью без каких-либо химических воздействий. Так, гемицеллюлозы были извлечены количественно из холоцеллюлозы древесины ели и березы после ее виброразмола водой при 4-кратной экстракции, причем только в 3-м и 4-м цикле температура составляла 90 и 95° соответственно. При анализе остатков холоцеллюлозы этих пород была обнаружена только глюкоза [106]. Такие результаты

свидетельствуют, очевидно, что основным фактором, определяющим извлечение гемицеллюлоз, является их доступность. В другой работе из холоцеллюлозы буковой древесины в мягких условиях (4% водный раствор NaOH, комнатная температура и т. п.) было извлечено 88% ксилана. Еще 10% его были выделены щелочью при повышенной температуре. В твердом остатке было обнаружено всего 0,4% ксилана от его общего содержания. На основании этих опытов авторы сделали вывод об отсутствии прочных химических связей между ним и целлюлозой [134]. Эти и другие данные позволяют считать, что гемицеллюлозы в подавляющем большинстве не связаны химически с целлюлозой.

Структурное состояние гемицеллюлоз древесных растений в естественном состоянии изучено в малой степени. В одной из работ исследовали ксилан паренхимных клеток, которые были предварительно выделены из древесной ткани. Эти клетки характеризуются особенно высоким содержанием ксилоурида [135], так как при их полном гидролизе было найдено галактозы 3,6%, глюкозы 35,7%, маннозы 2,0%, арабинозы 0,9%, ксилозы 57,8%. Рентгенографирование образцов этих клеток показало слабовыраженную структуру целлюлозы, что свидетельствовало в пользу точки зрения об аморфном состоянии гемицеллюлоз, в том числе ксилоурида как главного их компонента. Электронномикроскопические наблюдения показали наличие целлюлозных микрофибрилл в окружении аморфного материала, хотя авторы не исключали определенной ориентации макромолекул ксилана относительно микрофибрилл целлюлозы [135]. Для определения возможной структурной упорядоченности гемицеллюлоз были изучены как исходные образцы холоцеллюлозы, сульфитной и сульфатной целлюлозы из ели, так и после извлечения из них разного количества гемицеллюлоз. При этом было установлено, что начальный индекс кристалличности возрастал по мере экстракции гемицеллюлозных фракций, что также свидетельствовало об их аморфном строении [136]. У выделенных глюкоманнанов из ели [107] и сосны [124] с помощью рентгеноструктурного анализа была выявлена структурная упорядоченность, на степень которой влияет количество и расположение ацетильных групп. При экстракции гемицеллюлоз из еловой древесины и дробном их фракционировании были выделены глюкоманнаны и арабоксианы, структура которых изучалась электронно-микроскопически. Первые с повышенной СП образовывали фибриллы диаметром 200Å, тогда как у вторых диаметр их составлял от 100 до 120Å. Фракции глюкоманнана с малой СП имели аморфный характер – они представляли собой пленкоподобные и гранулярные образования [144]. В другой работе этого же автора [145] анализировались фракции гемицеллюлоз, выделенные из ели и бука. С помощью электронного микроскопа было показано, что

ксиан из обеих пород образует фибриллы, тогда как маннансодержащие фракции из ели имели в основном аморфное строение. Однако необходимо иметь в виду, что образование фибрилл не означает еще возникновения в них упорядоченных надструктур – областей когерентного рассеивания. В этом был смысл дискуссии по поводу надмолекулярного строения целлюлозы, когда сторонники ее аморфного характера утверждали – фибриллы имеются, а кристаллические участки отсутствуют.

Химический состав гемицеллюлоз, в первую очередь, конечно, гексозанов, вынуждает обратиться к проблеме структуры самой целлюлозы, а именно, к вопросу ПСП (предельной степени полимеризации), так как он связан с гетерогенным гидролизом. В ходе этого процесса происходит разрыв глюкозидных связей 1→4 между звеньями макромолекул в аморфной части микрофибрилл, в результате чего неизбежно должно образовываться некоторое количество глюкозы, что доказывалось присутствием ее в гидролизатах. В свете данных о наличии в древесине лиственных, но особенно у хвойных, гетерогенных гексозных полиозов, включающих глюкозу (глюкоманнан, галактоглюкоманнан) и относящихся к ЛГП, встает проблема вычленения из общего количества образовавшегося моносахарида той части, которая возникла из гексозных гемицеллюлоз, и той, которая связана с гидролизом аморфной составляющей собственно целлюлозы. Как провести процесс выделения гемицеллюлоз, содержащих глюкозу, с максимальным сохранением нативной структуры? Хотя вода является нейтральным реагентом, но предшествующий виброразмол [107] аморфизирует целлюлозу, т. е. в значительной степени деструктурирует упорядоченные участки. При действии кислот на такую целлюлозу будет получен результат, существенно отличающийся от гидролиза исходной природной целлюлозы. На основании источников раздела 3.1 можно считать, что такой вопрос вообще не ставился.

Из весьма кратко изложенного материала следует сложность состава, строения и структуры различных представителей гемицеллюлоз, суммарное содержание которых достигает у хвойных 20% и более, а у лиственных пород 25% и более от общей массы исходной древесины. Для них характерны довольно значительные количественные колебания, которые обусловлены многими факторами, что уже отмечалось. Гемицеллюлозы оказывают существенное влияние на технико-экономические показатели и свойства получаемых волокнистых материалов. Так, при производстве бумаги присутствие гемицеллюлоз желательно, так как повышается выход, снижается удельный расход энергии при размоле волокнистых полуфабрикатов, улучшаются бумагообразующие свойства. При производстве целлюлозы для химической переработки, наоборот, необходимо их максимальное удаление, так как вследствие

иногo химсостава и низкой СП они негативно сказываются на процессе производства и качестве получаемых искусственных волокон и пленок [2]. Велика роль гемицеллюлоз как сырья при получении этилового спирта, кормового белка, фурфурола и т. п. [91].

В заключение этого подраздела следует упомянуть о так называемых лигноуглеводных комплексах (ЛУК). В подавляющем большинстве гемицеллюлозы извлекают из предварительно полученной холоцеллюлозы (углеводный комплекс), в которой остается некоторое количество деструктированного лигнина [137]. При проведении опытов по экстракции гемицеллюлоз ряд авторов обращали внимание на то, что одновременно с растворением тех или иных фракций гемицеллюлоз в раствор переходит лигнин. Причем содержание последнего оставалось постоянным для отдельных представителей гемицеллюлоз. Так, в выделенном галактоглюкоманнe количество лигнина не изменялось и составляло 11,6%, а у 4-0-метилглюкуроноарабиноксилана оно равнялось 4,3%. На этом основании автор делает вывод о наличии прочных химических связей между этими гемицеллюлозами и лигнином [138]. К подобному выводу пришли авторы, изучавшие глюкоманнан, выделенный щелочной экстракцией из холоцеллюлозы ели. Ими было определено, что в нем содержится от 3 до 9% лигнина, который не удавалось удалить ни дополнительной экстракцией, ни мягким окислением указанного полисахарида. На основании этих данных авторы приходят к выводу о наличии химической связи между указанными соединениями [139]. Более того, была предложена схема связи макромолекул глюкоманнана и лигнина, согласно которой отдельные молекулы полисахарида связаны поперечными мостиками из структурных единиц лигнина. Причем, чем выше СП макромолекулы глюкоманнана, тем больше число поперечных связей, которые образуются за счет гидроксильных групп того и другого компонента [140]. ЛУК из древесины ели был получен путем ее исчерпывающего метилирования, растворения и разделения продуктов этерификации и был сделан вывод, что отношение лигнина к углеводам в нем составляло 1 : 1,5 или 1 : 1,3 [141]. Однако в многочисленных работах, часть которых приведена в данном разделе, различные представители гемицеллюлоз были выделены тем или иным способом с последующей их очисткой. Они подвергались метилированию, гидролизу и селективному окислению для определения связей в основной цепи и в местах ветвлений, т. е. происходила идентификация индивидуальных мономерных соединений, в ходе которой не отмечалось какого-либо влияния остаточного лигнина. С другой стороны, масса макромолекулы ЛУК должна превышать массу взятых по отдельности макромолекул углевода и лигнина или его фрагментов. Однако имеющиеся некоторые данные не подтверждают этого, казалось бы, очевидного ут-

верждения. Так, например, ЛУК из древесины березы, осины и ели имел молекулярную массу ниже, нежели различные лигнины из этих же древесных пород [142].

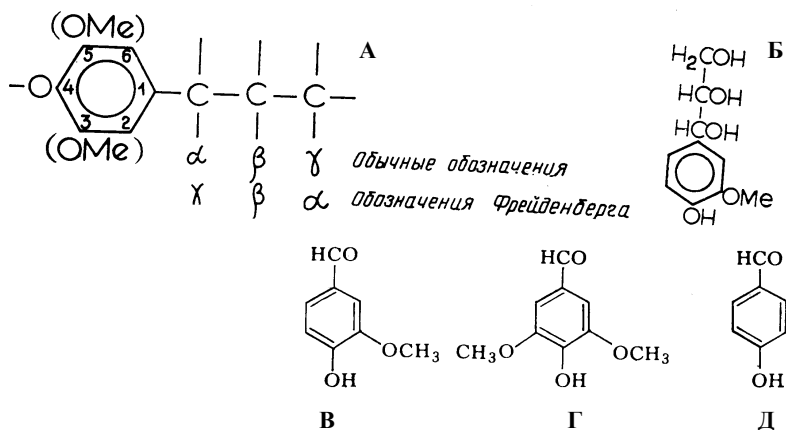
3.4. Лигнин

Лигнины древесных растений также относятся к классу высокополимеров, но в отличие от углеводов они представляют собой производные ароматических соединений. Другой их отличительной особенностью является то, что если углеводы имеют линейное строение, то макромолекула лигнина состоит из звеньев, образующих объемную трехмерную конструкцию, причем до сих пор не установлено, лежит ли какая-нибудь закономерность в связеобразовании звеньев или она носит хаотический характер. Лигнины также отличаются тем, что они нерастворимы в обычных органических растворителях. При использовании особых приемов удается растворить только их часть. При этом происходят изменения в той или иной степени как в размерах макромолекул, так и в составе функциональных групп. Ведь при изучении лигнина начальной целью ставится сохранение его исходного, природного состояния, что практически сделать не удастся. Обычно перевод его в раствор, где можно определить форму и размер макромолекул и таким образом молекулярную массу, а также гораздо легче изучить имеющиеся функциональные группы, связан с разрывом некоторых связей. Сложное пространственное расположение звеньев, составляющих макромолекулы лигнина, обуславливает его аморфное строение, т. е. отсутствие дальнего порядка при построении составляющих его фрагментов. Если у целлюлозы и гемицеллюлоз, по существу, единственными функциональными группами являлись спиртовые, то у лигнина наряду с ними присутствуют свободные и связанные фенольные гидроксилы, альдегидные и кетонные группы, двойные связи в алифатической части и др. Установление факта присутствия тех или иных функциональных групп, тем более их количественная оценка, явилось результатом многочисленных исследований. Нужно отметить, что изучению лигнина посвящено огромное количество работ и значительное число монографий, но успехи в области создания эффективных технологий его утилизации оставляют желать лучшего.

Если целлюлоза в самых разных растениях синтезируется как совершенно идентичное соединение, то в отношении лигнина установлены существенные различия в зависимости от того, образован он в хвойных или лиственных породах. Более того, было показано, что в одном и том же роде деревьев (на примере эвкалипта) в зависимости от зоны произ-

растания – тропическая или умеренная – наблюдаются значительные отличия в химическом составе и свойствах лигнина [146]. Авторы считают лигнины, образованные в этих климатических зонах, двумя различными типами даже в пределах одного рода. Количество и состав лигнина меняется с возрастом – его меньше в первый год образования клетки, а затем по мере старения содержание его возрастает [147, 148]. Более того, имеются данные о том, что лигнины сосудов и прозенхимных клеток березовой древесины отличаются друг от друга – у первых преобладают гваяцилпропановые структуры, у вторых – сирингилпропановые [149]. Найдена разница в количестве свободных фенольных гидроксильных групп у лигнина вторичной стенки и срединной пластинки трахеид ели [150]. Тем не менее в настоящее время установлены основные исходные структурные единицы, позволяющие рассматривать лигнин как химическое соединение, в котором происходят определенные структурные и функциональные изменения под воздействием различных факторов (pH, температура, реагенты и т. д.).

В основе структурной единицы лигнина лежит бензольное кольцо, содержащее от одной до трех фенольных групп, из которых одна или две метоксилированы, т. е. образуют простую эфирную связь с метанолом. Поэтому в общем виде эту структурную единицу называют фенолпропановой. В результате многочисленных исследований эта формула была модифицирована в трех вариантах в соответствии с основными продуктами, получаемыми на основе анализа веществ, образующихся при целенаправленных процессах селективного окисления, этанолиза и т. д. В частности, в качестве элементарного звена рассматривают производные фенолглицерина, у хвойных – это гваяцилглицерин (Б).



Одним из основных доказательств таких трех структур явилось получение при окислении лигнина нитробензолом (селективное окисление) соответствующих альдегидов – п-гидроксibenзальдегид (Д), ванилин (В) и сиреневый альдегид (Г). Так как ванилин имеет большое промышленное значение, то условиям его получения уделялось большое внимание [151, с. 557–564]. Наибольшие выходы его были получены при окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде – 24% и 27,5% [151, с. 560]. Одновременно с ним получали 4,8% ванилиновой кислоты (альдегидная группа у ванилина окислена до карбоксильной). При окислении лигнина лиственной древесины получают в аналогичных условиях сиреневый альдегид (Г) и сиреневую кислоту. Эти вещества имеют важное значение как индикаторы наличия структурных единиц в макромолекуле лигнина, не связанных друг с другом углерод-углеродными связями. Если в процессе различных воздействий происходит образование этих связей – так называемая конденсация лигнина, то выход указанных альдегидов резко падает. Выше отмечалось, что лигнин не растворяется в обычных растворителях. Это связывают с наличием в его макромолекуле углерод-углеродных связей между ароматическими частями элементарных звеньев и/или между алифатическими. До сих пор не установлен алгоритм истинных связей между структурными единицами лигнина, а исходя из найденных фрагментов и предполагаемых механизмов реакций, когда были выделены некоторые промежуточные вещества, предлагаются различные схемы связей [152, 153; 154, с. 155].

В основной схеме предлагались для лигнина хвойных пород. В лигнине лиственных они должны в значительной степени отличаться, так как при наличии сирингильной группировки невозможны 5-5'-ариларильные связи, как это обоснованно предложено для гваяциловых звеньев. О различии этих двух типов лигнина можно судить по мономерным продуктам этанолиза (действие 96% этилового спирта содержащего 3% сухого HCl на древесные опилки) лигнина древесины дуба и сосны (табл. 3.2) [155].

Бумажнохроматографический анализ (качественное определение) наглядно показал разницу в полученных мономерах – все сирингильные производные отсутствовали при этанолизе лигнина сосны, но все гваяцилпроизводные обнаружены у лигнина дуба. Для хвойных (сосна) у всех производных сохранился гваяцильный остаток. В условиях этанолиза, очевидно, идут окислительно-восстановительные процессы. Скорее всего, этанолиз протекает в тех частях макромолекул лигнина, которые дают ванилин при нитробензольном окислении в щелочной среде. У лиственных в пятом положении бензольного кольца имеется метоксильная группа. Следовательно, это положение блокировано, и возможность образова-

ния с ним углерод-углеродных связей отпадает. Для сокращенного изображения макромолекулы лигнина подобно гемицеллюлозам предложены символические обозначения общепризнанных структурных элементов. Гваяциловый фрагмент имеет символ G, сиригильный – S, п-гидроксифенильная группа – H, боковая цепь в общем виде обозначается р, арабскими цифрами указываются углероды бензольного кольца, имеющие гидроксильную группу или углерод-углеродную связь; буквами α , β , γ атомы пропанового звена, имеющие те или иные связи.

Таблица 3.2. Мономерные продукты этанолиза лигнина дуба и сосны [155]

Наименование мономера	
Дуб	Сосна
Ванилин	Ванилин
Сиреневый альдегид	–
Ванилоилметилкетон	Ванилоилметилкетон
Сирингоилметилкетон	–
Сирингоилацетон	Гваяцилацетон
Ванилоилацетон	–
α -этоксипропиованилон	L-этоксипропиованилон
α -этоксипропиосирингон	–
Ванилиновая кислота	Ванилиновая кислота
Сиреневая кислота	–
β -этоксипропиованилон	β -этоксипропиованилон

Сложность строения лигнина иллюстрирует одна из предложенных схем (рис. 3.4) связей отдельных фрагментов для хвойных пород. Фрагмент 1 представляет собой конифериловый альдегид (спирт), который, как считают, в небольших количествах присутствует в макромолекуле и представляет собой хромофорную группу, ответственную за цветные реакции. Этот фрагмент 4-0- β -арилалкильной простой эфирной связью присоединен к п-0-фенилглицерину (2), который в свою очередь 4-0- β -арилалкильной простой эфирной связью соединен с фрагментом 6, который 5- β -арилалкильной углеродной и 4-0- α -арилалкильной простой эфирной связан с фрагментом 7. Фрагмент 6 α -0-4-алкиларильной простой эфирной связью соединен также с сирингилглицерином (3) и т. д. Обращает на себя внимание, что за исключением фрагментов 8 и 9, все фенольные гидроксилы включены в простые эфирные связи с гидроксилами α - или β -углеродных атомов пропанового звена. Другим обстоятельством, заслуживающим внимания, представляется наличие различного рода углерод-углеродных связей. В основном это 5-5'-арил-арильная углеродная связь [фрагменты 4 и 5; 8 и 9]. Наряду с этим имеются связи 5- β -арил-алкильные [фрагменты 6 и 7] и β - β' -алкил-алкильные углеродные связи [фрагменты 13 и 14]. В последнем случае это так называемая пинорезинольная группировка, так как наряду с углерод-углеродной имеются и две простые эфирные алкил-алкильные связи.

Из этой схемы видно, что при гидролизе простых эфирных связей в одних случаях образуются мономерные соединения 1, в других это могут быть димеры – 8–9 и 6–7 разной структуры. К ним можно добавить димеры 4–5 и 13–14. Из этой схемы не видно возможных фрагментов с большой молекулярной массой, если исключить образование вторичных углерод-углеродных связей, т. е. протекание реакции конденсации лигнина. На этой схеме не приведены γ -0-алкиларильные простые эфирные связи и β - γ -диариловые эфиры гваяцилглицерина [156, 157]. В лигнине древесины лиственных пород также присутствуют структуры типа п-оксибензилглицерина [в схеме фрагмент 2]. Так, например, при действии щелочи на лигнин Класона, выделенный из древесины осины, среди полученных веществ наряду с сиреневой и ванилиновой кислотой была обнаружена в повышенных количествах п-оксибензойная кислота, что свидетельствовало о существовании в исходном лигнине структур 2 [158]. Указанные первые две кислоты еще раз подтверждают существование одновременно в лигнинах лиственных пород гваяцил- и сирингилглицериновых фрагментов. Из схемы макромолекулы следует, что в ней в небольших количествах присутствует α -кетогруппа [фрагмент 9]. Ранее отмечалась невозможность перевода в раствор лигнина без значительного изменения его первоначального состава. Поэтому были разработаны различные методы получения, как считают с минимальными изменениями, его больших фрагментов, когда к органическим растворителям добавляется кислый катализатор. Наибольшее распространение получил так называемый «диоксанлигнин» вследствие относительной простоты его получения [151, с. 100]. Классификация различных способов выделения лигнина в нескольких вариантах приведена в монографии [159, с. 91–99]. Однако наибольший интерес вызывают те методы, которые ведут к получению растворимых лигнинов с максимальным сохранением природного состава. Таких способов очень немного. Среди них выделяется метод получения лигнина молотой древесины (ЛМД), называемый также лигнином Бьеркмана. Автор подчеркивал стремление получить лигнин по возможности неизменным. Для выделения лигнина древесные опилки экстрагировали вначале спирто-бензолом, затем водным ацетоном и после сушки их размалывали вначале в мельнице Лампена в среде толуола. После слива опилки со свежей порцией толуола размалывали 48 часов в вибромельнице. Толуол отцентрифугировали, и размолотую массу экстрагировали диоксаном в течение нескольких дней. Экстракт упаривали и сушили в вакууме. Затем несколько раз пересаждали из разных растворов и, наконец, сушили в вакууме над P_2O_5 . Как видно, для выделения лигнина требуется специальная аппаратура и огромный набор химикатов, не говоря уже о продолжительности самого процесса. Выход ЛМД в зависимости от условий размола может достигать 50% по отношению к лигнину Класона

(остаток от действия 72% H_2SO_4 на предварительно проэкстрагированную древесину). Выделенный таким образом лигнин имел слабocreмовый цвет [160]. Вследствие многочисленных выше указанных операций было предпринято множество попыток модифицировать этот метод выделения лигнина. В одной из них виброразмол в специальной мельнице был заменен размолотом древесины в шаровой мельнице обычного типа с фарфоровыми шарами, производительность которой была выше. Продолжительность размола составляла 2–3 недели. Размолотую древесину растворяли в водном растворе тиоцианата натрия, из которого лигнин экстрагировали определенными органическими растворителями. Однако по этому способу лигнин сильно загрязнен углеводами, вернее, как считает автор, лигноуглеводными комплексами [161].

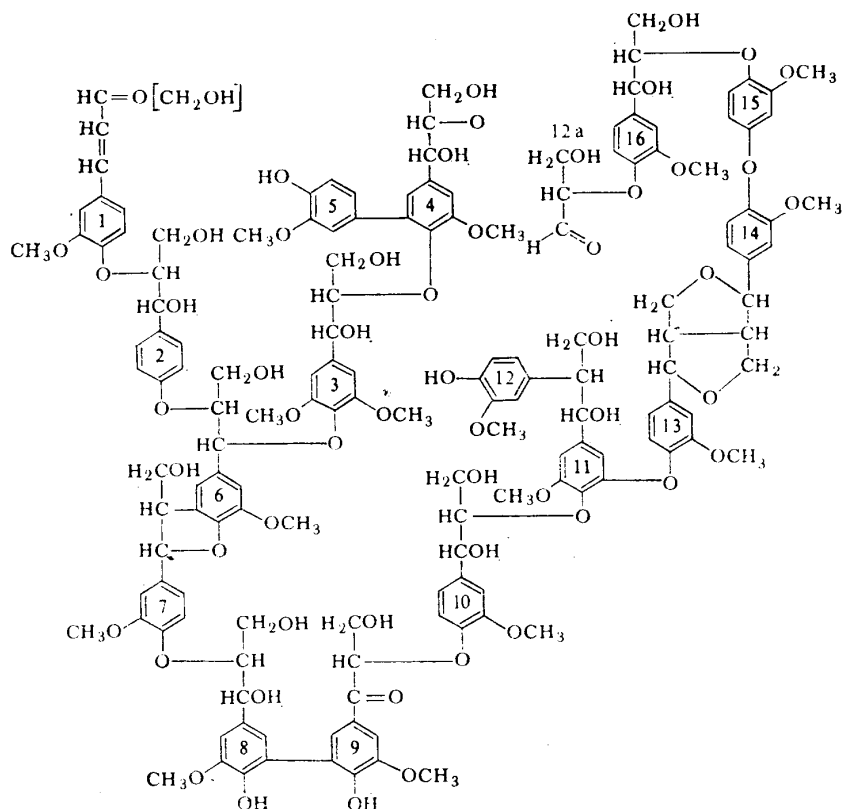


Рис. 3.4. Схема строения макромолекулы лигнина [Адлер, 1969]

Получение растворимых лигнинов позволило определить их молекулярную массу и форму макромолекул в растворе. Так, согласно автору ЛМД, у выделенного лигнина масса макромолекул в среднем составляла 11000, что соответствовало 60 фенилпропановым единицам [160]. У растворимых малоизмененных лигнинов неоднократно определяли молекулярную массу. В частности, при модификации метода Бьеркмана у растворенного лигнина без его фракционирования среднечисловая молекулярная масса равнялась 28700. У выделенной высокомолекулярной фракции она достигла 200000 [162]. Средние величины молекулярной массы ЛМД различаются в зависимости от породы. Так, было показано, что у ЛМД из древесины лиственницы она в 1,5 раза выше, нежели из ели [163]. Интересные данные были получены при изучении молекулярномассного распределения ЛМД (другое название – ЛМР – лигнин механического размола) ели (табл. 3.3) [164]. Как видно, методом гель-фильтрации было выделено 8 фракций ЛМР, молекулярная масса каждой из них определялась с помощью ультрацентрифуги. Из полученных результатов следует, что молекулярная масса самой первой фракции в 24 раза меньше массы последней. Основную долю составляли фракции с молекулярной массой от 3090 до 7150. Эти данные свидетельствуют о значительной полидисперсности макромолекул ЛМР. В одной из работ проводили сравнение различных характеристик ЛМД и диоксанлигнина [165], выделенных из древесины белой ели и осины. Почти по всем показателям (содержание – ОСН_3 -групп, УФ-спектров, молекулярной массе и др.) было установлено большое сходство между ЛМД и диоксан-лигнином из ели. В частности, у того и другого у высокомолекулярных фракций масса макромолекул достигала 90000. Для осины молекулярная масса характеризовалась более низкими величинами. Для обеих пород было показано, что форма макромолекул в растворе близка к шарообразной [165]. В относительно недавно опубликованной работе изучалось влияние количества добавляемой HCl на выход и некоторые показатели диоксан-лигнина из древесины сосны карибской [166]. В частности, определяли среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярный вес выделенных диоксанлигнинов (табл. 3.4). В отсутствии кислоты в раствор диоксана переходит очень мало как самого лигнина, так и др. компонентов. Причем выделенный лигнин характеризуется повышенным содержанием водорода, но пониженным количеством метоксильных групп и меньшей молекулярной массой. При росте концентрации соляной кислоты выход диоксан-лигнина возрастает, достигая максимума в 76,8% от лигнина Класона, но одновременно в раствор переходят углеводы, так как древесный остаток составляет всего 42,8% от исх. количества древесины. Одновременно меняются и др. показатели – в диоксан-лигнине снижается содержание водо-

рода и метоксильных групп. Относительно молекулярных масс диоксан-лигнина получены противоречивые данные – при максимальной концентрации HCl в 1,0н и 1,2н среднечисловая масса снижается, тогда как средневесовая, наоборот, возрастает. Все это свидетельствует о сложности процессов, протекающих в древесине при действии диоксана с повышенной концентрацией соляной кислоты.

Таблица 3.3. Распределение средневзвешенного молекулярного веса (M_w) по фракциям у ЛМР из древесины ели [164]

№ фракции	Весовая доля фракции (W_i)	M_w фракции
1	0,037	1050
2	0,090	1890
3	0,230	3090
4	0,238	5080
5	0,163	7150
6	0,091	10650
7	0,078	14300
8	0,073	84400

Таблица 3.4. Влияние количества HCl на выход и некоторые показатели диоксан-лигнина из древесины сосны карибской [166]

Конц. HCl,	Выход лигнина, % от		Остаток древесины,	Содержание относительно фенил-пропана				M_n	M_w	$\frac{M_w}{M_n}$
n	древесины	лигнина Класона	% от исх. кол-ва	C	H	O	-OCH ₃			
0,0	0,4	1,3	99,4	9	9,28	3,12	0,68	1230	4290	3,49
0,1	4,7	15,7	80,6	9	8,57	3,23	0,88	1430	5390	3,76
0,2	7,8	26,1	71,0	9	7,90	3,06	0,89	1500	4700	3,12
0,5	14,7	49,2	57,6	9	8,29	3,04	0,89	1550	5450	3,52
1,0	21,4	71,6	48,7	9	7,44	3,09	0,80	1240	5340	4,29
1,2	23,5	78,6	42,8	9	7,48	3,15	0,80	1370	6470	4,72

Как следует из схемы (рис. 3.4), макромолекула лигнина содержит различные группы, наиболее характерными из которых являются метоксильные (-OCH₃), свободные фенольные гидроксилы, фенольные в виде арил-0-алкил-(Ar-0- α -Alk-структура 6–7, Ar-0- β -Alk-структуры 1–2, 2–6 и т. д.) – простых эфирных связей. Причем преобладают β -алкил-арил простые эфирные связи. Относительно много алифатических спиртовых групп в α - и γ -положении в пропановом звене. В крайне ограниченном количестве присутствуют карбонильные – фрагмент 1 – и кетонные группы – фрагмент 9. В значительном числе работ на основании проведенных экспериментов предлагались формулы элементарного звена макромолекулы лигнина, зачастую детализируя ее функциональными группами. Например, ЛМР ели сибирской при средней молекулярной массе 28700 имел следующий элементарный состав: 63,54% углерода, 6,26% водорода

и 30,20% кислорода. Для фенилпропанового звена была предложена формула $C_9H_{8,70}O_{2,39}(OCH_3)_{0,96}, OH(общих)_{1,19}, OH(фен.)_{0,30}, OH(спирт. и эфир)_{0,41}, O(карбонильного)_{0,24}$ [162]. В ЛМР из лиственницы и ели сибирской содержалось (%) –ОСН-групп 15,04 и 15,20, а ОН-общих 13,10 и 12,64 соответственно [163]. У пихты сибирской элементарное звено ЛМР имело следующий состав: $C_9H_{8,7}O_{2,7}(OCH_3)_{0,99}$ [167], а для ЛМР лиственницы сибирской с учетом функциональных групп была предложена формула: $C_9H_{7,32}O(ар-алк)_{0,71}, O(алк-алк)_{0,49}, (OCH_3)_{0,90}, OH(фен)_{0,29}, OH(алифат.)_{1,07}, O(карбон.)_{0,23}$ [168]. ЛМР ели в одной фенилпропановой единице содержит (в %) OCH_3 – 14,3, ОН 11,5, в молях – п-оксибензиловых спиртовых групп 0,07, карбонильных 0,17, фенольных гидроксидов 0,35 [169].

В целом эмпирические формулы ЛМР из древесины хвойных пород соответствуют данным др. авторов [151, с. 135]. Нужно отметить, что при указанных способах выделения лигнина одновременно с ним в раствор переходят так называемые лигноуглеводные комплексы. Например, при выделении лигнина по одному из вариантов [161] в раствор переходит до 50% от исх. древесины ели, что существенно выше чем содержится лигнина. Это связывается с тем, что между лигнином и гемицеллюлозами имеются не только водородные, но и ковалентные связи. Вместе с тем необходимо отметить, что выход ЛМР по отношению к лигнину Класона колебался в пределах (%) 20,9 [163], 21,6 [169], 24,5 [168], т. е. существенно ниже по сравнению с данными исходной работы [160].

Из схемы макромолекулы лигнина (рис. 3.4) при разрыве арил-4-0-β-алкил простой эфирной связи следовало ожидать образование мономерных и димерных фрагментов. Действительно, и при кислотном, и при щелочном воздействии в мягких условиях отщепляется гваяцилглицерин-β-эфирная кониферилловая группировка (структура 2–1 на рис. 3.4) [170]. При щелочном гидролизе в мягких условиях (1 н раствор NaOH или КОН, температура 100, 160 и 210 °С, атмосфера азота) были получены гваяцилглицерин-β-кониферилловый эфир, т. е. та же структура 2–1 на рис. 3.4, дегидродикониферилловый спирт и др. вещества. При повторных воздействиях в тех же условиях в растворе были обнаружены совершенно другие соединения [171]. На основании данных о преобладании в структуре молекулы лигнина простых эфирных связей и гель-фракционирования лигносульфонатов в свое время была выдвинута теория строения, согласно которой макромолекула этого полимера состоит из повторяющихся единиц. Поэтому в результате гидролиза простых эфирных связей среди получаемых продуктов должны преобладать мономеры типа гваяцилглицерина [172]. Некоторым исследователям удалось выделить мономеры и димеры производных гваяцилглицерина, но в очень небольших количествах – всего около 2% от массы лигносульфонатов [173].

Авторы теории строения лигнина из повторяемых единиц низкий выход мономеров объясняли вторичными процессами – рекомбинацией образующихся низкомолекулярных веществ с оставшейся высокомолекулярной частью лигнина, т. е. взаимодействием между ними [174], что можно рассматривать как процесс поликонденсации. В качестве доказательства отсутствия упорядоченно повторяющихся единиц в макромолекуле лигнина рассматривается широкое молекулярно-массовое распределение лигносульфонатов, образующихся в процессе сульфитной варки [175]. В этих работах принимается, что группа $-\text{SO}_3\text{H}$ находится в α -положении в пропановом звене, хотя в работе [175] считается также возможным ее присутствие и в γ -положении. Принимая макромолекулу лигнина в виде сферы, разрыв эфирных связей происходит на ее поверхности и поэтому количество низкомолекулярных продуктов невелико.

Учитывая фенольную природу лигнина, экспериментально было установлено, а затем и теоретически обосновано снижение его активности как в кислой, так и в щелочной среде, если реакции протекают при высокой температуре продолжительное время. Эта так называемая инактивация связывается с процессом самоконденсации лигнина, обусловленного образованием углерод-углеродных связей. О степени развития этого процесса судят обычно по выходу ванилина (хвойные породы) или его же и сирингила (лиственные породы) при нитробензольном окислении в щелочной среде образцов лигнина. Чем дальше зашла конденсация, тем меньше выход этих альдегидов. Экспериментально показано, что в процессе конденсации возникает углерод-углеродная связь между α -углеродом пропановой цепочки и 5-м углеродным атомом другого бензольного кольца, т. е. в орто-положении к фенольному гидроксилу. Но могут возникать и другие углерод-углеродные связи. Таким образом, происходит укрупнение и без того большой макромолекулы лигнина, у нее сокращается количество групп, вокруг которых могут возникать сольватные оболочки, и соответственно теряется способность переходить в раствор.

На основании изучения продуктов, образующихся при действии фенола на модельные соединения, выделенный лигнин и древесину, с применением соединений с меченым атомом C^{14} был сделан вывод о конденсации этого мономера с углеродом в α -положении пропановой цепочки, но не исключалось взаимодействие и в других вариантах [176].

Механизм, подобный конденсации феноло-формальдегидных смол в кислой среде, был предложен для лигнина [177], и он также связан с автоконденсацией фенол-пропановых звеньев между собой с возникновением углерод-углеродной связи, как отмечено несколько выше.

Лигнин имеет неупорядоченное строение (аморфен) и при обычных условиях является твердым веществом. Однако в определенном интер-

вале температур он размягчается и переходит в вязкоэластичное состояние (большая обратимая деформация), а при охлаждении вновь становится твердым (застекловывается). Этот температурный диапазон условно характеризуют температурой стеклования – T_g [54, с. 86]. Согласно полученным экспериментальным данным она находится в пределах 130–190 °С [178], хотя в другой работе этого же автора T_g лигнина лежит в интервале 160–190 °С, но в присутствии воды, выступающей в качестве пластификатора, она может опускаться до 54 °С [179]. По другим данным температурный переход из твердого в эластичное состояние осуществляется при 60–70 °С [180].

Лигнин подобно другим органическим соединениям поглощает как в области ИК-, так и УФ-спектра. Причем именно в области ИК-спектров он имеет характерные полосы поглощения, позволяющие отличить его от других веществ [151, с. 172–197]. Так, например, ароматическую структуру лигнина соотносят с поглощением при 1510 см^{-1} , и по интенсивности поглощения на этой частоте можно судить о количестве лигнина в образце и изменении его содержания при различных воздействиях [181]. На основании изучения ИК-спектров различных образцов лигнина (ЛМР, периодат-лигнин, сернокислотный и др.) из древесины ели, лиственницы и сосны было высказано мнение о том, что природные лигнины указанных хвойных имеют весьма близкие ИК-спектры, на изменение которых основное влияние оказывают способы их выделения. При одинаковых воздействиях получаемые препараты имеют близкие ИК-спектры [182]. Во всяком случае, ИК-спектры имеют большое значение для идентификации многих функциональных групп, особенно карбонильных, простых и сложных эфирных связей, наличия двойных связей в алифатических звеньях и многое другое. Лигнин и его производные имеют определенные частоты поглощения и в УФ-области спектра. Однако они менее специфичны, нежели ИК-спектры, и отнесение полос часто носит дискуссионный характер [183]. Нужно также иметь в виду, что спектры представляют собой картину наложения друг на друга частот различных функциональных групп. Для разделения наложенных спектров и выделения функциональных частот разработаны и используются различные методы компьютерной обработки спектров на основе квантовохимических представлений [184]. Однако считать, что работа по идентификации частот и их функциональной принадлежности доведена до конца, было бы большим заблуждением.

Стабильное получение растворимых малоизмененных лигнинов (ЛМР, диоксан-лигнин и др.) в пределах не более 25% от лигнина Класона, выход ароматических альдегидов из природной древесины при нитробензольном окислении в тех же процентах, получение гваяцилглицирино-

вых и сирингилглицериновых структур из растворимой части лигнина и др. – все это свидетельствует о наличии конструктивной информации только о части лигнина. То же относится к средним величинам и молекулярно-массовому распределению макромолекул. Относительно большей части природного лигнина, которую не удастся перевести в раствор, можно судить лишь предположительным образом.

3.5. Экстрактивные вещества

Еще в самом начале 60-х гг. прошлого века отмечалась роль β -ситостерина для синтеза стероидных гормонов и как самостоятельного лекарственного средства при атеросклерозе. Как показали исследования, β -ситостерин является антагонистом холестерина и способствует его выведению из организма. Применение β -ситостерина привело к снижению уровня холестерина в крови, прекращению судорог, к улучшению общего самочувствия [185]. Одним из источников получения этого ценного препарата может служить талловое масло – сложная смесь смоляных и жирных кислот, а также неомыляемых веществ, образующаяся при производстве сульфатной целлюлозы. В те же годы был разработан вариант технологии выделения β -ситостерина [186]. Растительные стеролы рассматривались как важное исходное сырье для производства целого ряда лекарств, в частности, для гериатрии [187]. Основными представителями стеролов являются β -ситостерин и кампестерол, присутствующие в экстрактивных веществах сосны и входящие в состав талловых продуктов, образующихся, как уже отмечалось, при сульфатной варке. О возрастающей роли соединений природного происхождения для производства самого широкого спектра продукции химико-фармацевтической, парфюмерной, косметической, пищевой и др. отраслей отмечалось в ряде работ [188, 189, 190]. На основе терпеноидов производится и может в еще большей степени создаваться широчайший спектр веществ, в том числе целевой направленности: дезинфектанты, репелленты, регуляторы роста, продукция бытовой химии и т. д. Одним из преимуществ препаратов на основе растительных соединений является их биологическая разрушаемость, что не характерно для синтетических сложных лекарственных соединений [191]. Вместе с тем большинство экстрактивных веществ оказывает отрицательное влияние при производстве целлюлозы и бумаги, что проявляется в виде так называемых «смоляных» затруднений, когда на оборудовании и материалах откладываются в виде пятен обычно смеси указанных веществ, что приводит к снижению производительности и ухудшению качества выпускаемой продукции. В данном подразделе будут кратко рассмотрены

основные представители экстрактивных веществ (ЭВ) собственно древесины главных лесообразующих пород таежной зоны РФ.

Под ЭВ обычно понимают те соединения, которые извлекаются водой или органическими растворителями в отсутствие каких-либо активирующих добавок. Предметом рассмотрения будут только вещества, растворимые в органических экстрагентах. Среди растворителей можно выделить такие, которые извлекают преимущественно определенные классы веществ. Например, петролейный эфир извлекает в основном смолистые вещества. Однако строго селективных экстрагентов для древесины не найдено. В большинстве случаев одновременно извлекаются самые различные соединения. Вопрос использования тех или иных растворителей обсуждался неоднократно. Согласно имеющимся данным спирто-бензольная смесь обладает наибольшей экстрагирующей способностью [192, с. 62]. Однако с учетом повышенных требований к охране здоровья, предпочтение следует отдать этиловому спирту [26].

Обращаясь непосредственно к экстрактивным веществам, необходимо отметить принципиальную разницу в их составе у хвойных и лиственных пород. Ранее отмечалось (раздел 2.2), что хвойные, в отличие от лиственных, имеют систему смоляных ходов, в каналы которых выделяются вполне определенные вещества – терпены (скипидар) и смоляные кислоты. Эта смесь (живица) вытекает из дерева на поверхность при так называемой подсочке, когда удаляется кора и специальным инструментом надрезается оголенная древесина. Разделение ее основано на способности терпенов перегоняться с водяным паром, тогда как смоляные кислоты не относятся к летучим веществам. Совокупность этих кислот называют канифолью. В соответствии с указанным способом ее получения она называется живичной канифолью, а терпены – живичным скипидаром. Это наиболее чистые виды канифоли и скипидара. При ядрообразовании, что особенно выражено у сосны, часть указанных веществ по системе смоляных ходов поступает в центральную зону ствола, где перемещается непосредственно в каналы и стенки трахеид. Одновременно с этими веществами в ядре откладываются и другие соединения: красящие вещества, фенолы, стерины, резены, полимеризованные терпены, полифенолы (лигнаны) и прочие. Эти вещества, как правило, не попадают в живицу. Для увеличения выхода живицы использовались различные стимуляторы. Однако в связи с тем, что сбор живицы требует больших затрат живого труда и произошло истощение сырьевой базы вблизи лесных поселений, больше внимания стали уделять получению экстракционной канифоли и особенно талловым продуктам. Для повышения эффективности экстракционного способа стали прибегать к прижизненному просмолению пневой и комлевой части ствола, что достигается в обработке деревьев сосны спе-

циальными веществами до начала рубки за несколько лет. Так, согласно одной из работ, после снятия коры поверхность древесины сосны была обработана раствором параквата (один из видов гербицида). При этом выяснилось, что с повышением концентрации раствора возрастала доля просмоленной древесины. Анализ образцов показал, что при экстракции смесью ацетона и петролейного эфира количество извлекаемых веществ возросло с 1,6–2,2% до 10–45%, а терпентинная часть выросла с 0,3 до 10%. При этом процент β -пинена увеличился с 2,6 до 6,1%, а Δ^3 -карена снизился с 32,5 до 27,3% (от количества терпенов) [193]. В США в связи с возросшим дефицитом традиционного сырья для канифольно-экстракционного производства применяется метод прижизненной обработки деревьев сосны раствором параквата низкой концентрации. Это вызывает интенсивное просмоление комлевой части, и содержание смолистых веществ через 2 года в пневом осмоле достигает 18–20%. При этом отмечается, что продукция, получаемая из модифицированного и обычного сырья, практически не отличается по показателям качества [194]. Следует отметить, что применение указанного гербицида (паракват) крайне нежелательно (недаром его используют в виде низкоконтрированного раствора), так как обработка проводится на больших площадях.

В СССР также предлагались различные способы прижизненного просмоления. При одном из них в качестве стимулятора использовался 0,8% водный раствор аммиачной селитры, при действии которого содержание канифоли в древесине сосны должно повыситься до 13% [195]. Такая высокосмолистая древесина рассматривалась как добавка к обычной щепе при сульфатной варке для повышения выхода талловых продуктов.

Следует отметить, что состав веществ, получаемых при экстракционном способе, и особенно сульфатном, значительно отличается от живицы. Это обусловлено тем, что к вышеуказанным соединениям присоединяются вещества паренхимных клеток, основными компонентами которых являются свободные и связанные жирные кислоты, неомыляемые соединения, представляющие сложную смесь различных веществ. Особенно большие изменения претерпевают экстрактивные вещества при сульфатной варке, так как процесс протекает при высокой температуре и в щелочной среде.

Данные о различного рода экстрактивных веществах у преобладающих видов хвойных и лиственных древесных пород США говорят о том, что содержание их независимо от растворителя, колеблется в широких пределах даже у одного вида древесного растения [196]. По разнице в количестве эфирорастворимых соединений в заболоне и ядре можно заключить, что пихта, секвойя и тсуга не относятся к ядровым породам в отношении накопления смолистых веществ. Для сосны как раз характерно преобладание их в ядре и пониженное содержание в заболони. Некоторые

древесные породы с низким количеством смолистых в ядре имеют больше водорастворимых веществ, что характерно для лиственницы и эвкалиптов. Причем, если у первой преобладает арабогалактан, то у вторых – фенольные соединения [196]. Выше отмечалось, что молодая плантационная эвкалиптовая древесина выгодно отличается от спелой отсутствием компонентов, которые вызывают трудности в процессах варки. В свое время по тем же самым мотивам нами был сделан вывод о том, что древесина сосны в возрасте рубок прореживания (30–40 лет) [218] представляет собой универсальное сырье для ЦБП по сравнению с технически спелой сосной, которая из-за ядровых веществ, в первую очередь соединений фенольного характера (пиносильвина), не может использоваться при сульфитной варке, а высокая смолистость ядра крайне ограничивает ее применение в производстве различного вида древесных масс [197].

Изучение содержания смолистых веществ в древесине основных лесообразующих пород Сибири в зависимости от климатических условий, а также по высоте дерева показало то, что с ухудшением условий произрастания содержание смолистых веществ снижается у ядровых пород, что особенно ярко выражено у сосны [198]. У ели этот фактор практически не сказался. Если у кедра от основания к вершине дерева отмечена тенденция к снижению содержания этих соединений, то у других пород, наоборот, наблюдается некоторое их увеличение, особенно у березы [198]. Необходимо отметить, что в этой работе в качестве экстрагента использовался бензол, а о количестве смолистых веществ судили по потере в весе, т. е. косвенным методом.

При изучении состава экстрактивных веществ древесины сосны из нескольких провинций Испании было установлено, что основные различия по сравнению с другими районами Европы имели место среди монотерпеновых углеводов [199]. О влиянии условий произрастания даже в одном регионе на количество смолистых веществ отмечалось в работе [200], где изучались такие факторы, как тип леса и уровень грунтовых вод. В Пермской области в сосняке-брусничнике смолы выделение больше в 3,5 раза, нежели в сосняке сфагново-разнотравном. С повышением уровня грунтовых вод смолопродуктивность снижается. Этот же фактор, по мнению автора, оказывает влияние на состав монотерпенов живицы – с повышением влажности почвы до определенного уровня увеличивается содержание α -пинена и Δ^3 -карена [200]. На состав экстрактивных веществ оказывает влияние сезон года. Так, было показано, что веществ, извлекаемых ацетоном дополнительно из древесины ели после экстракции ее петролейным эфиром, содержится в заболони зимой гораздо больше, нежели в весенний период. Автор показал также, что количество петролейно-эфирного экстракта сильно колеблется от года к году, что связывается с погодными условиями [201]. Однако им не было подтверждено мнение о значительном

колебании смолистых по высоте ствола и между отдельными деревьями. Смолистые вещества распределяются неравномерно и в пределах одного годового слоя. У ели ранняя древесина в заболони содержит несколько больше ЭВ, свободных жирных кислот и их триглицеридов, чем поздняя. С возрастом дерева увеличивается количество насыщенных жирных кислот [202]. Однако у дугласовой пихты, наоборот, в поздней древесине было найдено ЭВ на 0,5–1% больше нежели в ранней. Причем в первой больше смолистых веществ, а во второй – жирных кислот и неомыляемых веществ. Фенольные компоненты присутствовали в обеих зонах годового слоя [203]. В этой работе было показано, что количество смолистых веществ возрастает от периферии к центру – от 2% в заболони до 6% в сердцевине. Как следует из изложенного материала, количество ЭВ может сильно колебаться, так как зависит от многих факторов: породы и вида древесного растения, условий произрастания, типа леса, места отбора пробы и др. При изучении индивидуального состава экстрактивных веществ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) были установлены различия в составе терпенов в зависимости от вида сосен. Это позволило использовать их в качестве отличительного признака при идентификации видов сосен [204]. С помощью ГЖХ был определен состав терпенов, смоляных и жирных кислот, а также нейтральных веществ самых разных древесных пород. Нужно отметить, что смоляные кислоты присутствуют в древесине в основном в виде свободных кислот, жирные кислоты только частично свободны, значительная их часть связана в виде глицеридов (сложных эфиров жирных кислот и глицерина). Среди жирных кислот имеются насыщенные и ненасыщенные с различным количеством двойных связей в цепи. Среди нейтральных присутствуют фенольные производные, высшие спирты и др. Анализ этой сложной системы основан на отделении терпеновых углеводов методом отгонки с паром, разделении смоляных и жирных кислот на основании различной растворимости их солей в диэтиловом эфире и т. д.

Терпены представляют собой углеводороды разной степени циклизации. Они делятся на монотерпены с эмпирической формулой $C_{10}H_{16}$, состоящие из 2 звеньев, сесквитерпены (3 звена) с формулой $C_{15}H_{24}$, дитерпены, одну из групп которых представляют смоляные кислоты [154, с. 175] с формулой $C_{20}H_{30}O_2$. Для этих соединений характерно наличие циклического строения и двойных связей, что обуславливает легкую их изменяемость под влиянием различных воздействий, так что зачастую встречаются их окисленные формы.

С использованием различных физико-химических методов анализа в составе экстрактивных веществ ядровой древесины сосны (*Pinus resinosa* Ait.) были идентифицированы следующие монотерпены: α - и β -пинены, мирцен, лимонен, γ -терпинен, терпинолен и некоторые другие. Среди

жирных кислот были найдены олеиновая, линолевая, пальмитиновая, пальмитолеиновая, стеариновая и др. Из смоляных кислот обнаружены дегидроабиетиновая, изопимаровая, пимаровая, сандаракопимаровая, абиетиновая, неоабиетиновая и ряд других кислот. Среди нейтральных соединений установлены пиносильвин, монометиловый эфир пиносильвина и β -ситостерин [205]. В другой работе этих же авторов изучался состав ЭВ ядровой части *Pinus banksiana* Lamb. Главными компонентами смоляных кислот оказались изопимаровая, абиетиновая, дегидроабиетиновая и неоабиетиновая, второстепенными – пимаровая и сандаракопимаровая. Среди жирных кислот преобладали глицериды олеиновой, линолевой и линоленовой. Среди неомыляемых веществ найдены фенолы – пиноцембрин, пинобанксин и монометиловый эфир пиносильвина, пиносильвин, а также лигнаны, в том числе полимерные. Такой состав отличал этот вид сосны от других. В небольших количествах в ядре этой сосны присутствовали α - и β -пинен, α -терпинеол и следы других монотерпенов [206]. В ядровой части пней сосны *Pinus ponderosa* установлены следующие смоляные кислоты: пимаровая, изопимаровая, левопимаровая, абиетиновая, дегидроабиетиновая, неоабиетиновая и тетрагидроабиетиновая [207]. При изучении состава смоляных кислот живицы лиственницы сибирской было показано преобладание абиетиновой кислоты (50%), в заметных количествах присутствовали изодекстропимаровая (около 20%) и дегидроабиетиновая (~6%). Авторы отметили полное отсутствие обычно наиболее присутствующих левопимаровой и декстропимаровой кислот [208]. В противоположность лиственницы в живице сосны и ели были определены палюстровая, абиетиновая, неоабиетиновая, декстро- и изодекстропимаровая кислоты [209].

В 80-е гг. XX в. были проведены исследования живиц наиболее перспективных интродуцированных в СССР видов сосен, которые наряду с быстрым ростом, значительно превосходящим местные виды, дают также повышенный выход живицы. Например, сосна приморская (*Pinus maritima*) в возрасте 30 лет при подсочке дает 300 кг/га в год, а в 50-летнем возрасте – 700 кг [210]. Бальзамы этих сосен в основном характеризуются высоким содержанием α -пинена, а сумма α - и β -пинена зачастую превышает 90% от общего количества монотерпенов (табл. 3.5). Однако следует отметить, что в зависимости от условий произрастания наблюдаются значительные колебания в содержании некоторых компонентов, особенно это касается β -пинена, хотя он служит основой многих душистых веществ [188]. Его содержание достаточно высокое (28,0%) в *Pinus taeda* L., произрастающей в США и Канаде, где он как раз выделяется и используется в промышленных масштабах. В сосне обыкновенной, широко распространенной в РФ, β -пинен содержится в незначительном количестве (табл. 3.5). В сосне скручен-

Таблица 3.5. Состав монотерпенов средних образцов балзамов интродуцированных видов сосен, % [210]

Виды сосны	Место произрастания	α -пинен	β -пинен	Лин-монен	Камфен	β -мирцен	Δ^3 -карен	β -феллан-дрен	Терпинолен	α -цитомол	α -терпинен	Остаток
<i>Pinus taeda</i> L.	Новая Зеландия	87,5	3,5	3,5	2,0	сл.	сл.	сл.	—	—	—	—
	США и Канада	64,0	28,0	1,5	1,3	1,0	1,0	0,4	—	—	—	2,8
	СССР	85,0	7,9	1,0	1,9	2,8	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
<i>Pinus maritima</i> mill	Португалия	78,5	17,0	2,5	1,0	1,0	сл.	—	—	—	—	сл.
	Франция	71,7	26,2	0,7	0,7	0,7	сл.	—	—	—	—	сл.
	СССР	79,6	12,1	1,8	2,2	2,2	0,2	1,0	0,5	0,1	0,1	0,1
<i>Pinus strobus</i> L.	Канада	67,0	18,0	0,9	2,9	0,4	0,5	0,5	0,5	—	—	6,6
	СССР	80,2	13,3	0,5	1,6	2,1	1,1	1,0	сл.	—	—	—
<i>Pinus concorta</i> Daugl.	Канада	4,7	2,1	—	0,5	0,7	20,0	60,2	1,6	2,1	2,6	5,5
	США	3,0	15,0	1,0	1,0	2,0	10,0	61,0	5,0	—	—	2,0
	СССР	8,6	15,0	1,8	0,4	2,4	18,5	49,4	1,6	0,2	1,9	0,2
<i>Pinus sylvestris</i> L.	СССР	67,0	3,5	6,0	1,0	0,5	18,7	0,5	1,4	0,8	0,1	0,2

ной (*Pinus concorta*), которая вводится в культуру в РФ, преобладающим компонентом выступает β -фелландрен, тогда как пинены представлены в небольшом количестве. В составе смоляных кислот интродуцированных видов сосен в существенном количестве присутствовали палюстровая кислота у *Pinus taeda* L. и *Pinus concorta* Donge, изопимаровая и абиетиновая у *Pinus strobus* и левопимаровая у *Pinus sylvestris*. Содержание других смоляных кислот не превышало суммарно 15–20%.

Если в древесине хвойных содержится обычно не более 11–12 индивидуальных смоляных кислот, то жирных кислот обнаруживают не один десяток. Так, например, у ели методом ГЖХ было установлено присутствие линолевой, олеиновой, линоленовой, пальмитиновой, арахидиновой, и в небольших количествах еще 15-ти кислот [211]. Такие кислоты, как линолевая, олеиновая и линоленовая присутствовали в виде глицеридов.

Как известно, жирные кислоты (свободные и в виде глицеридов) составляют основную часть ЭВ древесины лиственных пород, но их общее количество существенно меньше нежели у хвойных. Однако у некоторых видов оно может достигать значительных величин. Так, у вида липы *Tilia Cordata* содержание ЭВ составляло 6,7% [212], основным компонентом которых была линолевая кислота (50% от общего количества жирных кислот), олеи-

новой, пальмитиновой и линоленовой – соответственно 150, 6 и 3%. Жирнокислотный состав заболонной и ядровой древесины осины, липы, белой и желтой березы изучался отдельно, в каждой части ствола определяли свободные и связанные жирные кислоты. С помощью ГЖХ было показано, что для каждого вида древесины содержание насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в ядре и заболони примерно одинаково. Ядро и заболонь желтой березы имели несколько другие соотношения: среди насыщенных преобладала пальмитиновая, а у ненасыщенных – линолевая кислота [213]. У древесины осины до и после поражения гнилью изучался состав жирных кислот различных фракций [214]. Свободные жирные кислоты в зрелой, нефаутной древесине осины присутствовали в незначительном количестве – всего 9,4%; основная фракция представлена легкоомыляемыми соединениями (38,1%). Существенную долю составляют нейтральные вещества, среди которых преобладал β -ситостерин – 24,4%. Методом ГЖХ было идентифицировано и количественно оценено 14 жирных кислот, начиная от кислоты с 10 атомами углерода (каприновая кислота) и кончая цетиновой кислотой, содержащей 26 углеродных атомов. Среди предельных кислот превалировала пальмитиновая кислота (C_{16}). Она преобладала во всех фракциях. Среди непредельных кислот основным компонентом была линолевая, в заметных количествах присутствовали также олеиновая и линоленовая кислоты.

Большой объем работ по изучению изменения состава жирных кислот в зависимости от возраста сосны и березы был проведен в Карельском филиале АН СССР для прогнозирования влияния древесины от рубок ухода, в основном прореживания, в качестве добавки к основному сырью на показатели получаемых волокнистых материалов [215, 216, 217]. Первые рубки ухода – просветление – проводятся в возрасте 8–12 лет [218]. Древесина от них не представляет интереса как сырье для производства волокнистых масс, но в данном случае следовало получить информацию об ЭВ ювенильной древесины и проследить их трансформацию в более старшем возрасте. Групповой состав веществ, экстрагируемых диэтиловым эфиром из средней пробы древесины сосны в возрасте около 10 лет, показал очень низкое содержание смоляных кислот: среди веществ, экстрагируемых диэтиловым эфиром, они составляли всего 5,43%. Жирных кислот содержалось в 3 раза больше – 16,10%. Содержание омыляемых веществ (связанных жирных кислот) также невелико. Поражает величина неомыляемых веществ – 68,21% (табл. 3.6). Обычно в эту фракцию входят биологически активные вещества – стерин и др. Древесина ювенильной березы характеризуется повышенным содержанием веществ, экстрагируемых диэтиловым эфиром – их больше, нежели в сосне того же возраста. Среди экстрактивных присутствует небольшое количество «смоляных»

кислот. Эти вещества перешли в соответствующую фракцию по методике группового разделения. Жирных кислот, как и следовало ожидать, у березы было обнаружено значительно больше по сравнению с сосной. К этому следует добавить существенный процент омыляемых веществ, содержащих связанные жирные кислоты. Значительное количество представлено неомыляемыми веществами, но их в 2 раза меньше, нежели у сосны. Таким образом, результаты анализа веществ, экстрагируемых диэтиловым эфиром, показывают аномальное распределение отдельных фракций у ювенильной сосновой древесины – необыкновенно мало смолистых кислот и чрезвычайно высокое содержание неомыляемых компонентов. Индивидуальный состав жирных кислот был определен методом ГЖХ. Хроматограммы показывают (рис. 3.5), что у сосны и березы в ювенильном состоянии они различаются в качественном и количественном отношении. Особо следует отметить чрезвычайное разнообразие обнаруженных жирных кислот, большая часть которых присутствует в незначительном количестве. Большинство жирных кислот с высокой молекулярной массой не было идентифицировано. Можно с достаточным основанием полагать, что в их состав входило 26 и более углеродных атомов. На наш взгляд, интерес представляет присутствие среди жирных кислот древесины березы непредельной кислоты с 18 углеродными атомами (изоолеиновая) в количестве 45% от общего их содержания. Не менее примечательным является присутствие у жирных кислот древесины сосны соединения № 19 в количестве 48%, т. е. почти половины всей массы. Из количественной оценки следует, что у древесины березы в ювенильном возрасте непредельных кислот почти в 6 раз больше, чем предельных, тогда как у сосны количество тех и других сопоставимо. У древесины сосны от рубок ухода прореживания (31 год) и в возрасте технической спелости (100 лет) также был определен состав экстрактивных веществ, извлекаемых спирто-бензольной смесью и диэтиловым эфиром. У последних анализировали содержание различных фракций (см. табл. 3.7) и состав жирных кислот этих образцов с помощью ГЖХ (рис. 3.6) на приборе Хром 4.

Таблица 3.6. Групповой состав эфирорастворимых веществ древесины сосны и березы в возрасте около 10 лет (Карельская АССР) [214]

Показатели	Порода	
	Сосна	Береза
Вещества, экстрагируемые диэтиловым эфиром, % от исх. а.с.д.	2,39	2,52
Групповой состав, %:		
смоляные кислоты	5,43	3,60
жирные кислоты	16,10	39,52
омыляемые в-ва	7,25	21,41
неомыляемые в-ва	68,21	34,87
Потери	2,93	0,6

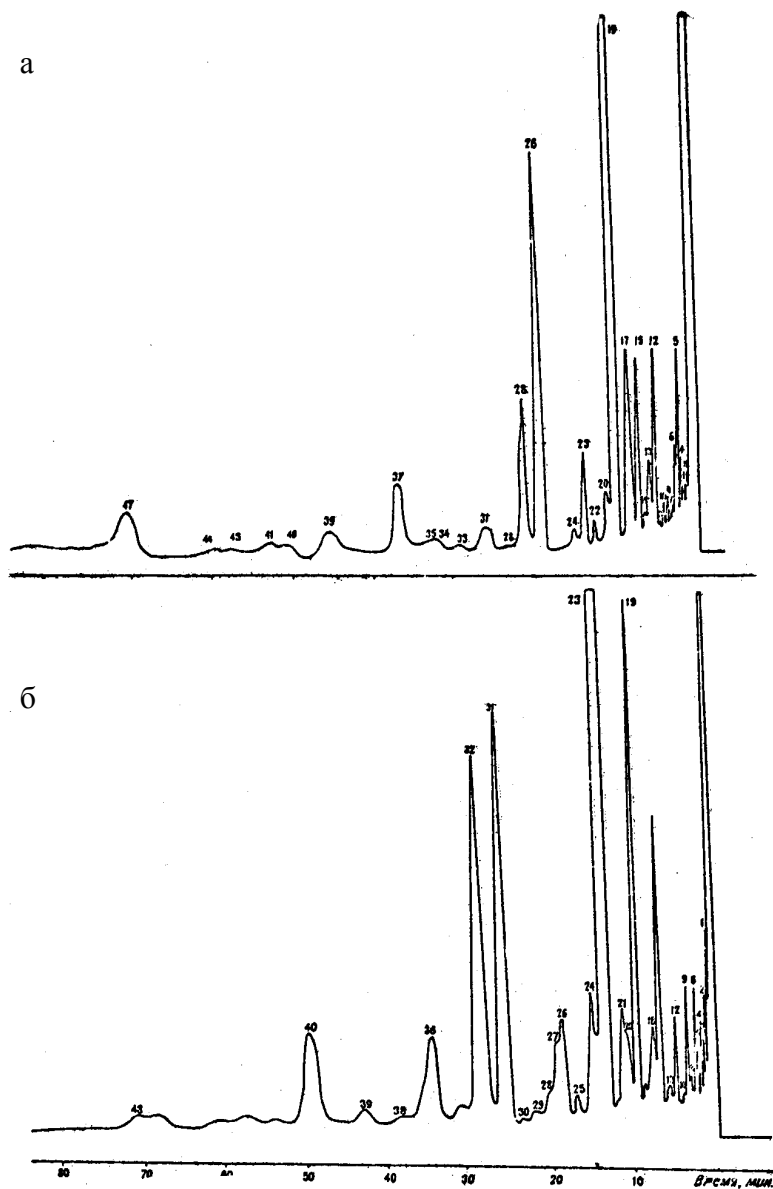


Рис. 3.5. Хроматограммы жирных кислот десятилетней древесины сосны (а) и березы (б)

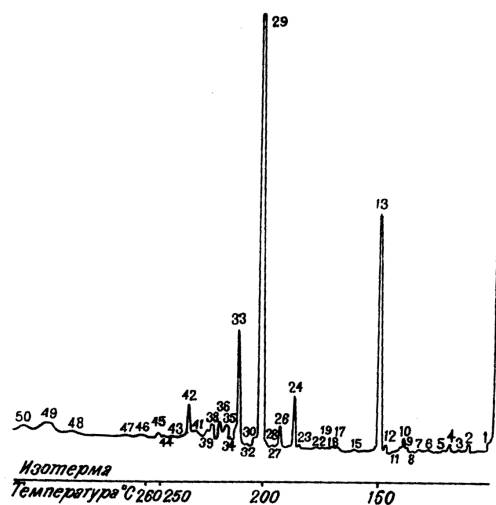
Таблица 3.7. Групповой состав экстракта диэтилового эфира разновозрастной древесины сосны [216]

Показатели	Возраст, лет	
	100	31
Экстрагируемые, % от исх. а.с.д.:		
спирто-бензолом	3,01	2,82
диэтиловым эфиром	2,60	2,32
Состав диэтилового экстракта, %:		
свободные кислоты, в том числе:	71,70	71,90
жирные	26,21	31,31
смоляные	45,48	40,57
нейтральные, в том числе:	19,80	20,75
омыляемые (связ. жирные к-ты)	10,51	9,51
неомыляемые	9,04	11,14
Прочие вещества и потери	8,76	7,47

Жирные и смоляные кислоты ЭВ этих образцов составляют подавляющую часть экстракта, причем последних больше нежели первых. Можно отметить интересную особенность: содержание жирных кислот уменьшается в ряду ювенильная древесина – древесина от прореживания – спелая древесина (сравнить данные табл. 3.6 и 3.7), а смоляных, наоборот, возрастает. Также четко выявляется тенденция в содержании неомыляемых веществ, количество которых резко падает при переходе древесины из ювенильного возраста к 30–40-летнему. ГЖХ анализ жирных кислот древесины сосны разного возраста (100 лет, 31 год и 10 лет) показал значительные различия в их индивидуальном составе (рис. 3.5 и 3.6). С возрастом количество неидентифицированных жирных кислот перешло в область компонентов с относительно низкой молекулярной массой по сравнению с ювенильной древесиной. Изменилось и соотношение между предельными и непредельными кислотами. Особо следует отметить, что отсутствуют такие непредельные кислоты, как линолевая и линоленовая. Это объясняется спецификой неподвижной фазы, когда эти и олеиновая кислота выходили одним пиком. Специально поставленные эксперименты с другой фазой показали присутствие всех трех непредельных кислот с C_{18} . У экстрактивных веществ образцов спелой и тонкомерной древесины сосны был определен также состав смоляных кислот (табл. 3.8), среди которых значительных различий не обнаружено, а основным компонентом была дегидроабетиновая кислота [217].

Сравнительный анализ группового состава экстрактивных веществ был также проведен у разновозрастной древесины березы и осины, произрастающих в южной Карелии [216]. Для сравнения были взяты деревья в возрасте рубок прореживания и около 100 лет. Из полученных результатов (табл. 3.9) видно, что независимо от экстрагента и породы общее

а



б

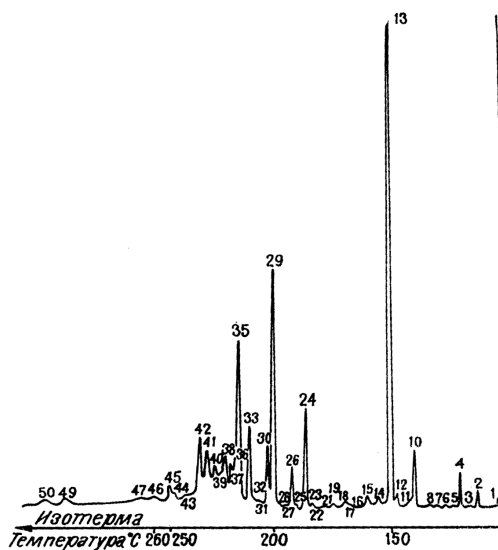


Рис. 3.6. Хроматограммы МЭЖК сосны спелой (а) и тонкомерной (б): 2 – каприловая кислота, 4 – нонановая, 6 – декановая, 10 – ундекановая, 13 – лауриновая, 15 – тридекановая, 17 – миристиновая, 21 – пентадекановая, 24 – пальмитиновая, 26 – маргариновая, 29 – олеиновая, 30 – стеариновая, 33 – арахидоновая, 35 – арахидиновая, 39 – генин-козановая, 41 – эруковая, 42 – бегеновая, 45 – лигноцериновая, 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 20, 22, 23, 25, 27, 28, 31, 32, 34, 36, 37, 38, 40, 43, 44, 46, 47, 48, 49, 50 – неидентифицированные кислоты

Таблица 3.8. Индивидуальный состав смоляных кислот [217]

Смоляные кислоты	Массовая доля сосны, %	
	спелая	тонкомерная
X ₁	0,5	0,4
X ₂	0,7	0,2
Пимаровая	9,8	8,9
Сандоракопимаровая и дегидроабетиновая	3,4	
Палюстровая и левопимаровая	—	1,0
Изопимаровая	3,1	4,4
X ₃	2,2	1,3
X ₄	0,5	0,6
Дегидроабетиновая	69,9	63,0
Неоабетиновая	9,9	17,8

Таблица 3.9. Групповой состав диэтилового экстракта древесины березы и осины разного возраста [216]

Показатели	Береза		Осина	
	возраст, лет			
	105	39	95	36
Вещества экстрагируемые, % от а. с. д.:				
спирто-бензол	2,14	2,58	2,81	2,88
диэтиловый эфир	1,40	1,68	1,04	1,24
Групповой состав экстракта диэтилового эфира, %:				
свободные кислоты, в том числе:	46,83	46,03	43,95	45,91
жирные	39,22	32,36	32,79	42,26
трудноэтерифицируемые	9,31	8,69	7,52	15,27
нейтральные в-ва, в том числе:	38,70	34,81	44,77	33,43
неомыляемые	18,16	15,37	24,06	25,05
омыляемые, среди них:	17,44	15,07	17,45	13,36
связанные жирные кислоты	14,04	12,03	15,40	11,37
трудноэтерифицируемые	2,46	3,06	2,01	1,92
Прочие вещества и потери	14,47	19,17	11,28	20,66

количество экстрактивных веществ у древесины в возрасте прореживаний даже превосходит их содержание у древесины в возрасте спелости. Более четко это проявляется у соединений, экстрагируемых диэтиловым эфиром. При сравнении группового состава ЭВ березы более старшего возраста с ювенильной можно отметить заметные изменения: возросло общее количество жирных кислот, существенно (почти в 2 раза) снизилось содержание неомыляемых веществ. В то же время значительно увеличились трудноэтерифицируемые компоненты, которые в табл. 3.6 относили к смоляным кислотам, хотя, как неоднократно отмечалось, у лиственных отсутствуют соответствующие соединения. Все это говорит, что и у лиственных имеет место резкий переход в составе экстрактивных веществ после окончания ювенильного возраста. Возможно, что именно ювенильная древесина может служить сырьем для получения биологически активных веществ, которые обычно сосредоточены во фракции неомыляемых соединений.

Не рассматривая другие экстрактивные вещества, все же нельзя не остановиться очень кратко на лигнанах и некоторых фенолах, так как те и другие оказывают влияние на результаты анализа древесины и некоторые технологические процессы. Эти группы относятся к фенольным соединениям (см. рис. 3.7), которые при определенных условиях (кислая среда, высокая температура и др.) взаимодействуют с лигнином, образуя нерастворимые соединения.

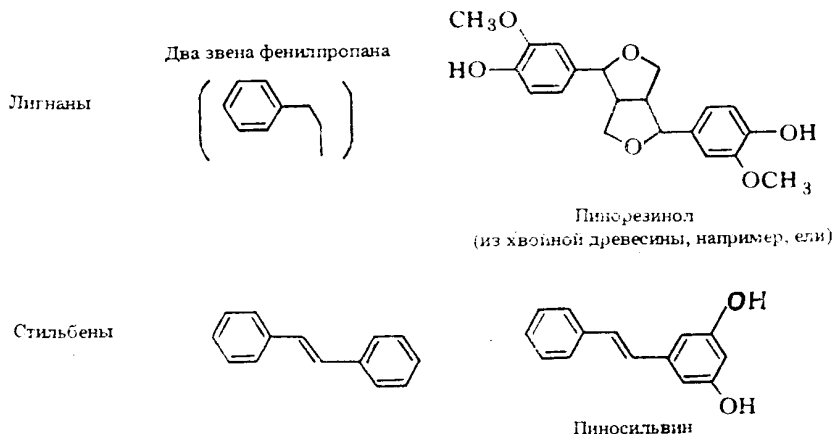


Рис. 3.7. Фенольные соединения экстрактивных веществ древесины

Лигнаны рассматриваются как спутники лигнина, и они представляют собой, по существу, так называемый природный лигнин, растворимый в этиловом спирте без кислотного катализатора [219]. Эти вещества были обнаружены именно в еловой древесине [219], которая рассматривалась как классический материал для получения нативного лигнина. Лигнановые соединения были обнаружены в качестве основных компонентов фенольных фракций у пихты сибирской, пихты белокорой, ели сибирской, ели аянской и ели корейской [220]. Их присутствие было установлено не только в древесине ели, но и у лиственницы. На основании проведенных исследований авторы считают, что полимерные лигнаны принимаются за нативный лигнин [221]. Среди других представителей фенольных следует отметить пиносильвин (см. рис. 3.7), который является производным стильбена и характерен для ядровой древесины сосны. Это соединение и его метиловый эфир относятся к тем веществам, которые нарушают нормальное течение кислой сульфитной варки вследствие взаимодействия их с лигнином.

Новый макрокомплекс не переходит в раствор, и цель процесса – получение целлюлозы – не реализуется. Даже весьма краткое рассмотрение экстрактивных веществ говорит об их многообразии и сложности. Оставлены в стороне некоторые классы соединений (углеводы, белки, компоненты эфирных масел и др.) и элементы фитомассы (древесная зелень, кора), богатые экстрактивными веществами, а также многочисленные породы, особенно южных широт, содержащие богатейший набор, часто экзотический, указанных соединений.

При сульфатной варке экстрактивные вещества концентрируются и технологически выделяются в виде сначала сырого таллового мыла, а затем таллового масла, содержащего разнообразные классы органических соединений. В этом продукте не содержатся терпены, которые благодаря своей летучести выделяются в процессе сдувок в так называемый сульфатный скипидар, который подвергается очистке. Талловое масло перерабатывается в талловую канифоль (смоляные кислоты), жирные кислоты, пек (неомыляемые вещества). Все эти побочные продукты производства находят широкое промышленное применение и играют важную роль в экономике предприятий. На примере Финляндии и США за некоторые годы рассмотрим производства этих видов продукции. В Финляндии в 1960 и 1961 гг. было произведено соответственно сульфатного скипидара 7199 и 8333 т и таллового масла 33813 и 39095 т [222]. К 1965 г. производство таллового масла достигло 60000 т [223]. Такой рост объясняется как увеличением объема вырабатываемой целлюлозы, так и совершенствованием схем улавливания и переработки этих побочных продуктов. В 1980 г. в Финляндии вырабатывали сульфатного скипидара 11597 т, сырого таллового масла 117265 т, дистиллированного таллового масла 31237 т, смоляных кислот 22821 т и пека 24807 т [224]. Сбор и переработка побочных продуктов сульфат-целлюлозного производства – характерная черта этого способа для промышленно развитых стран. В 1975 г. общая мощность установок по переработке таллового масла составляла 1332 тыс. т. Из них в США и Канаде производственные мощности определялись в 787 тыс. т, в Скандинавских странах в 123 тыс. т, в других европейских странах в 151 тыс. т, в странах СЭВ в 82 тыс. т, в Японии и Южно-Африканской Республике в 99 тыс. т [225]. Данные о производстве различных видов канифоли и скипидара в США за сезон 1974–1975 гг. и 1975–1976 гг. свидетельствуют, что производство побочных продуктов можно отнести к крупнотоннажным (табл. 3.10). В то же время выработка всех видов канифоли в США снизилась к концу 1970-х гг. по сравнению с их началом. Если в 1972 г. производство всех видов канифоли составляло 389039 т, то в 1975 г. всего 239501 т. Правда, в сезон 1976–1977 гг. производство этих

продуктов вновь выросло, составив 320819 т [226], но рост его будет ограничен вследствие более широкого использования лиственных пород и макулатуры. Сферы применения канифоли достаточно обширны, так как смоляные кислоты используются в ряде важных отраслей промышленности (табл. 3.11). В РФ в начале XXI в. вырабатывалось 150 тыс. т таллового масла [227], значительная часть которого подвергалась углубленной переработке.

Таблица 3.10. Производство канифоли и скипидара в США, т

Сезон года	Производство канифоли				Производство скипидара			
	таллов- вая	экстрак- ционная	живич- ная	всего	сульфат- ный	экстрак- ционный	живич- ный	всего
1974–1975	166288	129115	12843	308246	66693	10148	2544	73385
1975–1976	155993	84681	16949	259600	62833	6751	3372	72957

Таблица 3.11. Потребление канифоли в различных отраслях США, т

Отрасль промышленности	Сезон, годы	
	1974–1975	1975–1976
Химическая и резиновая	113764	89526
Лакокрасочная	6641	3889
Бумажная	72414	73044
Производство эфиров канифоли и синтетических смол	48894	50025
Прочие	18677	11994
ИТОГО	260390	228474

Следует отметить, что в связи с ростом цен на нефть и соответственно продукты ее переработки, роль талловых продуктов – канифоли, скипидара, жирных кислот и др. – будет непрерывно возрастать, так как они естественного происхождения и представляют собой отходы производства целлюлозы.

3.6. Химический состав преобладающих древесных пород

В разделе 2.7 был представлен групповой химический состав различных пород древесины. Он соответствовал тому уровню знаний и тем требованиям, которые были достаточны для использования древесины в качестве сырья в основных отраслях ее химико-механической переработки. По мере развития и совершенствования методов анализа и соответственно получения более полной информации о составе различных классов органических соединений, образующих структурные элементы древесной биомассы, возникает возможность и необходимость целенаправленного использования как отдельных компонентов, так и суммарной биомассы для производства необходимых обществу

продуктов. Сложность химического состава древесины, колебания его в зависимости от многих факторов отнюдь не исключает необходимость определения каждого компонента с тем, чтобы наиболее полно использовать его потенциальные возможности. На наш взгляд, в связи со скорым истощением органических видов ископаемых источников (нефть, газ, уголь) роль биомассы должна кардинально возрасти, так как, в конце концов, она останется единственным многотоннажным сырьем для удовлетворения разнообразнейших потребностей «цивилизованного» человека.

Важное значение имеет представление объективных данных, а получение аномальных значений требует, на наш взгляд, дополнительной проверки. Например, согласно работе [229] в древесине платана в пересчете на абс. сух. вещество содержится 39,2% (!) лигнина и всего 18,81% легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП), среди которых только 6,58% ксилозы. Платан относится к листовым породам, у которых среди гемицеллюлоз преобладает ксилан. В той же работе у ясеня в составе ЛГП найдено 17,40% ксилозы от абс. сух. вещества. Все это авторы оставили без каких-либо комментариев. Еще в 1940 г. было показано, что в древесине платана содержится 21,18% лигнина и 20,50% пентозан [230]. В качестве другого примера, деформирующего, на наш взгляд, химический состав древесины хвойных пород, служат данные о количестве гемицеллюлоз и пентозан. Согласно им в древесине ели черной, сосны Банкса и сосны ладанной содержится соответственно (%) гемицеллюлоз 17,4, 16,2, 15,3 и пентозан 10,0, 11,5, 12,5 [231]. Это значит, что гексозаны в гемицеллюлозах этих пород составляют всего соответственно (%) 7,4, 4,7, 3,8, хотя многочисленные анализы говорят о том, что в хвойных породах содержание галактоглокоманнана и глюкоманнана превосходит количество арабо-4-0-метилглюкуроноксилана.

В качестве тщательного и ответственного подхода к изучению экстрактивных веществ древесины можно привести работу [232], где вторичная ксилема бука и ели экстрагировалась растворителями возрастающей полярности, и каждая фракция подвергалась дополнительному анализу. В первых фракциях у ели обнаружены смоляные кислоты, характерные для хвойных. В ацетон-водном экстракте ели были определены лигнаны, а также фруктоза и глюкоза. В водно-этанольном и водном экстрактах после гидролиза у бука были обнаружены рамноза, манноза, глюкоза, галактоза, фруктоза, арабиноза и ксилоза. Те же сахара, но в других соотношениях присутствовали и у ели. В водно-ацетоновом экстракте из древесины бука были найдены полимеры дубильного характера. В крайне незначительных количествах был определен ряд других соединений, в том числе квертицин. Таким образом, в 5 фракциях ЭВ, составляющих

всего по массе 3,4% у бука и 2,2% у ели, были обнаружены вещества различной природы, численность которых достигала около двух десятков. Это только свидетельствует о сложности химического состава древесины. Кстати, это были далеко не самые сложные объекты. Для промышленности интерес, в первую очередь, представляют вещества, содержащиеся в большем количестве, нежели в долях процента, если только последние не обладают определенными уникальными свойствами. Из группового и индивидуального состава ряда веществ основных лесообразующих пород (табл. 3.12) следует, что отсутствует единая схема анализа. Особенно большие сложности представляет, на наш взгляд, интерпретация содержания углеводного состава лиственницы. Как известно, у этой породы с возрастом накапливается внеклеточный водорастворимый полисахарид арабогалактан. При анализе всей исходной массы спелой и перестойной древесины четко прослеживается тенденция снижения содержания целлюлозы и маннана, тогда как количество галактозы и арабинозы возрастает по сравнению с древесиной в 18- и 30-летнем возрасте. Но если извлечь водорастворимый арабогалактан, а затем провести анализ, то результаты будут, несомненно, иными. Без предварительной экстракции невозможно оценить количество галактана, входящего в состав галактоглюкоманнана и арабинозы как составной части арабо-4-0-метилглюкуронооксиана. Во многих работах проводится анализ так, как автор считает нужным. Например, при изучении различных образцов осины большое внимание уделено определению лигнина, тогда как целлюлоза оставлена вне поля зрения (табл. 3.13) [236]. Более того, вызывает сомнение отсутствие в спелой и ювенильной древесине галактозы и арабинозы. Наряду с недостаточно информационно полными данными имеются работы, где групповой анализ представлен достаточно подробно, и присутствует индивидуальный состав углеводов, по составу которого можно судить о выходе волокнистых материалов при проведении того или иного процесса. При изучении группового состава *Gmelina arborea*, быстрорастущей лиственной породы из юго-восточной Азии и Индии, рассматриваемой как чрезвычайно перспективной для плантационного разведения [237] было показано, что из 5 органических экстрагентов наиболее эффективным оказался этиловый спирт (табл. 3.14) [238]. При анализе полученных данных обращает на себя высокое для лиственных содержание лигнина – 29,7% и пониженное пентозан – 14,0%, что отмечают сами авторы. Несколько неожиданным можно считать столь высокий выход холоцеллюлозы, как 79,6%, принимая во внимание повышенное содержание в исходной древесине лигнина и водорастворимых веществ. Учитывая значение этого показателя, следует ожидать повышенного выхода целлюлозы.

Таблица 3.12. Химический состав преобладающих древесных пород, % от исх. абс. сух. древ.

Компоненты	Порода											
	Ель сиб. ¹		Пихта ¹		Ель евро-пейская ¹		Лиственница сибирская ¹		Лиственница		Ель	
	Хабар. край	0,3	Хабар. край	0,4	Хабар. край	0,3	18	30	144	208	КНДР ³	Береа КНДР ³
Зола							0,12	0,12	0,12	0,30	0,22	0,28 0,41
Вещества, экстрагируемые: диэтиловым эфиром спирто-бензолом горячей водой							1,29	0,82	1,11	1,15	0,97	— — 4,56 3,80
	1,0		0,8		1,8		—	—	—	—	3,52	3,21
	2,1		2,4		2,3		7,43	11,12	13,16	16,56	10,52	4,33
	1,8		2,9		1,5		7,80	7,60	8,00	7,86	8,36	9,83
Пентозаны	8,7		8,4		9,2							21,29
Целлюлоза												
(по Кюршнеру, Хофферу)	51,4		49,6		52,1		35,20	35,96	34,47	32,67	—	—
Пентозаны в целлюлозе	4,0		5,13		5,14		—	—	—	—	—	—
Чистая целлюлоза	49,3		47,0		49,4		—	—	—	—	—	—
Лигнин	28,6		30,6		27,6		24,69	25,55	26,14	26,60	24,13	15,34
Гексозаны	9,2*		8,5*		9,3*		53,4	55,70	57,10	54,73	65,5*	66,62**
Уроновые кислоты	3,6		3,1		4,2		7,91	5,14	3,88	2,61	—	—
Общие -ОСН ₃	4,9		5,1		4,3		4,18	4,03	3,69	4,00	—	—
Легко-отщеп. -ОСН ₃	1,7		1,4		1,2		0,15	0,15	0,13	0,14	—	—
Апетильные группы	—		—		—		1,73	1,80	1,42	1,44	1,71	1,52
Азотсодержание в-ва в пересчете на белок	—		—		—		0,71	0,68	0,79	0,52	—	—
ЛПТ:							21,40	22,75	27,16	27,86	23,32	20,70
галактоза	—		—		—		7,5	9,2	15,8	16,7	4,62	2,29
глюкоза	—		—		—		1,9	2,0	0,9	1,0	3,63	3,29
манноза	—		—		—		6,7	6,9	5,0	4,5	9,54	10,45
арабиноза	—		—		—		2,7	2,7	3,5	3,6	2,22	1,87
ксилоза	—		—		—		4,0	3,9	4,04	4,2	3,82	3,21
ТПТ:							40,67	41,46	39,03	37,86	42,23	46,62
глюкоза	—		—		—		39,1	39,96	36,3	36,3	40,39	44,06
манноза	—		—		—		4,1	3,9	3,4	2,3	2,07	1,94
ксилоза	—		—		—		2,06	1,95	1,3	1,03	0,54	0,62

Примечание. ¹ – [233], ² – [234], ³ – [235], *маннан + галактан, **полисахариды, прочерк – не определяли

**Таблица 3.13. Химический состав разного вида древесины осины,
% от исх. материала [236]**

Исходная древесина	Общее кол-во экстракт. в-в	Лигнин		Глюкоза	Ксилоза	Галактоза	Манноза	Арабиноза	Зола
		Класона	кислотораствор.						
Кусковая	5,5	21,2	3,5	49,4	20,8	2,3	1,6	1,1	0,6
Зрелая	3,9	17,2	2,9	56,5	18,6	2,0	2,7	0	0,3
Ювенильная	6,1	20,7	3,4	51,7	22,5	сл.	1,7	0	0,5

**Таблица 3.14. Групповой химический состав древесины *Gmelina arborea*,
% [238]**

Показатель	Величина показателя	Показатель	Величина показателя
Вещества растворимые в:		Лигнин (а + в)	29,7
1% водном растворе NaOH	15,3	Пентозаны	14,0
холодной воде	3,1	Ацетильные группы	1,7
горячей воде	5,2	Уроновая к-та	4,0
диэтиловом эфире	2,8	Метоксила	7,3
спирто-бензоле (1:2)	4,0	Выход холоцеллюлозы с содержанием 5,2% лигнина Класона	79,6
спирто-бензоле (1:1)	4,1	Состав углеводов:	
ацетоне	2,3	глюкоза	74,7
этиловом спирте	4,2	ксилоза	19,5
спирто-бензоле после этилового спирта	0,2	манноза	3,5
Зола	0,9	арабиноза	0,8
α -целлюлоза	47,4	галактоза	0,9
Нерастворимый лигнин (а)	27,3	рамноза	0,6
Кислоторастворимый лигнин (в)	2,4		

Значительный интерес, на наш взгляд, представляют результаты химического анализа древесины лиственных пород (табл. 3.15), характерных для умеренных широт (образцы взяты в окрестностях г. Хельсинки, Финляндия). Из полученных данных следует, что содержание общего лигнина (кислотонерастворимого и кислоторастворимого) независимо от породы и в указанных возрастных пределах существенно не меняется, уроновые кислоты у всех пород также характеризовались одной и той же величиной. Древесина белой березы отличалась повышенным количеством ксилана и наименьшим – целлюлозы среди этих четырех пород. Примечательным представляется, что гибрид осины в 9-летнем возрасте имел 47,7% этого основного полисахарида. Особо заслуживают внимания данные о содержании арабана и галактана у этих пород во всем диапазоне возрастов. На это обстоятельство обращаем внимание в связи с тем, что нами выражено сомнение относительно отсутствия у древесины осины, особенно ювенильного возраста, арабинозы и галактозы (см. табл. 3.13).

Таблица 3.15. Химический состав створовой древесины лиственных пород разного возраста, произрастающих в районе г. Хельсинки (Финляндия), % [239]

Порода	Возраст, лет	Экстрактивные вещества			Общий лигнин	Ионы металлов	Белки	Ацетильные группы	Уроновые кислоты	Ксилан	Глюкоманнан	Целлюлоза	Рамнам	Арабиан	Галактан
		липофильные	гидрофильные												
Осина	3-5	1,5	3,0		21,7	0,2	0,5	4,3	2,0	17,5	2,8	44,8	0,5	0,6	0,6
	10-15	2,4	2,3		24,1	0,2	0,4	4,4	2,0	19,4	3,2	42,7	0,4	0,7	0,5
	20-25	2,3	1,7		20,0	0,3	0,4	4,3	2,0	24,6	3,9	38,6	0,5	0,5	0,8
Ольха серая	3-5	1,3	3,4		24,3	0,4	1,3	4,7	2,0	20,9	2,4	37,8	0,4	0,5	0,6
	10-15	1,6	3,4		22,3	0,2	1,1	4,5	2,0	20,6	2,6	40,3	0,4	0,4	0,5
	20-25	1,3	2,6		23,3	0,2	1,0	4,3	2,0	21,0	2,6	40,7	0,3	0,4	0,3
Ива	3-5	1,7	2,0		23,9	0,3	0,8	4,0	2,0	16,4	3,0	44,3	0,4	0,6	0,6
	10-15	1,6	3,1		21,8	0,3	0,4	3,9	2,0	18,7	2,9	43,9	0,3	0,4	0,6
	20-25	1,5	2,9		22,4	0,3	0,6	4,0	2,0	18,2	1,9	44,9	0,5	0,6	0,5
Береза белая	3-5	1,7	2,7		21,6	0,3	0,8	5,2	2,0	23,1	2,6	38,3	0,5	0,6	0,6
	10-15	1,8	2,7		21,5	0,3	1,1	5,1	2,0	24,6	2,6	36,5	0,4	0,6	0,8
	20-25	1,7	1,4		23,1	0,2	0,5	4,3	2,0	23,9	2,3	39,3	0,4	0,4	0,5
Гибрид осины	9	1,0	1,9		19,9	0,3	0,7	4,2	2,0	18,2	2,6	47,7	0,4	0,5	0,5

В этой связи следует упомянуть работу, где выделялись трахеиды разной степени развития. Во вновь образованных клетках отсутствует еще вторичная стенка, и основную часть оболочки составляют межклеточный слой (М) и первичная стенка (Р). Так вот как раз в таких клетках среди углеводов арабиноза составляет 30,8%, а галактоза 20,5% [240]. Ранее отмечалось, что ювенильные клетки характеризуются тонкой вторичной стенкой и повышенным содержанием указанных углеводов. В подтверждение этого у древесины всех 4-х лиственных пород, в том числе осины, независимо от возраста присутствуют и арабиноза, и галактоза (табл. 3.15), можно отметить также наличие глюкоманнана в качестве единственного представителя гексозных гемицеллюлозы. В проанализированных лиственных породах наблюдается различное количественное соотношение между видами ЭВ – одни из них лучше извлекаются дихлорметаном (осина, белая береза), другие – этиловым спиртом (серая ольха, ива, гибрид осины). Приведенные данные еще раз свидетельствуют о сложности химического состава собственно древесины.

В связи с противоречивыми данными о составе углеводов в ювенильной древесине можно сослаться на результаты анализа вторичной ксилемы сосны и березы в возрасте 10–30 лет, которые неоспоримо свидетельствуют о безусловном их участии в составе гемицеллюлоз как в раннем возрасте, так и в более позднем [216].

На наш взгляд, более информационно значимы работы, где изучаются комплексно все основные группы, составляющие древесину, а не отдельно углеводы или экстрактивные вещества. В качестве объекта комплексного исследования были взяты средние пробы древесины березы и осины от рубок прореживания [216]. Особенностью данной работы является определение состава моносахаридов методом одноступенчатого полного гидролиза исходной средней пробы и отдельный ГЖХ анализ свободных и связанных жирных кислот в виде их метиловых эфиров. Обычно эти кислоты объединяют и суммарную массу анализируют. Фракционный состав ЭВ показал, что свободные жирные кислоты составляют значительную массу веществ, извлекаемых диэтиловым эфиром. Особенно велико их количество у ЭВ осины – 42,26%. Связанных жирных кислот значительно меньше и их процентное содержание примерно одинаково для ЭВ этих двух древесных пород (табл. 3.16). Хроматограммы свободных и связанных жирных кислот древесины березы (рис. 3.8) и осины (рис. 3.9) свидетельствуют о многообразии компонентов и сложности состава. Для всех хроматограмм принята единая система отсчета. При этом выяснилось, что температура выхода (режим программирования) первого компонента была самой низкой у связанных

жирных кислот осины. Поэтому он был обозначен под номером 1. Все остальные жирные кислоты выходили при более высоких температурах, и номера проставлялись по мере выхода соединения. На других хроматограммах первые компоненты выходили начиная с более высоких температур, что объясняет нумерацию с пятого соединения (свободные жирные кислоты березы) и с 16-го – на хроматограмме связанных жирных кислот. Наибольшее количество жирных кислот было обнаружено у фракции связанных жирных кислот древесины осины, где отсутствовали лишь компоненты под номерами 43, 46, 47. Интересно, что соединения под номерами 46 и 47 у той же фракции березы присутствуют в заметных количествах. Из хроматограмм следует, что общее количество жирных кислот насчитывает 53 соединения. Такое огромное число индивидуальных компонентов не было установлено в других работах. Из-за крайне ограниченного количества стандартных веществ, а также вследствие отсутствия соответствующих данных в публикациях, значительное количество соединений не было идентифицировано.

Таблица 3.16. Химический состав древесины березы и осины в возрасте прореживания (Южная Карелия), % от абс. сух. древ. [216, 241]

Показатели	Порода	
	Береза, 39 лет	Осина, 36 лет
Вещества, экстрагируемые:		
диэтиловым эфиром	2,58	2,88
спирто-бензолом (1 : 2)	1,68	1,24
горячей водой	2,58	2,88
после спирто-бензола	1,72	1,73
Общие метоксильные группы	6,26	6,09
Целлюлоза по Кюршнеру-Хофферу	45,66	49,79
Лигнин	20,80	20,08
В расчете на обессмоленную навеску, %:		
Полисахариды по РВ	61,27	66,81
Моносахариды (в пересчете на полисахариды) после полного гидролиза:		
галактоза	2,00	2,12
глюкоза	44,06	45,28
манноза	3,33	3,92
арабиноза	1,54	1,50
ксилоза	23,84	22,62
Состав экстракта диэтилового эфира, %:		
а) свободные кислоты:	46,02	57,85
жирные	32,36	42,26
трудноэтерифицируемые	8,69	15,27
б) нейтральные вещества:	34,81	33,43
неомыляемые	15,37	19,38
омыляемые, в том числе	15,97	14,16
связанные жирные к-ты	12,03	12,37
трудноэтерифицируемые	3,06	1,92
в) прочие вещества и потери	19,17	20,66

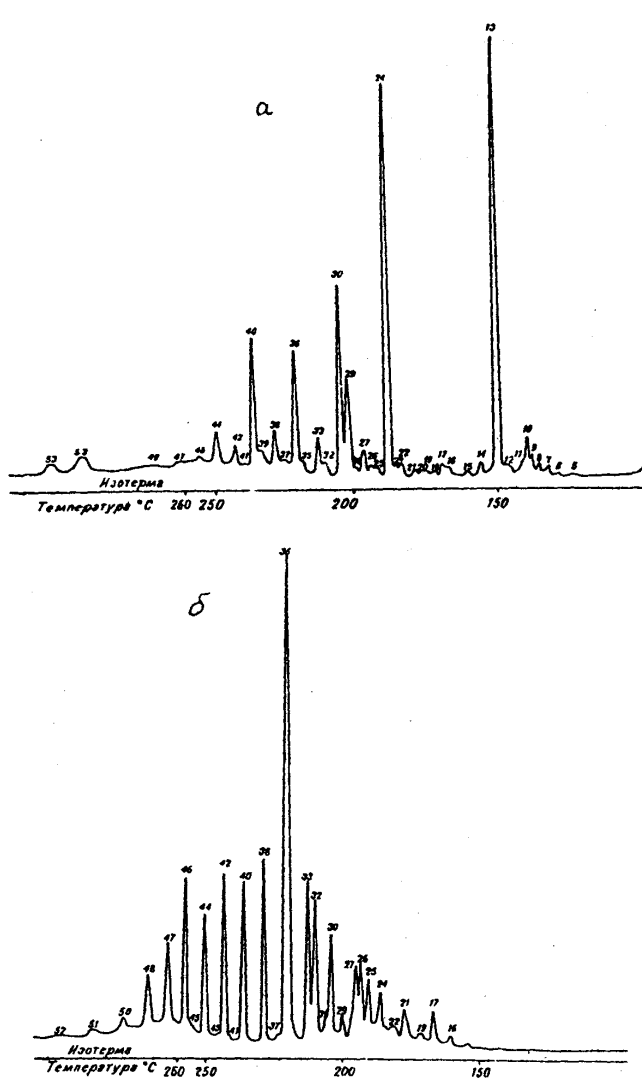


Рис. 3.8. ГЖХ метиловых эфиров жирных кислот, выделенных из экстрактивных веществ древесины березы тонкомерной: а – свободные кислоты, б – связанные кислоты.

Пики: 6 – декановая, 10 – ундекановая, 13 – лауриновая, 15 – тридекановая, 17 – миристиновая, 21 – пентадекановая, 24 – пальмитиновая, 27 – маргаритиновая, 29 – олеиновая, 30 – стеариновая, 33 – арахидиновая, 36 – арахидиновая, 38 – геникозановая, 39 – эруковая, 40 – бегеновая, 42 – трикозановая, 44 – лигноцериновая, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 31, 32, 34, 35, 37, 41, 43, 45–53 – неидентифицированные

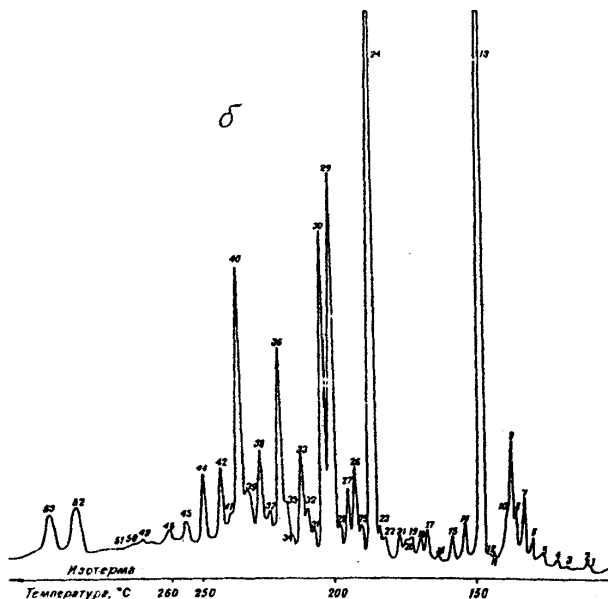
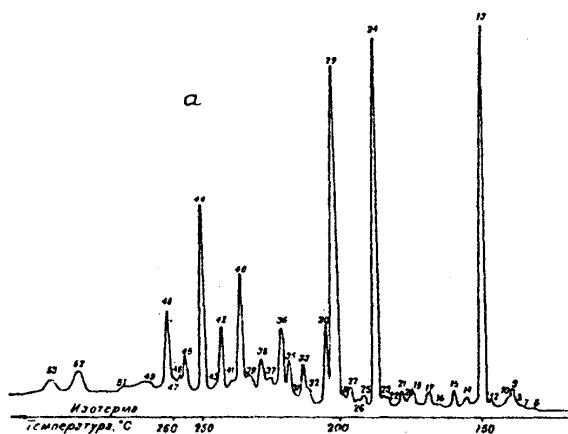


Рис. 3.9. ГЖХ метиловых эфиров жирных кислот, выделенных из экстрактивных веществ древесины осины тонкомерной: а – свободные кислоты, б – связанные кислоты. Пики: 2 – каприловая, 4 – нонановая, 6 – декановая, 10 – ундекановая, 13 – лауриновая, 15 – тридекановая, 17 – миристиновая, 21 – пентадекановая, 24 – пальмитиновая, 27 – маргариновая, 29 – олеиновая, 30 – стеариновая, 33 – арахидоновая, 36 – арахидиновая, 38 – геникозановая, 39 – эруковая, 40 – бегеновая, 42 – трикозановая, 44 – лигноцерииновая, 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 31, 32, 34, 35, 37, 41, 45, 46, 47, 48, 49, 52, 53 – неидентифицированные

Количественная оценка индивидуального состава свободных и связанных жирных кислот показала, что во фракции свободных жирных кислот преобладают лауриновая и пальмитиновая кислоты (каждая по 23% от общего количества). Среди других кислот в заметных количествах присутствуют «олеиновая» кислота (8,09%), стеариновая (11,40%), арахидовая (6,99%) и бегеновая (6,75%) кислоты. Основная масса жирных кислот этой фракции представлена в долях процента, а сумма предельных кислот намного превышает количество непредельных. Во фракции связанных жирных кислот березы соотношение между отдельными компонентами более равномерное. Только стеариновая и арахидовая кислоты составляли соответственно 6,2 и 13,33%. Значительное количество соединений содержалось в количестве от 3 до 5%. Между свободными и связанными фракциями жирных кислот имеют место также качественные различия. Если у первой присутствует больше компонентов с меньшей молекулярной массой, то у второй, наоборот, обнаружены жирные кислоты с повышенной массой молекул.

Между свободными и связанными жирными кислотами древесины осины наблюдаются несколько иные соотношения. В этом случае, наоборот, в составе связанных присутствуют кислоты с меньшей молекулярной массой, которые отсутствуют во фракции свободных кислот (компоненты с первого по пятый). Примечательно, что эти низкомолекулярные кислоты полностью отсутствуют среди ЭВ древесины березы. У осины во фракции свободных кислот в заметных количествах, хотя и в меньших масштабах, присутствуют те же предельные кислоты – лауриновая и пальмитиновая по 13%, стеариновая 4,21%, арахидовая 3,62%, бегеновая 5,42% и лигноцеридовая 7,95% – которые характерны для этой же фракции ЭВ березы. Существенным отличием в составе этих фракций ЭВ березы и осины является то, что у второй самым заметным компонентом выступает «олеиновая» кислота, составляющая 21,7% от массы свободных кислот. Для этой фракции характерно преобладание предельных кислот над непредельными, хотя и не в такой степени, как у ЭВ березы. Обращаясь к составу фракции связанных кислот древесины осины, нужно отметить преобладание таких предельных кислот как лауриновая и пальмитиновая – соответственно 25,40 и 17,12%. В заметных количествах присутствуют и другие предельные кислоты – стеариновая 6,30%, арахидовая 4,08%, бегеновая 4,83%. Однако в этой фракции ЭВ осины массовая доля кислот с повышенным молекулярным весом намного уступает аналогичной фракции кислот березы. В целом у фракции связанных кислот осины предельные в 5,5 раза превышают содержание непредельных кислот.

Результаты газохроматографического анализа состава жирных кислот сосны (рис. 3.5, 3.6), березы (рис. 3.8) и осины (рис. 3.9) говорят о сложных процессах, происходящих в паренхимных клетках древесных растений, что обуславливает такое многообразие жирных кислот.

Ранее отмечалось, что из всех непредельных C_{18} кислот фигурировала только одна олеиновая, и объяснялось это особенностью жидкой фазы, использованной при проведении ГЖХ. Для выявления истинного состава этой группы кислот была применена другая фаза и другой режим хроматографирования. Из полученных хроматограмм следовало, что пик «олеиновой» кислоты оказался состоящим из трех кислот с восемнадцатью углеродными атомами, но с разным числом двойных связей [241]. После их разделения было рассчитано процентное содержание каждой кислоты (табл. 3.17).

Таблица 3.17. Процентное соотношение непредельных кислот C_{18} после разделения пика «олеиновой» кислоты [241]

Кислота	Код : число атомов углерода и двойных связей	Береза		Осина	
		Фракция кислот			
		свободные	связанные	свободные	связанные
Олеиновая	18:1	37,51	—	35,72	28,63
Линолевая	18:2	21,31	63,43	42,61	47,71
Линоленовая	18:3	41,18	36,57	21,67	19,66

Из полученных данных (табл. 3.17) следует, что во фракции свободных кислот древесины березы основным компонентом выступает не олеиновая, а линоленовая кислота. Во фракции связанных кислот у березы первая вообще отсутствует, а доминирует линолевая кислота. У древесины осины соотношение между кислотами более равномерное, хотя в обеих фракциях преобладает линолевая кислота. Результаты анализа свидетельствуют о существенных различиях в содержании непредельных C_{18} кислот у березы и осины. Из приведенного далеко неполного рассмотрения химического состава следует его сложность, богатство и разнообразие веществ, составляющих древесину. Можно упомянуть 15 и более аминокислот, составляющих белки живых клеток [235], лигнаны, стеринны, дубильные, моно- и олигосахариды, терпены и смоляные кислоты хвойных, только что рассмотренные жирные кислоты – все это позволяет сделать заключение, что одновременно во вторичной ксилеме присутствует более 100 веществ, относящихся к разным классам органических соединений.

Хотя в основных технологиях целлюлозно-бумажного производства главной целью является получение волокнистых материалов разного качественного состава, основой которых является целлюлоза, тем не менее, рациональная и успешная утилизация других составных частей древесины играет важное значение. Выше отмечалось, что наиболее полный сбор таких экстрактивных веществ, как терпены, смоляные и жирные кислоты, нейтральные вещества, их переработка в скипидар, канифоль, жирные ки-

слоты и сырье для фармацевтической промышленности [185, 187, 242, 243] имеет важное экономическое значение.

Моносахариды, образующиеся в процессе кислой сульфитной варки, являются первоклассным сырьем для производства этилового спирта, кормовых дрожжей и др. ценной продукции.

Присутствующие в древесине ацетильные группы отщепляются в процессе варки, и в одних случаях это ведет к повышенному расходу щелочи, в других – снижается pH и могут усиливаться гидролитические процессы целлюлозы. Однако их можно утилизировать в виде уксусной кислоты или в качестве питательного компонента для кормовых дрожжей. Уроновые кислоты, остающиеся в целлюлозных материалах (модифицированные гемицеллюлозы), удерживают ионы тяжелых металлов, негативно влияющих на стабильность белильных растворов и белизну самой целлюлозы.

В процессе сульфатной варки образуется целый ряд чрезвычайно токсичных летучих соединений, из которых также может быть получена необходимая для народного хозяйства продукция, что будет рассматриваться далее. Переходящие в раствор при варках лигнин и гемицеллюлозы используются в качестве топлива, что значительно снижает потребность в энергоносителях со стороны.

Лигнин, остающийся в целлюлозах, предназначенных для отбелки, в настоящее время пытаются удалить без применения хлорсодержащих веществ вследствие высокой токсичности производных хлорлигнина. Эти и многие из неназванных здесь процессов невозможно оптимизировать без знания химического состава исходного сырья и продуктов их деструкции. К сожалению, значительное количество растворенных и газообразных веществ, несмотря на очистку сточных вод и газовых выбросов, попадают в окружающую среду, загрязняя водоемы и воздушный бассейн. ЦБП вследствие как раз недостатка информации о строении и свойствах некоторых продуктов, перешедших в раствор из древесины, в первую очередь лигносульфонатов, до сих пор не может создать экономически эффективные технологии их переработки с получением высокоценных продуктов. Все это ведет к тяжелым социальным и экологическим проблемам. Необходимость вкладывания значительных средств в новые более экологически приемлемые технологии в рамках существующей структуры предприятий ведет к снижению конкурентоспособности ЦБП.

Более полные знания не только главных полимеров, но и всего комплекса соединений, составляющих древесную биомассу, очевидно, являются предпосылкой создания производств, приемлемых с эколого-экономической точки зрения.

Вместе с тем необходимо отметить отсутствие научно обоснованных минимальных показателей химического состава древесного сырья, мето-

дов их определения и результатов представления полноценно характеризующих его, что затрудняет сопоставление данных, полученных разными авторами.

Рассматривая химический состав хвойных и лиственных пород, можно высказать мнение, что эволюция растительного мира пошла по упрощению эндогенных факторов и усложнению экзогенных. У лиственных пород отсутствует целая система – смоловыделяющие клетки и соответственно смоляные ходы. Естественно, это сказалось на химическом составе: древесина лиственных не содержит тех терпенов и смоляных кислот, характерных для хвойных. Более того, если у голосеменных наряду с целлюлозой существует целый ряд гетерогексозных полимеров, главными представителями которых являются галактоглокоманнан и глюкоманнан, то у лиственных присутствие гексозан можно рассматривать как атавистический признак. Упрощению также подвергся основной представитель пентозан – вместо арабо-4-0-метилглюкуроноксила хвойных у лиственных присутствует 4-0-метилглюкуроноксила. У последних система полисахаридов свелась к двум основным компонентам – целлюлозе и ксилану. У лиственных наряду с пониженным содержанием лигнина произошла определенная трансформация в его строении, направленность которой можно оценить как меньшую способность к конденсационным процессам. Другими словами, это можно рассматривать как большую способность включаться в обменные процессы с переходом в почвенный гумус. Зато у лиственных появились множественные внешние привлекающие проявления – цвет, запах и др., т. е. усиление конкурентности между различными видами. Более того, наиболее ускоренным ростом и большей отзывчивостью на внешние воздействия отличаются как раз лиственные породы. Недаром при создании топливных плантаций, где единственным пока параметром выступает максимум биомассы с единицы площади за единицу времени, используются именно эти породы. Большая «агрессивность» лиственных выражается и в смене пород после главных рубок, когда самопроизвольное лесовосстановление происходит в первую очередь этими породами. На наш взгляд, эту энергию, способность к быстрому росту в молодом возрасте, неприхотливость, адаптационные способности, повышенную самообеспеченность питательными веществами за счет листопада и количества паренхимных клеток, можно и нужно использовать в максимальной степени.

Таким образом, на наш взгляд, в растительном мире (древесные растения) произошла эволюционная революция с возникновением и развитием организмов с меньшей продолжительностью жизни, но более энергично включающихся в процессы массо- и энергообмена. Изменения ряда биохимических процессов привели к меньшей защищенности полисахари-

дов, что предопределило их ускоренное включение в обменные процессы. Произошедшие структурные и химические изменения находятся в русле направленности этих процессов. Однако согласуется ли динамизм общества с динамизмом этих процессов? Несомненно, нет.

3.7. Оболочка клетки как комплекс полимеров

Как известно, молодые трахеиды, возникшие при делении клетки камбия, состоят из оболочки и протопласта. Первая представляет собой структуру из беспорядочно переплетенных между собой индивидуальных фибрилл диаметром 250–300Å (микрофибриллы), уложенных в аморфный матрикс. Эта совокупность называется первичной стенкой (Р). На начальном этапе жизни клетки отмечают преимущественную ориентацию микрофибрилл перпендикулярно ее продольной оси [30, 34, 35]. Химический анализ выделенных фрагментов Р показал, что у хлопка она состоит из 52% целлюлозы, 12% белка, 12% пектиновых веществ, 7% воска, 3% золы, 3% кутина и 11% органических кислот и сахаров [34]. Под пектиновыми соединениями понимают полимерные вещества, построенные в основном из галактуроновой кислоты. Все молодые клетки связаны между собой веществами, в которые погружена Р, и эти межклеточные вещества называются истинной срединной пластинкой (М), а вместе Р+М – срединной пластинкой. В дальнейшем происходит апикальный рост клетки (она увеличивается в длину с двух концов) вследствие чего первоначальная предпочтительная ориентация микрофибрилл из перпендикулярной к оси волокна трансформируется в преимущественно параллельную ей. Рост и формирование трахеид обусловлены их принадлежностью к ранней или поздней зоне годичного слоя и зависят от условий произрастания и породы. В лесостепной зоне Сибири (Красноярский край) ранние трахеиды начинают формироваться с последней декады мая [244] или начале июня [245], и процесс заканчивается в конце июля, когда получает завершение рост в длину и отложение вторичной стенки. Поздние трахеиды образуются в конце июня – начале июля, и их рост и окончательное формирование длятся до конца сентября. В период роста трахеид растяжением в первичной стенке возникают поровые поля, а вторичная стенка организуется в этих местах таким образом, чтобы, в конце концов, образовывались поры – пути сообщения между клетками – разного типа, величины и формы. Соответственно этапу образования и его завершения меняется химический состав трахеиды. Как уже отмечалось, процесс формирования трахеид длится продолжительное время (ранних – до 70 дней, поздних – до

40 дней). В начальный период откладывается внешний слой вторичной стенки (S_1), затем самый основной (S_2) и, наконец, третичный слой (S_3). Основная масса этих слоев состоит из целлюлозных фибриллярных образований, между которыми размещаются другие составляющие – гемицеллюлозы и лигнин. В упоминавшейся работе [240] был определен углеводный состав трахейд по мере их формирования (табл. 3.18).

Таблица 3.18. Углеводный состав трахейд сосны разной стадии формирования [240], %

Моносахариды	Трахейды, содержащие слои				
	M+P*	M+P+ S_1	M+P+ S_1 + S_2 (частично)	M+P+ S_1 + S_2	M+P+ S_1 + S_2 + S_3
Галактоза	20,5	8,1	3,1	4,2	3,2
Глюкоза	38,0	63,4	71,5	68,8	64,5
Манноза	6,1	12,5	17,7	18,5	20,1
Арабиноза	30,8	6,9	2,0	2,0	3,2
Ксилоза	4,6	9,1	5,7	6,5	9,0

Примечание. *Фракция трахейд содержала более 20% галактуроновой кислоты

В молодой клетке преобладают гемицеллюлозы, причем галактоза и особенно арабиноза составляют половину всей массы углеводов (табл. 3.18). К этому надо добавить присутствие значительного количества галактуроновой кислоты. Манноза и ксилоза выступают в роли второстепенных компонентов. По мере образования вторичной стенки возрастает содержание маннозы и ксилозы, а галактозы и арабинозы – резко падает. Ранее отмечалось, что целлюлоза представляет не бесформенную массу, а ее макромолекулы расположены параллельно друг другу, и на значительном протяжении они образуют упорядоченные участки, где имеется дальний порядок, это так называемые области когерентного рассеивания. Структура этих областей строго не определена и является предметом дискуссии. Спорным представляется и структура фибриллярных образований. Согласно наиболее простой и логичной концепции макромолекулы расположены в первом приближении параллельно оси волокна и образуют иерархию надструктур – элементарная фибрилла, микрофибрилла, макрофибрилла, фибриллярные слои, что рассматривалось ранее. Однако эти надструктуры не строго изолированы друг от друга, а, наоборот, переходят своими подструктурами друг в друга, что обуславливает прочную связь как между отдельными фибриллярными образованиями, так и всей их массы. В соответствии с этим имеются амикроскопические, субмикроскопические и микроскопические капилляры между фибриллярными структурами, в которых располагаются другие полимерные компоненты – гемицеллюлозы и лигнин. Гемицеллюлозы присутствуют в трахеидах еще до возникнове-

ния той формы целлюлозы, которая и придает ценность растительному миру. С образованием сплошной целлюлозной мембраны – вторичной стенки – они претерпевают качественные и количественные изменения и, очевидно, пространственное расположение, размещаясь частично в межфибриллярных пространствах и, возможно, внедряясь в так называемую паракристаллическую зону микрофибрилл (один из вариантов надмолекулярного строения целлюлозы). Не останавливаясь на вопросах терминологии тех или иных слоев в стенках клетки, отметим, что согласно нашим работам [246, 247] целлюлозная стенка с внутренней стороны (со стороны люмена = канала) заканчивается так называемой третичной стенкой (Т), представляющей собой гемицеллюлозный слой с включением остатков цитоплазмы и лигнина [248]. Указанная слоистость хорошо различима после набухания волокон. Это относится и к хлопковым, и к древесным клеткам [249, 250]. Слоистость стенки клетки объясняется цикличностью синтеза целлюлозы в клетке, обусловленной периодичностью фотопериода, изменением температуры в течение суток и другими факторами. Образование пучков микрофибрилл (макрофибрилл) некоторые авторы связывают с различными воздействиями на волокна, другие считают, что такие агрегаты природного происхождения [250]. Нужно отметить, что фибриллярные образования не строго параллельны оси волокна, а образуют с ней некоторый угол. Причем считается, что в каждом слое вторичной стенки (S_1 , S_2 , S_3) угол наклона фибрилл различен – у более длинных трахеид он меньше, чем у коротких. На угол наклона влияет также ширина годичного прироста – чем шире годовой слой, тем меньше угол. На его величину оказывает влияние наличие пор, где имеет место локальное существенное изменение угла наклона фибрилл [251].

Обращаясь к вопросу распределения гемицеллюлоз в стенке клеток, можно отметить, что неоднократно предпринимались попытки получить такую информацию на основе экспериментальных данных. При этом использовались самые различные методы. Так, в работах [252, 253] был применен метод микроспектрографирования после взаимодействия целлюлозных материалов, содержащих разное количество гемицеллюлоз, с п-фенилазобензоилхлоридом. В результате был сделан вывод, что у волокон еловой и березовой древесины гемицеллюлозы сконцентрированы в наружных слоях, составляя около половины или даже более углеводных соединений. Вблизи канала клетки (т. е. слой S_3) гемицеллюлозы составляют 10–20% от полимерных углеводов. В другой работе проводили окисление альдегидных групп до карбоксильных, которые затем контрастировали коллоидами ионов железа, серебра или свинца или обрабатывали раствором $KMnO_4$. Распределение отложения этих тяжелых метал-

лов в трахеидах изучали с помощью электронного микроскопа. Результаты наблюдений показали, что гемицеллюлозы концентрируются в слое S_1 и в углах клеток. В слое S_2 их количество снижается, но у границы с третичной стенкой вновь повышается [254]. Для определения содержания ксилана в различных слоях волокон небеленой сульфатной березовой целлюлозы был использован метод механического отслаивания. При этом методе вначале при гидромеханическом воздействии отделяются наружные слои, а затем фрагменты центрального слоя стенки (S_2). Эти разные части стенки клетки анализируются отдельно. Определения показали большее содержание пентозанов в наружных слоях, и эта разница возрастает по мере снижения выхода целлюлозы [255]. Из этого следует большая устойчивость пентозанов, по существу ксилана, наружных слоев ($P + S_1$) в условиях сульфатной варки по сравнению с содержащимися в слое S_2 . Аналогичные результаты были получены при изучении распределения маннана в трахеидах сосны после сульфатной и полисульфидной варок [256]. В качестве способа, подтверждающего наличие или отсутствие гемицеллюлоз в наружных слоях волокон, можно считать электронно-микроскопическое изучение их поверхности. В многочисленных исследованиях с применением электронного микроскопа, в частности, в работах [257, 258, 259] было показано, что у сульфатных и сульфитных целлюлоз хвойных и лиственных пород поверхность волокон покрыта аморфным материалом, маскирующим лежащую под ним фибриллярную структуру первичной стенки (P) и/или слоя S_1 . Чем меньше содержится гемицеллюлоз в технической целлюлозе после варки, тем в большей степени, как считалось, удаляются указанные слои. Однако нами было установлено, что при химическом воздействии, приводящем к снижению содержания гемицеллюлоз, наружная поверхность трахеид представлена не структурами вторичной стенки, а первичной стенкой [260]. В качестве объектов исследования были взяты два образца сульфитной целлюлозы для химической переработки и один для бумаг, у которых определили содержание маннана и ксилана в исходном состоянии и после проведения горячего облагораживания – общепризнанной операции по снижению содержания гемицеллюлоз в небеленых целлюлозах. Одновременно было подсчитано количество полей зрения, где наблюдалась первичная стенка при изучении поверхности трахеид в электронном микроскопе до и после указанной операции. Из полученных результатов (табл. 3.19) следует, что после горячего облагораживания, приведшего к резкому снижению содержания маннана, существенно возросла площадь трахеид с первичной стенкой. На наш взгляд, впервые прямым экспериментом была доказана связь между содержанием гемицеллюлоз и типами структуры поверхности трахеид. Одновременно в целлюлозах намного снизилось содержание лигнина

и экстрактивных веществ, что нельзя сказать о ксилане. По-видимому, ксилан в процессе сульфитной варки претерпевает изменения, делающие его устойчивым к дальнейшей щелочной обработке, хотя, несомненно, имеет значение и режим этой операции.

Таблица 3.19. Изменение доли первичной стенки до и после горячего облагораживания небеленых сульфитных целлюлоз, % [260]

Показатели	Целлюлоза для химической переработки				Целлюлоза для бумаги	
	Образец I		Образец II			
	до облагораживания	после облагораживания	до облагораживания	после облагораживания	до облагораживания	после облагораживания
Содержание лигнина	1,03	0,13	1,11	0,16	2,68	0,28
Содержание смол и жиров	1,34	0,53	1,45	0,56	1,76	0,68
Содержание: маннана	6,25	3,33	6,03	3,30	7,50	3,16
ксилана	4,58	4,30	4,45	4,23	5,60	5,50
Количество полей зрения:						
с первичной стенкой	46,1	79,5	49,8	74,5	19,4	58,8
без первичн. стенки	53,9	20,5	50,2	25,5	80,6	41,2

Из приведенных данных следует, что различные методы исследования, хотя и с разной степенью достоверности, указывают на концентрирование гемицеллюлоз в наружных слоях волокон. На наш взгляд, можно принять следующую схему распределения гемицеллюлоз в связи с формированием трахеид – первичная стенка уложена в аморфный гемицеллюлозный матрикс, охватывающий и межклеточное пространство; возникающая целлюлоза вторичной стенки вклинивается в него и делит на две неравные части – большая остается снаружи, меньшая сдвигается внутрь клетки; часть матрикса включается в систему вторичной стенки; одновременно трансформируется синтез гемицеллюлоз. В заключение целлюлозная вторичная стенка с гемицеллюлозами первичного и вторичного синтеза располагается между двумя слоями гемицеллюлоз – более мощного снаружи и менее значительного изнутри. Учитывая, что гемицеллюлозы – это полимеры, хотя и с меньшей СП, допускается их расположение вдоль макромолекулярных образований целлюлозы в межфибриллярных пространствах.

Проблеме лигнификации и распределению лигнина в древесных волокнах уделялось большое внимание.

Уже в конце периода роста клетки начинается лигнификация, вначале она охватывает углы клеток, межклеточное вещество и первичную стенку [261]. При этом в ряде случаев удается наблюдать границу стыка двух истинных срединных пластинок соседних клеток [262]. При электронно-микроскопических исследованиях тонких поперечных срезов трахеид еловой

древесины была установлена четкая граница между сложной срединной пластинкой (М+Р) и вторичной стенкой. Причем она наблюдаема и без предварительного «окрашивания» лигнина тяжелыми металлами. При большем увеличении (в 25000 раз) удалось обнаружить зернистую структуру лигнина с размером частиц 20–30 Å. В этой же работе указанные поперечные срезы изучались в ультрафиолетовом свете с помощью оптического микроскопа. Результаты их в целом совпадали. Широкое применение нашло изучение распределения лигнина в ультрафиолетовом свете. С помощью этого метода у ели, сосны и лиственницы было установлено равномерное распределение лигнина во вторичной стенке трахеид. Количество его резко возрастало с переходом к сложной срединной пластинке. Для этих пород характерно уменьшение содержания лигнина в слоях вторичной стенки, примыкающих к люмену [263]. В противоположность этим данным узкая, но четкая зона поглощения в УФ-свете была установлена у поздних трахеид сосны [264] и одновременно интенсивная в слоях М+Р. Означительно более высокой концентрации лигнина в сложной срединной пластинке по сравнению со вторичной стенкой говорится в большинстве работ, хотя имеются и противоположные мнения [265]. В этой же работе пытались выявить возможность определения ориентации макромолекул лигнина в стенке клетки. Однако обнаруженный слабый дихроизм УФ-света был объяснен не анизотропией макромолекул, а формой отложения лигнина, обусловленной продольными капиллярами межфибриллярного пространства. Распределение лигнина в клетках древесины изучалось и другими способами. Так, например, был применен метод количественного спектрофотометрирования поглощения рентгеновских лучей поперечными срезами трахеид ели и волокон березы. На основании проведенных измерений и соответствующих вычислений автор пришел к выводу, что вторичная стенка трахеид ели содержит больше лигнина, чем волокна березы. Другим важным выводом была количественная оценка содержания лигнина: в срединной пластинке ели доля его от общей ее массы составляет 60–90%, в зоне, прилегающей к каналу клетки 10–20%; срединная пластинка более пориста, нежели вторичная стенка.

Определенный интерес представляет работа, связанная с изучением процесса лигнификации на основе измерения радиоактивности различных участков клеток при введении в растущие растения соединений, содержащих тритий. Измерения показали, что у калифорнийского бальзамического тополя лигнификация начинается в углах клеток с первичной стенки, а затем продвигается вдоль всей срединной пластинки, но прежде всего по радиальным стенкам. Радиоактивности в слоях S_2 и S_3 обнаружено не было. У дугласии радиоактивность была установлена в спелых клетках ксилемы только в области канала [266].

Значительное число работ было посвящено изучению лигнинных «скелетов» – сохранившихся остатков лигнина после осторожного удаления всей полисахаридной части путем гидролиза. Лигнинные скелеты представляли собой механически устойчивые взаимосвязанные сетчатые структуры, плотность расположения частиц в которых обуславливалась первоначальным нахождением лигнина. При электронно-микроскопических исследованиях таких скелетов была подтверждена значительно большая концентрация лигнина в области срединной пластинки при равномерном распределении его во вторичной стенке. Такие структуры были обнаружены у сосны, ели и клена. Вместе с тем в работе отмечалась повышенная концентрация лигнина в области, примыкающей к люмену. В срединной пластинке сосны при контрастировании оксидом осмия (VIII) были обнаружены частицы величиной 200–600 Å [267]. Капиллярная система и надмолекулярные агрегаты лигнина были изучены у хвойных на лигнинных скелетах, полученных обработкой срезов древесины растворами H_2SO_4 с последовательно возрастающей концентрацией. Из скелетного лигнина приготавливали препараты, которые изучали методом электронной микроскопии. Для достижения поставленной цели препараты лигнина выдерживали в растворе азотнокислого серебра, а затем восстанавливали ионы до металлического серебра, которое заполняло капиллярную систему. Размеры скоплений металла имели в слое М диаметр 100 Å, в слоях P+S около 190 Å, а величина лигниновых образований составляла в слое М около 80 Å, а в S_2 около 450 Å [268]. Последняя величина структур лигнина представляется завышенной, так как даже в целлюлозе, полученной путем растворения гемицеллюлоз, преобладают капилляры с радиусом 80–200 Å [269]. В лигнинных скелетах древесины лиственницы в исходном состоянии лигнин представляет собой компактную систему слоя М с первичной стенкой без каких-либо границ между ними [270]. Подобную картину наблюдали на лигнинных скелетах после растворения углеводов серной кислотой – монолитная структура лигнина и первичной стенки без деталей. Если удалить часть лигнина (варка в щелочной среде при +120 °C), то в первичной стенке обнаруживаются две тонкие ламеллы, соединенные между собой перемычками. Рассматривая процесс делигнификации, автор делает вывод, что лигнин образует две формы – «фибриллярную» и ламеллярную в соответствии с локализацией. Вместе с тем автор считает, что другая часть лигнина («аморфная») связывает указанные структуры лигнина в единое целое [271].

Сам факт получения лигнинных скелетов свидетельствует о существовании непрерывной системы, связывающей целые слои и глобулы лигнина в субмикроскопических капиллярах в единое целое. Однако эта система характерна для древесины хвойных пород. У лиственных пород полу-

чить лигнинный скелет крайне затруднительно, что объясняется отсутствием единой связи между лигнином срединной пластинки и вторичных стенок клеток, так как в них содержание его существенно меньше, нежели в стенках трахеид хвойных.

Лигнин в противоположность целлюлозе содержит намного меньше свободных гидроксильных групп и в этом отношении его можно рассматривать как гидрофобное соединение. С присутствием его в стенках клеток связывают их ограниченную проницаемость для водных растворов минеральных и органических веществ, поступающих через корневую систему и составляющих восходящий ток. Наряду с этим волокнам придается стабильность размеров, определенная твердость и жесткость. Более того, составляя основную часть межклеточного вещества, лигнин связывает в единое целое отдельные клетки, создает труднопроницаемую для воды оболочку, что делает возможным существование восходящего тока. Целлюлозные стенки клеток снаружи оказываются окруженными оболочками из лигнина. Этот лигнинный футляр цементирует отдельные структурные единицы (клетки) в единое целое – древесное растение, способное выдерживать огромные нагрузки на сжатие и изгиб. В целом целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин можно рассматривать как взаимопроницающие полимерные системы. На существование указанной общности и важности ее функционирования указывалось ранее неоднократно.

Факт существования в едином комплексе в течение столетий таких разных по химическим и физическим свойствам веществ как целлюлоза и лигнин не нашел своего достаточно полного объяснения.

Нужно отметить, что целлюлоза представляется соединением, у которого энергия межмолекулярных связей однородна, в основном это водородные связи, и в этом отношении является самодостаточной системой, наглядным примером чего является хлопок. Это значит, что основной энергетический потенциал исчерпывается за счет образования межмолекулярных связей самих целлюлозных макромолекул. Свободной энергии для взаимодействия с другими полимерными молекулами, имеющими к тому же мало функциональных групп, способных к совместному взаимодействию, недостаточно. Кроме того, нужно принять во внимание статичность целлюлозных надструктур.

Макромолекулы лигнина представляют собой, очевидно, компактные сферы [272]. Об этом говорят их гидродинамическая характеристика и малый дихроизм в УФ свете. Исходя из вышеуказанной реакционной способности можно полагать, что в центре клубка макромолекул лигнина расположены фрагменты, между которыми больше углерод-углеродных связей, а на периферии, т. е. у поверхности сферы, значительная часть фрагментов связана между собой простыми эфирными связями и имеются

свободные спиртовые гидроксилы алифатической и фенольной природы (см. рис. 3.4). Это значит, что имеются группы, которые могут взаимодействовать с образованием водородных и ковалентных связей. Однако в силу указанных выше причин прямое взаимодействие надструктур целлюлозы и сферических макромолекул лигнина практически нереализуемо. В этой ситуации в качестве посредников выступают гемицеллюлозы, макромолекулы которых на порядок меньше молекул целлюлозы и которые имеют дополнительные структурные фрагменты – уроновые кислоты. Не образуя надмолекулярные структуры, макромолекулы гемицеллюлоз обладают, очевидно, достаточной подвижностью и гибкостью, чтобы, с одной стороны, вступать в ассоциацию с целлюлозой за счет водородных связей, а с другой стороны, вступать в подобное взаимодействие с функциональными группами лигнина. Вместе с тем, имея карбоксильные группы, гемицеллюлозы могут образовывать сложно-эфирные связи с гидроксилами лигнина, в первую очередь с гидроксилом у α -углеродного атома пропанового звена. Такая упрощенная схема не противоречит фактическому взаимному расположению этих полимеров, составляющих стенки клеток. Существование и характер различного рода связей между этими главными составляющими является предметом изучения. Сложность позиционного расположения компонентов дополняется сложностью морфологического строения как отдельной клетки, так и системы разных клеточных структур. Упрощенно, прозенхимные клетки можно рассматривать как трубчатое образование с коническими концами и перфорированными стенками. Эти перфорации (поры) имеют достаточно сложное строение, которое изменяется по мере формирования клетки. Одна система пор обеспечивает регулируемое в определенных пределах поступление водных растворов к фотосинтезирующему аппарату, вторая – связь между живыми паренхимными клетками и вначале функционирующими, а затем мертвыми клетками, представляющими механическую ткань. У листовных пород морфология усложнена вследствие специализации функций за определенными видами клеток, что уже ранее отмечалось. Таким образом, древесина представляет собой гетерогенную систему в физическом и химическом отношении. Биохимические процессы, определяющие ее формирование и существование, откликаются на воздействие факторов внешней среды. Тем не менее этот созидательный механизм, включающий транспортные системы, фотосинтезирующий и структурообразующий аппараты, в форме единого растительного организма работает безотказно сотни миллионов лет в автоматическом режиме. При функционировании этих сложнейших процессов образуется не только некоторое физическое тело, но и выделяется кислород, без определенной концентрации которого не может существовать ни один высший живой организм, в первую

очередь человек. Эта функция растительного мира явно недооценивается, ее отодвинули на задний план, ибо, развивая кислородопотребляющие технологии, человеческое общество одновременно «плановмерно» сокращает площадь лесов и загрязняет поверхностные водоемы. Недалеко то время, когда эти ножницы дадут о себе знать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи химии целлюлозы и крахмала. Пер. с англ. М., 1962. 443 с.
2. *Роговин З. А.* Химия целлюлозы. М.: «Химия». 1972. 520 с.
3. *Tager A. A.* Физико-химия полимеров. Изд. второе. М.: «Химия». 1968. 536 с.
4. *Schulz G. V., Marx M.* Über Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung nativer Cellulosen // *Makromol. Chem.* 1954. Vol. 14. N 1. S. 52–70.
5. *Marx-Figini M., Schulz G. V.* Neuere Untersuchungen über Größe und Größenverteilung der β -glukosidischen Ketten nativer Cellulosen // *Makromolek. Chem.* 1963. N 62. S. 49–65. Цитируется по РЖХим. 1964. 2С15.
6. *Marx-Figini M.* Kinetische Untersuchungen zur Biosynthese der Cellulose in der Baumwolle // *Makromolek. Chem.* 1963. N 68. S. 227–231. Цит. по РЖХим. 1964. 9С193.
7. *Goring D. A. I., Timell T. E.* Molecular weight of native celluloses // *Tappi.* 1962. Vol. 45. N 6. P. 454–460. Цитируется по РЖХим 7Т335.
8. *Huseman E., Werner R.* Cellulosesynthese durch *Acetobacter xylinum*. I. Über Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung von Bakteriancellulose in Abhängigkeit von der Synthesedauer // *Makromolek. Chem.* 1963. N 59. S. 43–60. Цитируется по РЖХим 18С102.
9. *Marx-Figini M., Penzel E.* Absolutes Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung von nativer, unbelichteter Baumwollcellulose // *Makromolek. Chem.* 1965. N 87. S. 307–315. Цитируется по РЖХим. 1966. 6С270.
10. *Чочиева М. М., Бресткин Ю. В., Никитин Н. И.* Фракционный состав природной и сульфатной целлюлозы лиственницы // *ЖПХ.* 1963. Т. 36. № 7. С. 1566–1571.
11. *Цветева И. П., Петропавловский Т. А.* Нитрация древесины лиственницы с целью изучения целлюлозы в состоянии, близком к природному // *ЖПХ.* 1963. Т. 36. № 7. С. 1572–1579.
12. *Чочиева М. М., Вишневская Н. С., Никитин Н. И.* О фракционном составе целлюлозы осины в состоянии, наиболее близком к природному, и изменения его в процессе делигнификации // *ЖПХ.* 1964. Т. 37. № 6. С. 1340–1344.
13. *Poller S.* Beitrag zur Kenntnis der Molekulargross von nativer Fichten- und Kiefernholzcellulose // *Faserforsch und Textiltechn.* 1967. Vol. 18. N 8. S. 366–372.
14. *Timell T. E.* Characterization of four celluloses from the bark of Gymnosperms // *Svensk papperstidn.* 1961. Vol. 64. N 19. P. 685–688.
15. *Garves K.* Viskosimetrische Bestimmung der Polymerisationsgrade von Rindencellulosen // *Cellulose Chemistry und Technology.* 1976. Vol. 10. N 3. S. 249–259.
16. *Чочиева М. М., Бресткин Ю. В., Никитин Н. И.* О фракционном составе сульфитных целлюлоз лиственницы // *ЖПХ.* 1963. Т. 36. № 9. С. 2055–2060.

17. *Marx-Figini M.* Über die Absolutierung des Staudinger-Indexes (Viskositätszahl) von Cellulose und Cellulosenitrat zur Molekulargewichtsbestimmung // *Papier*. 1962. Vol. 16. N 10a. S. 551–556. Цитируется по РЖХим. 1963. 12Т460.

18. *Parisot A., Champetier G.* Слабые места в цепи молекулы целлюлозы при-родных волокон // *Chim. et Ind.* 1957. Vol. 77. N 6. P. 1317–1324. Цитируется по «*Papier*». 1958. Vol. 12. N 1/2. L. 6.

19. *Leech J. G.* Acetolysis products of slash pine alpha-cellulose studied by chromatographic methods // *Tappi*. 1952. Vol. 35. N 6. P. 249–253.

20. *Иванов В. И.* О строении макромолекулы целлюлозы // *Вестник АН Кирг. ССР*. 1961. Вып. 1. С. 3–6.

21. *Иванов В. И., Кузнецова-Ленишина Н. Я., Вершинин Л. И. и др.* Новое в химическом строении молекулы целлюлозы. Кирг. ССР Илимдер Акад. кабарлары. Изв. АН Кирг. ССР. 1966. № 2. С. 34–39. Цитируется по РЖХим. 1967. 8С335.

22. *Daruwalla E. H., Narsian M. G.* Detection and identification of acid-sensitive linkages in cellulose fiber substances // *Tappi*. 1966. Vol. 49. N 3. P. 106–111. Цитируется по РЖХим. 1966. 22С354.

23. *Blom J.* Über die Konfiguration und Konformation der Anomeren kristallinischer Hexosen und Heptosen // *Acta chem. scand.* 1963. Vol. 17. N 1. P. 73–78. Цитируется по РЖХим. 1964. 8Ж363.

24. *Поляк А. Б., Татевосян Е. Л., Купцан Н. А., Меос А. И.* Изменение конформации звеньев целлюлозы при мерсеризации и предсозревании // *Химические волокна*. 1964. № 4. С. 38–41.

25. *Гесс К.* Химия целлюлозы и ее спутников. Пер. с немецкого. ОНТИ–Госхимиздат. Ленингр. отделение. 1934. 620 с.

26. *Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А. и др.* Строение целлюлозы. Атомно-молекулярная структура целлюлоз // *Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки*. Петрозаводск, 2001. С. 143–188.

27. *Frey-Wyssling A., Muhlethaler K., Muggli R.* Elementarfibrillen als Grundbausteine der nativen Cellulose // *Holz Roh- und Werkstoff*. 1966. Vol. 24. N 10. S. 443–444.

28. *Bartunek R.* Neue Einblicke in den Aufbau der nativen Cellulosefaser // *Das Papier*. 1958. Vol. 12. N 1, 2. S. 14–21.

29. *Ranby B. G.* The physical characteristics of alpha-, beta- and gamma-cellulose // *Svensk papperstidn.* 1952. Vol. 55. N 4. P. 115–124.

30. *Kling W., Mahl H.* Zur Morphologie der Baumwolle. IV. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zu einem neuen, verbesserten FasermodeLL // *Melliand Textilberichte*. 1952. Vol. 33. N 9. S. 828–832.

31. *Muhlethaler K.* The structure of bacterial Cellulose // *Biochimica et biophysica acta*. 1949. Vol. 3. N 3, 4. P. 527–535.

32. *Kling W., Mahl H.* Zur Morphologie der Baumwollfaser: die Primärwand und ihre Verhalten beim alkalischen Abkochen // *Melliand Textilberichte*. 1951. Vol. 32. N 4. P. 131–136.

33. *Preston R. D., Wardrop A. B.* The submicroscopic organization of the walls of conifer cambium // *Biochimica et biophysica acta*. 1949. Vol. 3. N 3, 4. P. 549–559.

34. *Rollins M. L.* Einige mikroskopische Ausblicke in der Cellulose-Untersuchung // *Anal. Chem.* 1954. Vol. 26. N 4. S. 718–724. Цитируется по *Das Papier*. 1954. Vol. 8. N 21/22. L109.

35. Muhlethaler K. Feinstruktur der Cellulosefaser // Das Papier. 1963. Vol. 17. N 10A. S. 546–550.
36. Frey-Wyssling A. The fine structure of cellulose microfibrils // Science. 1954. Vol. 119. N 3081. P. 80–81.
37. Heyn A. N. J. The ultrastructure of wood pulp with special reference to the elementary fibrill of cellulose // Tappi. 1977. Vol. 60. N 11. P. 159–161.
38. Goto T., Harada H., Saiki H. Fine stracture of cellulose microfibrils in Poplar gelatinous layer and Valonia // Wood Sci. Technol. 1978. Vol. 12. P. 223–231. Цитируется по Holzforsch. 1979. Vol. 33. N 2. S. 62.
39. Sullivan J. D., Sachs I. B. Research of cellulose morphology // Forest Prod. J. 1966. Vol. 16. N 9. P. 83–86.
40. Frey-Wyssling A., Muhlethaler K. Die Elementarfibrillen der Cellulose // Die Makromolekulare Chem. 1963. Vol. 62. S. 25–30.
41. Preston R. D. The sub-microscopic morphology of cellulose // Polymer. 1962. Vol. 3. N 3. P. 511–528. Цитируется по РЖХим. 1963. 13C128.
42. Ranby B. G. Uber die Feinstruktur der nativen Cellulosefasern // Makromol. Chem. 1954. Vol. 13. N 1. S. 40–52.
43. Linderot J. The heterogencous hydrolysis of cotten and sulphite pulp // Svensk papperstidn. 1956. Vol. 59. N 1. P. 37–43.
44. Jayme G., Knolle H. Uber die Sekundaraggregation von Cellulosenkristalliten // Makromolek. Chem. 1965. Vol. 82. S. 190–204. Цитируется по РЖХим. 1965. 21C62.
45. Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е., Васильева Г. П., Волкова Л. А. О некоторых эффектах структуры целлюлозы // Cellulose chemistry and technology. 1971. Vol. 15. N 2. S. 105–116.
46. Перминов Е. Д., Шарков В. И. Изменение надмолекулярной структуры целлюлозы при сульфитной и сульфатной варках // Бум. пром-сть. 1967. № 1. С. 3–5.
47. Marchessault R. H., Ranby B. G. Hydrolysis of cellulose in phosphoric acid solution – inductive effects // Svensk papperstidn. 1959. Vol. 62. N 7. P. 230–240.
48. Colvin J. K. Oxidation of cellulose microfibril segments by alkaline silver nitrate and its relation to the fine structure of cellulose // J. Appl. Polym. Sci. 1964. Vol. 8. N 6. P. 2763–2774. Цитируется по РЖХим. 1965. 13C30.
49. Каргин В. А. Структура целлюлозы и ее место среди других полимеров // Высокомолек. соединения. 1960. Т. 2. № 3.
50. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З. К дискуссии о фазовом состоянии целлюлозы // Высокомолек. соединения. 1961. Т. 3. № 9. С. 1430–1432.
51. Шарков В. И. О структуре целлюлозы // Высокомолек. соединения. 1960. Т. 2. № 11.
52. Липатов С. М. К вопросу о структуре целлюлозы // Высокомолек. соединения. 1961. Т. 3. № 10. С. 1608–1610.
53. Конкин А. А., Серков А. Т. О структуре целлюлозы // Высокомолек. соединения. 1961. Т. 3. № 10. С. 1610–1613.
54. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: «Химия». 1967. 232 с.
55. Рэнби Б., Ноу Р. Кристаллизация целлюлозы и ее производных из разбавленных растворов. I. Выращивание единичных кристаллов // Химия и технология полимеров. 1961. № 3. С. 28–37.

56. *Munekata S., Sobue H.* The single crystal of cellulose // *J. Polym. Sci.* 1967. Vol. 5. N 11. P. 1043–1045. Цитируется по РЖХим. 1968. 12С285.
57. *Bittiger H., Husemann E.* Elektronenmikroskopische Abbildung von Einmolekulkristallen bei Cellulose-tercarbonilaten // *Makromol. Chem.* 1964. Vol. 75. S. 222–224. Цитируется по РЖХим. 1965. 3С26.
58. *Bittiger H., Husemann E.* Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Bildung von Einmolekulkristallen aus Cellulose-tercarbonilat // *Makromol. Chem.* 1964. Vol. 80. S. 239–241. Цитируется по РЖХим. 1966. 11С37.
59. *Stoll M., Fengel D.* Cellulose crystals from solution // 4th Int. Symp. Wood and Pelling Chem. Paris. Apr. 23–30. 1987. Vol. 2: Post. Resent. Цитируется по РЖХим. 1988. 14Ф27.
60. *Manley R. St. J.* The molecular morphology of native cellulose // *Trend.* 1965. N 5. P. 4–7. Цитируется по РЖХим. 1966. 13С321.
61. *Bittiger H., Husemann E., Kuppel A.* Über die Bildung von geordneten Strukturen aus Lösungen von Cellulose-derivaten. Amylose und Mannan // *Cellulose Chemistry and Technology.* 1969. Vol. 3. N 5. P. 477–482.
62. *Ranby B. G., Giertz G., Treiber E.* An electron microscopy investigation of the viscose process // *Svensk papperstidn.* 1956. Vol. 59. N 4. P. 117–127. N 6. P. 205–216.
63. Bericht über die 1. Chemie-Zellstoff Konferenz der TAPPI in Montreal (Canada) von 16. bis 20. Juni 1963 // *Das Papier.* 1963. Vol. 17. N 9. S. 456–463.
64. Целлюлоза и ее производные. Т. 1. Пер с англ. М.: «Мир». 1974. 410 с.
65. *Ranby G.* Kristallinität, Accessibilität und Wasserstoffbrücken-Bindungen in Cellulose und Holz // *Das Papier.* 1964. Vol. 18. N 10A. S. 593–599.
66. *Wadehra I. L., Manley R. St. J.* Irreversible exchange of hydrogen in the drying of Cellulose at high temperature // *J. Appl. Polymer Sci.* 1965. Vol. 9. N 10. P. 3499–3502. Цитируется по РЖХим. 1966. 9С348.
67. *Гладков С. О., Кузнецова Н. Я.* Модель идеальной физической структуры целлюлозы и бумаги (механические свойства) // Тез. докл. VI Всес. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990. С.152.
68. *Grant J. N., Orr R. S., Powell R. D.* Cotton fiber structure and physical properties altered by environment // *Textile Research Journal.* 1966. Vol. 36. N 5. P. 432–440.
69. *Брянцева З. Е.* Изменение ультраструктуры клеточной оболочки трахеид лиственницы при получении целлюлозного волокна // Электронная микроскопия в ботанических исследованиях (материалы к III Всесоюз. симпозиуму по применению электр. микроскопии в ботанических исследованиях). Петрозаводск, 1974. С. 34–36.
70. *Rollins M. L.* Applications of nitrogen dioxide treatment to the microscopy of fiber cell wall structure // *Textile Research Journal.* 1945. Vol. 15. N 3. P. 65–77.
71. *Binotto A. P., Myrphew W. K., Cutter B. E.* X-ray diffraction studies of cellulose from bark and wood // *Wood and Fiber.* 1971. Vol. 3. N 3. P. 179–181.
72. *Parameswaran N.* Zur Kristallinität der Cellulose in Rinde und Holz einiger tropischer Baumarten // *Holzforschung.* 1973. Vol. 27. N 5. S. 151–153.
73. *Петрова В. В., Мелех М. В.* Изучение структурного состояния целлюлозы коры и древесины сосны, по сравнению с елью, методами рентгенографии // Химия и технология переработки древесины и коры. Петрозаводск, 1990. С. 67–74.

74. Петрова В. В., Мелех М. В. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния при изучении строения корки ели // Изучение химического состава коры хвойных и ее использование в целлюлозно-бумажном производстве. Петрозаводск, 1987. С. 30–39.

75. Мелех М. В., Петрова В. В., Гелес И. С. Влияние добавок аморфных компонентов на структуру хлопковой целлюлозы // Тез. докл. VI Всес. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990. С. 145.

76. Мелех М. В., Петрова В. В., Гелес И. С. Исследование целлюлозы коры ели методами рентгеноструктурного анализа // Химия древесины. 1987. № 6. С. 52–58.

77. Иоелович М. Я., Трейманис А. П., Клевинская В. Я., Веверис Г. П. Изменение кристаллической структуры целлюлозы при ее выделении из древесины // Химия древесины. 1989. № 5. С. 10–13.

78. Иоелович М. Я. Неоднородность надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Рига, 1991. 48 с.

79. Гелес И. С. Анатомическое строение луба ели и сосны // Тез. докл. Всес. конф. по использованию древесной коры. Свердловск, 1971. С. 16–19.

80. Holdheide W., Huber B. Ähnlichkeiten und Unterschiede im Feinbau von Holz und Rinde // Holz Roh- und Werkstoff. 1952. Vol. 10. N 7. S. 263–268.

81. Лотова Л. И. Анатомия коры хвойных. М.: «Наука». 1987. 152 с.

82. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск, 1964. 338 с.

83. Понькина Н. А., Клеманский Ю. М., Гелес И. С. Сравнение ИК-спектров целлюлозы на основе их математической обработки // Тез. докл. VI Всес. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990. 36 с.

84. № гос. регистрации 01870098409. Обоснование и разработка безотходных технологий использования коры и щепы из неокоренной древесины основных лесобразующих пород Европейского севера (заключительный отчет). Т. III. Раздел 4.2. Исследование целлюлозы коры основных лесобразующих пород Карелии методом ИК-спектроскопии. Петрозаводск, 1992. С. 303–346.

85. Surewicz W., Kryczka M., Wandelt P. Möglichkeiten und Zweckmäßigkeit der Verarbeitung von unentrindetem und teilweise entrindetem Laubholz zu gebleichten Sulfatzellstoffen (II) // Zellstoff und Papier. 1981. N 1. S. 12–14.

86. Гелес И. С. Электронно-микроскопическое изучение целлюлозных масс из коры основных лесобразующих пород таежной зоны // Субмикроскопическое строение древесины и его роль в процессах делигнификации. Тез. докл. 2-го науч. семинара. Рига, 1983. С. 97–101.

87. Левкина Г. М., Гелес И. С. Свойства целлюлозных масс из луба ели и коры сосны // Образование и строение древесной ткани. Всесоюз. семинар. Тез. докл. Рига, 1991. С. 43–44.

88. Nelson M. L., O'Connor R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II // J. Appl. Polymer Sci. 1964. Vol. 8. N 3. P. 1325–1341. Цитируется по РЖХим. 1965. 6С51.

89. Гелес И. С., Понькина Н. А., Кистерная М. В. и др. Метод прогнозирования способности волокнистых материалов к размолу // Инф.-листок № 119-91 НТР. КарЦНТИ. Петрозаводск, 1991.

90. Целлюлоза и ее производные. Т. 2. Пер. с англ. М.: «Мир». 1974. 510 с.
91. *Корольков И. И.* Перколяционный гидролиз растительного сырья. М.: «Лесн. пром-сть». 1978. 263 с.
92. *Кузнецова З. М., Иванов В. И., Овчинникова М. Г.* Исследование ацетальной связи в кислой среде в соединениях, моделирующих некоторые модифицированные целлюлозы // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 10. С. 1886–1888.
93. *Федорова А. Ф., Роговин З. А.* Исследование сравнительной реакционной способности гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы в реакциях этерификации, протекающих в кислой среде // Высокомол. соедин. 1963. Т. 5. № 4. С. 419–423.
94. *Rowland S. R., Bullok A. Z., Cirino V. O. et al.* The relative reactivities of the hydroxyl groups of cotten cellulose a progress report // Text. Res J. 1967. Vol. 37. N 12. P. 1020–1030. Цитируется по РЖХим. 1968. 16С346.
95. *Хорио М., Имамура Р., Комацу Н. и др.* Сэнъи гаккайси. I. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan. 1963. Vol. 19. N 2. P. 102–112. Цитируется по РЖХим. 1964. 24С257.
96. *Иванова Е. П., Кирсанова Г. А.* Мировое производство химических волокон в 1963 г. // Химические волокна. 1965. № 2. С. 1–7.
97. *Голова О. П., Носова Н. И., Андриевская Е. А., Волкова Л. А.* О механизме окисления целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде. Новые данные о связи физической структуры целлюлозы с закономерностями распада ее при окислении кислородом воздуха в щелочной среде // Высокомол. соединения. 1965. Т. 7. № 9. С. 1619–1625.
98. *Sichtola H., Neimo L.* Classification of carbonyl groups in oxidized cellulose based upon their reaction rates on eximination. 3rd communication on investigation on carbonyl groups of cellulose // Paperi ja Puu. 1963. Vol. 45. N 10. P. 543–554.
99. Высокомолекулярные соединения. Целлюлоза и ее производные. АН СССР. 1963. 180 с.
100. Структура волокон. Под ред. Херла Д. В. С. и Петерса Р. Х. Пер. с англ. М.: «Химия». 1969. 400 с.
101. *Le Bel R. G., Goring D. A. J., Timell T. E.* Solution properties of birch xylan. I. Measurement of molecular weight. // J. Polymer Sci. 1963. N 2. P. 9–28. Цитируется по РЖХим. 1964. 16С19.
102. *Zinbo M., Timell T. E.* Studies on a native xylan from Norway spruce (*Picea abies*). I. Isolation and constitution // Svensk papperstidn. 1967. Vol. 70. N 19. P. 597–606.
103. *Karacsonyi S.* Studium hemiceluloz z listnatych drevin // Drevarsky vyskum. 1962. N 3. S. 233–249.
104. *Шарков В. И., Куйбина Н. И.* Химия гемицеллюлоз. М.: «Лесн. пром-сть». 1972. 440 с.
105. *Lindberg B.* Recent advances in methods of solating and purifying hemicelluloses // Pure and Appl. Chem. 1962. Vol. 8. N 1–2. P. 67–75. Цитируется по РЖХим. 1964. 4С215.
106. *Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П.* Выделение гемицеллюлоз из древесины ели и березы без отщепления ацетильных групп // ЖПХ. 1960. Т. 33. Вып. 11. С. 2571–2515.
107. *Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П.* Выделение и свойства глюкоманнана из гемицеллюлоз древесины ели обыкновенной // ЖПХ. 1962. Т. 35. Вып. 5. С. 1119–1128.

108. Mian A. J., Timell T. E. Studies on Ginkgo Biloba, L. 2. The constitution of an arabino-4-0-methylglucurono-xylan from the wood // Svensk papperstidn. 1960. Vol. 63. N 21. P. 769–774.

109. Svenson H. A., Morak A. J., Kurath S. Light scattering and ultracentrifugation studies of hemicelluloses // J. Polym. Sci. 1961. Vol. 51. N 155. P. 231–244. Цитируется по РЖХим. 1963. 1Т319.

110. Timell T. E. Polysaccharides in the wood of eastern hemlock (Tsuga canadensis). II. The constitution of a water-soluble galactoglucomannan // Tappi. 1962. Vol. 45. N 9. P. 734–738. Цитируется по РЖХим. 1963. 22П3.

111. Timell T. E. Polysaccharides in the wood of eastern hemlock (Tsuga canadensis). III. The structure of an alkalisoluble galactoglucomannan // Tappi. 1962. Vol. 45. N 10. P. 799–802. Цитируется по РЖХим. 1963. 22П4.

112. Mills A. R., Timell T. E. Constitution of three hemicelluloses from the wood of Engelmann spruce // Canad J. Chem. 1963. Vol. 41. N 6. P. 1389–1395. Цитируется по РЖХим. 1965. 4П5.

113. Schwarz E. C. A., Timell T. E. Characterization of three hemicelluloses from the wood of amabilis fir (Abies amabilis) // Canad J. Chem. 1963. Vol. 41. N 6. P. 1381–1388. Цитируется по РЖХим. 1964. 1С217.

114. Timell T. E., Zinbo M. Polysaccharides in the wood of eastern hemlock: structure and degree of branching of a arabino-4-0-methyl-glucurono-xylan // Tappi. 1967. Vol. 50. N 4. P. 195–198. Цитируется по РЖХим. 1968. 2П2.

115. Гвоздева Э. Н., Шарков В. И. Исследование углеводной части арабоксилоурида // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 12. С. 2747–2750.

116. Гвоздева Э. Н., Шарков В. И. Исследование галактоглюкоманна // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 12. С. 2743–2746.

117. Koshijima T. Studies on mannan in wood pulp. Part VII. The constitution of a glucomannan // Agric. and Biol. Chem. 1961. Vol. 25. N 9. P. 706–709. Цитируется по РЖХим. 1963. 3Т446.

118. Koshijima T., Timell T. E., Zinbo M. The number-average molecular weight of native hardwood xylans // J. Polymer Sci. 1965. N 11. P. 265–279. Цитируется по РЖХим. 1966. 14С355.

119. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П. Исследование ксилоурида из древесины осины // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 11. С. 2609–2611.

120. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П. Выделение и изучение ацетилированного ксилоурида // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 8. С. 1854–1857.

121. Linnell W. S., Swenson H. A. Structure of the black spruce glucomannan. I. Detection of branching from the molecular and hydrodynamic properties of the triacetate derivative // Tappi. 1966. Vol. 49. N 10. P. 444–446. Цитируется по РЖХим. 1967. 8С350.

122. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П. Исследование однородности ксилоурида методом фракционирования // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 7. С. 1595–1598.

123. Гвоздева Э. Н., Шарков В. И. Выделение и химический состав гемицеллюлоз // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 9. С. 2074–2078.

124. Katz G. The location and significance of the o-acetyl groups in a glucomannan from Parana pine // Tappi. 1965. Vol. 48. N 1. P. 34–41.

125. Gillham J. K., Timell T. E. The polysaccharides of white birch (*Betula papyrifera*). Part 7. Carbohydrates associated with the alpha-cellulose component // *Svensk papperstidn.* 1958. Vol. 61. N 17. P. 540–544.
126. Чочиева М. М., Цветаева И. П., Юрьева М. К., Зайцева А. Ф. и др. Распределение арабогалактана в древесине даурской лиственницы // *Тр. Института леса.* Том XLV. 1958. С. 31–48.
127. Cote W. A., Day A. C., Simmon B. W., Timell T. E. Studies on larch arabinogalactan. I. The distribution of arabinogalactan in larch wood // *Holzforsch.* 1966. Vol. 20. N. 6. S. 178–192.
128. Cote W. A., Simson B. W., Timell T. E. Studies on larch arabinogalactan. II. Degradation of arabinogalactan within the living tree // *Holzforsch.* 1967. Vol. 21. N 3. S. 85–88.
129. Цветаева И. П., Паскерова Е. Д. Изменение состава арабогалактана сибирской лиственницы в зависимости от режимов его выделения из древесины // *ЖПХ.* 1962. Т. 35. Вып. 5. С. 1129–1132.
130. Jones J. K. N., Reid E. Structural studies on the water-soluble arabinogalactans of mountain and european larch // *J. Polymer Sci.* 1963. N 2. P. 63–70. Цитируется по *РЖХим.* 1965. 3П7.
131. Юрьева М. К., Никитин Н. И. Сульфитная варка древесины даурской лиственницы // *Тр. Института леса.* 1958. Т. XLV. С. 103–135.
132. Зайцева А. Ф., Федорищева И. П., Антоновский С. Д., Никитин Н. И. Сульфатная целлюлоза из древесины даурской лиственницы // *Тр. Института леса.* 1958. Т. XLV. С. 70–78.
133. Дудкин М. С., Громов В. С., Ведерников Н. А. и др. Гемичеселлюлозы. Рига, 1991. 488 с.
134. Corbett W. N., Ewart J. A. D. Separation of xylan from beech holocellulose // *Svensk papperstidn.* 1959. Vol. 62. N 8. P. 227–283.
135. Meier H., Wilck A. Über den Ordnungszustand der Hemicellulosen in den Zellwänden // *Svensk papperstidn.* 1965. Vol. 68. N 24. S. 878–881.
136. Krause Th., Weber H. Die Hemicellulosen in der übermolekularen Struktur von Papierfasern // *Das Papier.* 1976. Vol. 30. N 10A. S. 10–18.
137. Карачони Ш. Извлечение гемичеселлюлоз из холоцеллюлоз лиственной древесины // *ЖПХ.* 1963. Т. 36. № 4. С. 895–904.
138. Kringstad K. Über die Existenz einer Polysaccharid-Lignin-Bindung in chloritbehandeltem Fichtenholz // *Acta chem. scand.* 1965. Vol. 19. N 6. P. 1493–1494.
139. Linnell W. S., Thompson N. S., Svenson H. A. Structure of the black spruce glucomannan. II. Lignin-glucomannan relationships // *Tappi.* 1966. Vol. 49. N 11. P. 491–493. Цитируется по *РЖХим.* 1968. 8С308.
140. Linnell W. S., Svenson H. A. Structure of the black spruce glucomannan. III. Degree of branching and nature of the branch points // *Tappi.* 1966. Vol. 49. N 11. P. 494–497. Цитируется по *РЖХим.* 1968. 13С346.
141. Kosikova B., Polcin J., Dandarova-Vasatkova M. Izolacia lignin-sacharidoveho komplexu z rozpustnych podielov metylovaneho dreva // *Chem. svesti.* 1967. Vol. 21. N. 1–2. S. 23–34. Цитируется по *РЖХим.* 1968. 13С 349.
142. Захаров В. И., Нефедов П. П., Лазарева М. А., Иванов М. А. и др. Об определении среднечисловой молекулярной массы лигнинов и лигноуглеводных комплексов методом паровой осмометрии // *Химия древесины.* 1987. № 6. С. 11–16.

143. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Гвоздева Э. Н. Исследование химического состава полисахаридов гемицеллюлоз древесины пихты (*Abies sibirica*) и ели аянской (*Picea ajanensis* Fisch) // Химия древесины. 1974. № 1. С. 5–7.
144. Fengel D. Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Hemicellulosen // *Naturwissenschaften*. 1966. Vol. 53. N 1. S. 18–19. Цитируется по РЖХим. 1966. 11С342.
145. Fengel D. Untersuchungen zur ubermolekularen Struktur der Zellwandbestandteile. Teil 1. Alkaliloslich Polysaccharide // *Svensk papperstidn*. 1967. Vol. 70. N 3. P. 70–77.
146. Kawamura I., Blend E. D. The lignin of Eucalyptus wood from tropical and temperature zones // *Holzforsch*. 1967. Vol. 21. N 3. P. 65–74.
147. Кавамура И., Хигути Т. Мокудзай гаккайси. J. Japan wood Res. Soc. 1962. Vol. 8. N 4. P. 148–153. Цитируется по РЖХим. 1964. 13П1.
148. Левин Э. Д., Рубчевская Л. П., Чупрова Н. А. Изменение химического состава тканей ствола лиственницы сибирской во время вегетации // Химия древесины. 1977. № 3. С. 89–92.
149. Громов В. С., Евдокимов А. М., Абрамович Ц. Л., Хрол Ю. С. Исследование распределения лигнина в древесине и топохимии ее делигнификации методом УФ-спектроскопии. 1. Распределение лигнина в клеточных стенках трахеальных элементов березовой древесины // Химия древесины. 1977. № 6. С. 73–79.
150. Boutelje J., Eriksson J. Analysis of lignin in fragments from thermomechanical spruce pulp by ultraviolet microscopy // *Holzforsch*. 1984. Vol. 38. N 5. P. 249–252.
151. Лигнины (структура, свойства и реакции). Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг. Пер. с англ. М., 1975. 632 с.
152. Freudenberg K., Gurbachan Singh Sidhu. Zur Kenntniss des Lignins der Buche und der Fichte // *Holzforsch*. 1961. Vol. 15. N 2. S. 3–8.
153. Freudenberg K., Harkin J. M. Erganzung des Konstitutionschemas fur das Lignin der Fichte // *Holzforsch*. 1964. Vol. 18. N. 6. S. 166–168.
154. Химия древесины. Пер. с финского. М., 1982. 400 с.
155. Скурихин И. М., Ефимов Б. Н. Хроматографическое разделение мономерных продуктов этанолиза лигнина древесины дуба и сосны // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. № 5. С. 791–796.
156. Freudenberg K., Harkin J. M., Werner H. K. Das Vorkommen von Benzylarylathern im Lignin // *Naturwissenschaften*. 1963. Vol. 50. N 13. S. 476–477. Цитируется по РЖХим. 1965. 4П4.
157. Freudenberg K., Harkin J. M., Werner H. K. Das Vorkommen von Benzylarylathern im Lignin // *Chem. Ber*. 1964. Vol. 97. N 3. S. 903–920. Цитируется по РЖХим. 1965. 7С249.
158. Pearl J. A., Beyer D. L. Studies on the chemistry of aspenwood. IX. p-hydroxybenzoic acid in aspen Klason lignin // *J. Organ. Chem*. 1962. Vol. 27. N 6. P. 2287. Цитируется по РЖХим. 1963. 6П10.
159. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. Пер. со словацкого. М.: «Мир». 1977. 239 с.
160. Bjorkman A. Studies of finely divided wood // *Svensk papperstidn*. 1956. Vol. 59. N 13. P. 477–485.
161. Brownell H. H. Isolation of milled wood lignin and lignin-carbohydrate complex. Part II. Study on the lignin carbohydrate bond // *Tappi*. 1965. Vol. 48. N 9. P. 513–519. Цитируется по РЖХим. 1967. 3С347.

162. Резников В. М., Понуров Г. Д. О лигнине, выделенном по способу Бьеркмана из древесины ели сибирской // ЖПХ. 1963. Т. 36. № 5. С. 1068–1075.
163. Шапиро И. Л., Пилипчук Ю. С., Пен Р. З. Сравнение лигнинов Бьеркмана из древесины лиственницы и ели // Химия природных соединений. 1967. № 2. С. 143–144.
164. Алексеев А. Д., Резников В. М., Богомолов Б. Д., Соколов О. М. Исследование полидисперсности лигнина Бьеркмана // Химия древесины. Рига, 1969. Вып. 4. С. 49–50.
165. Rezanowich A., Yean W. Q., Goring D. A. J. The molecular properties of milled wood and dioxane lignins: sedimentation, diffusion, viscosity, refractive index increment and ultraviolet absorption // Svensk papperstiden. 1963. Vol. 66. N 5. P. 141–149.
166. Curvelo A. A. S., Groote R. A. M.C., Montanari S. Dioxan lignins from *Pinus caribaea* var *hondurensis* // Paperi ja Puu. 1992. Vol. 74. N 4. P. 324–327.
167. Маисая Д. Д., Григорьев Г. П. Получение и свойства лигнина Бьеркмана из древесины пихты сибирской // Тр. Ленингр. технол. ин-та целлюл.-бум. пром-сти. 1965. Вып. 17. С. 82–88.
168. Шорыгина Н. Н., Елкин В. В. Исследование лигнина лиственницы сибирской // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 7. С. 1279–1280.
169. Резников В. М., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Сухая Т. В. О диоксанлигнине, выделенным в атмосфере азота // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 6. С. 1397–1399.
170. Kratzl K., Gratzl J. Zur Theorie der Hydrolyse und Kondensation des Lignins // Holzforsch. und Holzverwert. 1960. Vol. 12. N 1. S. 8–14.
171. Wacek A., Griengl H. Versuche zur alkalische Hydrolyse von Lignin unter milden Reaktionsbedingungen // Holz Roh- und Werkstoff. 1967. Vol. 25. N 6. S. 225–231.
172. Forss K., Fremer K. The repeating unit in spruce lignin // Paperi ja Puu. 1965. Vol. 47. N 8. S. 443–454.
173. Felicetta V., Glennie D., McCarthy I. L. Crystalline low molecular weight lignin-type sulfonates. I. Isolation from spent sulphite liquor // Tappi. 1967. Vol. 50. N 4. S. 170–173.
174. Fogelberg B. C., Forss K., Oila U. Formation and recombination of colored guaiacylpropanesulfonic acids in acid hydrolysis of lignosulfonic acids // Paperi ja Puu. 1969. Vol. 51. N 10. P. 731–736.
175. Shotton P. G., Hewlett P. C., James A. N. The polydisperse nature of lignosulfonates // Tappi. 1972. Vol. 55. N 3. P. 407–415.
176. Kratzl K., Zauner J., Claus P. Reaktionen mit markierten Ligninen und Modellen. I. Mitt. Kondensation mit Phenol // Holzforsch. 1964. Vol. 18. N 1–2. S. 47–52. Цитируется по РЖХим. 1865. 3П5.
177. Тищенко Д. В. Кислотная конденсация лигнина // Бум. пром-сть. 1957. № 12. С. 5–10.
178. Goring D. A. J. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose // Pulp and Paper Mag. Canada. 1963. Vol. 64. N 12. P. 517–527. Цитируется по РЖХим. 18С298.
179. Goring D. A. J. Treating wood components as polymer // Trend. 1966. N 8. P. 5–6. Цитируется по РЖХим. 1967. 7П4.
180. Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Крейцберг З. А. и др. Исследование температурных переходов лигнина и влияние на них низкомолекулярных веществ // Химия древесины. 1977. № 3. С. 31–35.

181. Polcin J., Kosicova B., Suchy J., Vasatkova M. Sledovanie alkoholickéj extrakcie ligninu infracervnou spektrofotometriou // Chem. zvesti. 1962. Vol. 16. N 7. S. 562–573. Цитируется по РЖХим. 1963. 5П7.

182. Пилипчук Ю. С., Пен Р. З., Финкельштейн А. В. Сравнительная характеристика ИК-спектров лигнинов, выделенных различными методами из разных видов хвойных пород древесины // Тр. Сибирск. технол. ин-та. 1966. Вып. 38. С. 20–26.

183. Боголицын К. Г., Хабаров Ю. Г. УФ-спектроскопия лигнина (Обзор) // Химия древесины. 1985. № 6. С. 3–29.

184. Королевич М. В., Жбанков Р. Г. Разработка и применение компьютерных методов полного расчета колебательных спектров углеводов // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990. С.14.

185. Халецкий А. М. О бета-ситостерине // Бум. пром-сть. 1961. № 4. С. 10–11.

186. Матюшкина А. П., Петронио В. Н., Комишилов Н. Ф., Кутаев А. И. Стерины из таллового пека // Бум. пром-сть. 1958. № 11. С. 19–21.

187. Фишер Ф. Получение и использование фитостеролов из древесины // Новые материалы на основе продуктов глубокого разложения древесины. Доклады междунар. симпозиума. Фундаментальные исследования. Шопрон, 1978. С. 60–61.

188. Трофимов А. Н., Шавырин С. В. Лесохимия – кладовая уникальных продуктов // Гидролизная и лесохим. пром-сть. 1992. № 12. С. 22–25.

189. Войцеховская А. Л., Зильберг Л. Л., Косильникова Н. А. Новые продукты переработки живицы пихты, лиственницы, кедра и их использование в косметической промышленности. Там же. С. 25–26.

190. Азизова М. А., Сарымсаков А. А., Рашидова С. Ш. Полимерная форма индуктора интерферона с противовирусной активностью // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Книга 1. Материалы II Всерос. конф. Барнаул, 2005. С. 15–18.

191. Пузанова В. Ю., Радбиль Б. А. Биологически активные смоляные дитерпеноиды (Обзорная инф.). М.: ВНИПИЭИлеспром. 1992. Вып. 2. С. 43–47.

192. Иванов М. А., Коссович И. Л., Малевская С. С. и др. Смолистые вещества древесины и целлюлозы. М., 1968. 349 с.

193. Rania J. Increasing pitch content of pine by herbicide treatment // Papuri ja Puu. 1975. Vol. 57. N 9. P. 597–599.

194. Решение проблемы сырья для производства экстракционной канифоли в США / Экспресс-инф.: Зарубежный опыт (Лесохимия и подсоска). М.: ВНИПИЭИлеспром. 1988. Вып. 1. С. 7–10.

195. Новоселов Ю. М., Суханов В. И., Горкин А. И. Результаты переработки опытно-промышленной партии прижизненно просмоленной древесины сосны на Кехрасском ЦБК // Матер. отчетной сессии по итогам науч.-исслед. работ за 1988 г. Архангельск, 1989. С. 93–94.

196. Hillis W. E. Heartwood and tree exudates. Berlin etc. Springer-Verlag. 1987. 268 s. (Springer ser. in wood sciences).

197. Гелес И. С. Методические указания по использованию некоторых видов низкосортного древесного сырья. Петрозаводск, 1988. 40 с.

198. Черняева Г. Н., Долгодворова С. Я., Перышкина Г. И., Карпушева А. И. Содержание смолистых веществ в древесине и коре основных лесобразующих пород Сибири // Химия древесины. 1983. № 4. С. 43–47.

199. *Pardos J. A., Lange W., Weißmann G.* Morphological and chemical aspects of *Pinus sylvestris* L. from Spain // *Holzforsch.* 1990. Vol. 44. N 2. P. 143–146.
200. *Ворончихин Н. З.* Влияние лесорастительных условий и осушения на интенсивность смоловыделения // Матер. отчетной сессии по итогам науч.-исслед. работ в десятой пятилетке (1976–1980). Архангельск, 1981. С. 79.
201. *Dahm H. P.* On the seasonal variation of the extractives content of spruce // *Svensk papperstidn.* 1970. Vol. 73. N 19. P. 613–618.
202. *Pensar G.* Fordelning och sammansättning av extraktamnen i ved. 1. Eterextrakt av var-och sommarvedsavnad i gram (*Picea abies*) // *Acta Acad. aboensis.* 1967. Vol. 27. N 5. 31 p. Цитируется по РЖХим. 1968. 7П4.
203. *Campbell J. R., Swan E. P., Wilson J. W.* Comparison of wood and growth zone resins extracts in Douglas fir // *Pulp and Paper Mag. Canada.* 1965. Vol. 66. N 4. T. 248. Цитируется по РЖХим. 1966. 14П4.
204. *Swan E. P.* Chemical methods of differentiating the wood of several western conifers // *Forest Prod. J.* 1966. Vol. 16. N 1. P. 51–54.
205. *Sato A., Rudloff E.* The heartwood extractives of *Pinus resinosa* Ait. // *Canad. J. Chem.* 1964. Vol. 42. N 3. P. 635–640. Цитируется по РЖХим. 1964. 20П4.
206. *Rudloff E., Sato A.* The heartwood extractives of *Pinus Banksiana* Lamb. // *Canad. J. Chem.* 1963. Vol. 41. N 9. P. 2165–2174. Цитируется по РЖХим. 1964. 4П6.
207. *Riffer R., Anderson A. B.* Chemistry of the genus *pinus*. Part II. Composition of resin acids in ponderosa pine heartwood (*Pinus ponderosa* Dougl.) // *Holzforsch.* 1966. Vol. 20. N 1. S. 36–38.
208. *Бардышев И. И., Ухова Л. И.* Смоляные кислоты живицы лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) // Сб. научн. работ. 1959. № 7. С. 89–95. (Ин-т физико-органич. химии АН БССР).
209. *Бардышев И. И., Черчес Х. А., Акинчиц Е. А., Булгаков А. Н.* Количественный состав смоляных кислот живицы сосны и ели // *Гидролизн. и лесохим. пром-сть.* 1965. № 2. С. 10–11.
210. *Булгаков А. Н.* Терпеноидный состав бальзамов *Pinus taeda* L., *P. maritima* Lamb., *P. strobus* L., *P. concorta* Dougl. интродуцированных в СССР // *Растит. ресурсы.* 1988. Т. XXIV. Вып. 2. С. 253–257.
211. *Bethge P. O., Lindgren B. O.* Composition of spruce fat and its change during wood storage // *Svensk papperstidn.* 1962. Vol. 65. N 17. P. 640–646.
212. *Weissmann G.* Untersuchung der Atherextrakte von Lindenholz // *Holz Roh- und Werkstoff.* 1976. Vol. 34. N 5. S. 171–174.
213. *Clermont L. P.* The fatty acids of aspen poplar, basswood, yellow birch and white birch // *Pulp and Paper Mag. Canada.* 1962. Vol. 62. N 12. P. 511–514. Цитируется по РЖХим. 1963. 9П9.
214. *Старостенко Н. П., Сапунова Н. А., Пилякин В. Н., Сиваченко Т. В.* Исследование состава экстрактивных веществ здоровой и пораженной гнилью древесины осины // *Химия древесины.* 1975. № 3. С. 115–118.
215. *Гелес И. С., Коржицкая З. А., Агеева М. И., Васильева Н. А.* Характеристика тонкомерной древесины как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // *Вопросы комплексного использования древесного сырья.* Петрозаводск, 1981. С. 5–59.

216. Гелес И. С., Коржицкая З. А., Васильева Н. А. и др. К вопросу использования тонкомерной древесины от рубок прореживания в производстве сульфитной целлюлозы // Древесное сырье и возможности его комплексного использования. Петрозаводск, 1983. С. 4–38.

217. Васильева Н. А. Исследование химического состава экстрактивных веществ тонкомерной древесины // Влияние условий произрастания и лесохозяйственных мероприятий на свойства древесины и целлюлозы. Петрозаводск, 1980. С. 145–150.

218. Казимиров Н. И. Наставление по рубкам ухода в лесах Карельской АССР. Петрозаводск, 1970. 32 с. Рубки ухода в лесах РСФСР. (Сборник объемных показателей). М.: «Лесн. пром-сть». 1974. 136 с.

219. Freudenberg K., Knof L. Die Lignane des Fichtenholzes // Chemische Berichte. 1957. Vol. 90. S. 2857–2870.

220. Леонтьева В. Г., Моданова Л. Д., Тюкавкина Н. А., Пунтусова Е. Г. Фенолокислоты и фенолоальдегиды древесины некоторых видов *Abies* и *Picea* // Химия древесины. 1978. № 1. С. 100–102.

221. Sakakibara A., Sasaya T., Miki K., Takahashi H. Lignans and Brauns Lignin from softwood // Holzforsch. 1987. Vol. 41. N 1. S. 1–11.

222. Kahila S. K. Sulfaattisellulosateollisuuden sivutuotteista // Tekn. kem. aikakauslehti. 1962. Vol. 19. N 19. P. 807–810. Цитируется по РЖХим. 1964. 9С216.

223. Aranto A. Ajankohtaista puunjalostusteol // Kem. teoll. 1965. Vol. 22. N 12. P. 914–918. Цитируется по РЖХим. 1967. 15П7.

224. Химические продукты переработки леса / Kemia Kemi. 1981. N 7–8. Цитируется по РЖХим. 1982. 1П1.

225. Лаптанович И. В. Канифольно-скипидарная промышленность в некоторых странах мира // Экспресс-инф. Лесохимия и подсоска. ВНИПИЭИлеспром. 7–77. 10 с.

226. Производство и потребление канифольно-скипидарных продуктов в США в сезоне 1976–1977 гг. / Реф. инф. Лесохимия и подсоска. ВНИПИЭИлеспром. 1978. № 5. С. 16.

227. Владимирова Т. М., Третьяков С. И. Новое в технологии получения талловой канифоли // Современная наука и образование в решении проблем экономики Европейского Севера. Матер. междунар. науч.-техн. конф., посвященной 75-летию АЛТИ-ЛПТУ. Архангельск, 2004. Т. 1. С. 197–198.

228. Гелес И. С., Понькина Н. А., Коржицкая З. А. ИК-спектроскопические исследования целлюлоз из древесины и луба коры основных лесообразующих пород таежной зоны // Отходы окорки и некоторые направления их комплексного использования. Петрозаводск, 1984. С. 103–126.

229. Дудкин М. С., Татаркина Г. В., Шкантова Н. Г., Парфентьева М. А. Химический анализ древесины ясеня и платана // Химия древесины. Рига, 1972. Вып. 12. С. 67–69.

230. Шарков В. И., Собецкий С. В. Химический состав древесины некоторых древесных пород СССР. Древесные породы Кавказа // Лесохим. пром-сть. 1940. № 8. С. 17–21.

231. Барбье М. К., Дессюро С., Жанкие С. Производство механической и химико-механической массы (характеристика полуфабриката и бумаги) // Бум. пром-сть. 1991. № 11. С. 7–10.

232. Kubel H., Weißmann G., Lange W. Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub. Die Extraktstoffe von Buche und Fichte // Holz als Roh- und Werkstoff. 1988. Vol. 46. N 2. S. 215–220.

233. Хуторщиков И. С., Вишневская Н. С., Зорина Г. А. Физические свойства и химический состав балансовой древесины Комсомольского ЦКК // Совершенствование процессов целлюлозно-бумажного производства. Л., 1969. № 121. С. 45–50.

234. Гвоздева Э. Н., Шарков В. И. Об изменении химического состава древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica*) с возрастом // Химия древесины. Рига, 1972. Вып. 12. С. 45–48.

235. Лу Ен Си, Холькин Ю. И., Иванов А. С. и др. Основные особенности химического состава древесины хвойных и лиственных пород, произрастающих в КНДР // Химическая переработка древесного и недревесного сырья. Межвуз. сб. научн. тр. Л., 1989. С. 58–65.

236. Myers G., Arola A. R., Horn R., Wegner Th. Chemical and mechanical pulping of aspen chunkwood, nature wood and juvenile wood // Tappi J. 1996. Vol. 79. N 12. P. 161–168.

237. Sosanwo O., Lindberg J. J. Studies on *Gmelina arborea* // Paperi ja Puu. 1975. Vol. 57. N 4 a. P. 225–226, 229–231.

238. Sosanwo O., Lindberg J. J. Studies on *Gmelina arborea*. Part II. Fiber dimensions and some anatomical aspects of Nigerian *Gmelina arborea* wood // Paperi ja Puu. 1975. Vol. 57. N 7. P. 482–485.

239. Lonnberg B. Short-rotation hardwood species as whole tree raw material for pulp and paper // Paperi ja Puu. 1975. Vol. 57. N 8. P. 507–514.

240. Meier H., Wilkie K. C. B. The distribution of polysaccharides in the cell-wall of tracheids of pine (*Pinus silvestris*) // Holzforsch. 1959. Vol. 13. N 6. S. 177–182.

241. Гелес И. С., Васильева Н. А. Жирнокислотный состав экстрактивных веществ древесины березы и осины в возрасте рубок прореживания // Целлюлозные массы из древесины и коры: состав, свойства, применение. Петрозаводск, 1985. С. 5–20.

242. Халецкий А. М. Использование стерина сульфатного мыла для синтеза стероидных гормонов // Бум. пром-сть. 1957. № 10. С. 10–11.

243. Дворникова И. А., Налимова И. Ю., Королева А. А. и др. Некоторые трансформации природных полипренолов // Лесохимия и органический синтез. Тез. докл. Сыктывкар, 1994. С. 41.

244. Антонова Г. Ф., Шебеко В. В. Сравнительный анализ процессов дифференциации трахейд у деревьев сосны обыкновенной и лиственницы сибирской // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по анатомии растений. Л.: «Наука». 1984. С. 8–9.

245. Елагин И. Н. Формирование ранней и поздней древесины у дуба и сосны // Современные проблемы древесиноведения. Тез. докл. Всесоюз. конф. Красноярск, 1987. С. 19–20.

246. Аким Л. Е., Гелес И. С. О некоторых изменениях морфологической структуры волокон еловой древесины в процессе сульфитной варки. Сообщение 2 // Тр. ЛТИ ЦБП. М., 1970. Вып. 25. С. 18–25.

247. Гелес И. С. Микроскопическое и электронно-микроскопическое изучение третичной стенки трахейд еловой древесины // Лесной журнал. 1971. № 1. С. 154–157.

248. Wardrop A. B., Davies G. W. Wart structure of gymnosperm tracheids // Nature. 1962. Vol. 194. N 4827. P. 497–498.

249. *Bigler N.* Das mikroskopische Bild der Baumwolle und seine Bedeutung fur die Praxis // SVF Fachorgon Textilveredlung. 1964. Vol. 19. N 7. S. 492–504.
250. *Богомолов Б. Д., Берензон М. Ф.* Фибриллярная структура слоя S₂ клеточной стенки древесины // Химия древесины. Рига, 1971. Вып. 7. С. 171–174.
251. *Hiller C. H.* Correlation of fibril angle with wall thickness of tracheids in summerwood of slash and loblolly pine // Tappi. 1964. Vol. 47. N 2. P. 125–128.
252. *Asunmaa S., Lange P. W.* The distribution of «cellulose» and «hemicellulose» in the cell wall of spruce, birch and cotton // Svensk papperstidn. 1954. Vol. 57. N 14. P. 501–516.
253. *Ланге П. В.* Распределение химических компонентов в клеточной стенке // Основные представления о волокнах, применяемых в бумажной промышленности. Материалы симпозиума. М.: Гослесбумиздат. 1962. С. 157–197.
254. *Hoffmann P., Parameswaran N.* On the ultrastructural localization of hemicelluloses within delignified tracheids of spruce // Holzforsch. 1976. Vol. 30. N 2. P. 62–70.
255. *Громов В. С., Пурина Л. Т., Трейманис А. П. и др.* Топохимия процессов делигнификации березовой древесины при получении целлюлозы // Химия древесины. 1976. № 5. С. 3–12.
256. *Пурин Л. Т., Трейманис А. П., Громов В. С. и др.* Химический состав и структура внешних слоев стенок волокон сульфатной и полисульфидной целлюлозы из сосны // Химия древесины. 1981. № 1. С. 45–53.
257. *Jayme G., Hunger G.* Die Oberflachen ungebleichter Fichtensulfat- und Sulfitzellstoffe in elektronenmikroskopische Bild // Holz als Roh- und Werkstoff. 1955. Vol. 13. N 6. S. 212–215.
258. *Jayme G., Fengel D.* Elektronenoptische Aufnahmen der Oberflachen von Halbzellstoffen aus Nadelholz // Das Papier. 1962. Vol. 16. N 4. S. 125–130.
259. *Jayme G., Azzola F. K.* Zur Morphologie technischer Birkenzellstoffe aus Schweden // Holzforsch. 1965. Vol. 19. N 5. S. 135–144.
260. *Гелес И. С.* Электронно-микроскопическое исследование изменения структуры трахеид еловой древесины после сульфитной варки и отбелики // Химия древесины. 1979. № 2. С. 96–102.
261. *Wardrop A. B.* The phase of lignification in the differentiation of wood fibers // Tappi. 1957. Vol. 40. N 4. P. 225–243.
262. *Asunmaa S.* Morphology of middle lamella of swedish spruce (*Picea excelsa*) // Svensk papperstidn. 1955. Vol. 58. N 8. P. 308–310.
263. *Евдокимов А. М.* Микрофотометрическое исследование лигнина в стенках трахеид хвойных // Химия древесины. 1974. № 1. С. 26–30.
264. *Lonnberg B., Brum H., Lindqvist J.* UV-microspectrophotometric study of wood and fibres. Part 1. Lignin distribution within the annual ring // Papperi ja Puu. 1991. Vol. 73. N 9. P. 848–851.
265. *Frey H. P.* Uber die Einlagerung des Lignins in die Zellwand // Holz als Roh- und Werkstoff. 1959. Vol. 17. N 8. S. 313–318.
266. *Saleh T. M., Leney L., Sarkanen K. V.* Radioautographic studies of cottonwood, Douglas fir and wheat plants // Holzforsch. 1967. Vol. 21. N 4. S. 116–120.
267. *Sachs J., Clark I. T., Pew J. C.* Investigation of lignin distribution in the cell wall of certain woods // J. Polymer Sci. 1963. N 2. P. 200–212.
268. *Каткевич Ю. Ю., Одицов П. Н.* Некоторые методы электронно-микроскопического исследования лигнина // Современные методы исследования в химии лигнина. Матер. Всесоюз. семинара. Архангельск, 1970. С. 7–11.

269. *Эриньи П. П.* Влияние степени набухания на капиллярную структуру древесины ели и ее компонентов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1964. 24 с.

270. *Брянцева В. Е.* Изменение ультраструктуры клеточной оболочки трахеид лиственницы при получении целлюлозного волокна // Электронная микроскопия в ботанических исследованиях. Петрозаводск, 1974. С. 34–36.

271. *Берензон М. Ф.* Строение лигнинного скелета хвойной древесины и его изменения при щелочной делигнификации // 6-я Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Тез. докл. Рига, 1977. С. 16–19.

272. *Goring D. A. J.* The physical chemistry of lignin // Pure and Appl. Chem. 1962. Vol. 5. N 1–2. P. 233–254. Цитируется по РЖХим. 1963. 13С44.

Глава 4

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ЛИГНИНОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

Л. А. Алешина, Н. В. Мелех, А. Д. Фофанов

Введение

В растениях – особенно отчетливо это проявляется у древесных – в гармоничном сочетании сосуществуют два совершенно противоположных по химическому составу и структуре главных компонента растительного вещества: целлюлоза и лигнин. Первая характеризуется ярко выраженным упорядоченным (кристаллическим) строением, второй – аморфным. По вопросам структуры целлюлозы имеется обширнейшая литература, о физической структуре лигнина сведения практически отсутствуют. И целлюлоза, и лигнин являются высокомолекулярными соединениями. Как известно, поведение полимеров в химических реакциях определяется не только их химическим строением и наличием тех или иных функциональных групп, но и взаимодействием между макромолекулами, обуславливающим образование различного рода надструктур, что особенно многогранно было показано на примере целлюлозы. В настоящее время поведение лигнина в различных реакциях связывается почти исключительно с особенностями его химической природы, так как вопросы взаимного расположения в пространстве отдельных фрагментов макромолекул, определяющих доступность и соответственно скорость взаимодействия, совершенно не освещены. Как показал эксперимент, исследование этого сложного аморфного полимера с помощью классического метода (рентгеноструктурного анализа) имеет существенные ограничения, и для выяснения пространственного расположения мономерных единиц необходимо сочетать информацию, получаемую из картины рассеяния рентгеновских лучей с методами компьютерного моделирования.

В данном разделе впервые поставлена задача – сравнить некоторые структурные особенности целлюлозы и лигнина. При этом нужно иметь в

виду, что именно в наших работах положено начало представления приближительной схемы взаимного расположения некоторых структурных элементов макромолекулы лигнина на основе компьютерного моделирования с использованием специальных программ для аморфных полимеров. Можно полагать, что многие химические и соответственно технологические нерешенные вопросы в области использования лигнина обусловлены как структурными особенностями самих его макромолекул, так и их взаимодействием.

Получение информации об атомарном строении целлюлозы и других компонентов, входящих в состав природных объектов (древесина, водоросли и т. д.), является актуальной, но довольно сложной задачей. К настоящему моменту выполнено большое количество экспериментальных и теоретических работ по выяснению структурных особенностей упорядоченных, кристаллических фаз целлюлозы, обзор которых приведен в [1, 2]. Установлено, что структуру нативных, хорошо закристаллизованных целлюлоз можно описать на основе двух кристаллических модификаций: триклинной α -фазы с одной цепочкой на элементарную ячейку и моноклинной β , для которой возможны три разных модели взаимного расположения целлюлозных фрагментов в элементарной ячейке: антипараллельная, параллельная up и параллельная down [1–3]. Данные модели представлены на рис. 4.1.

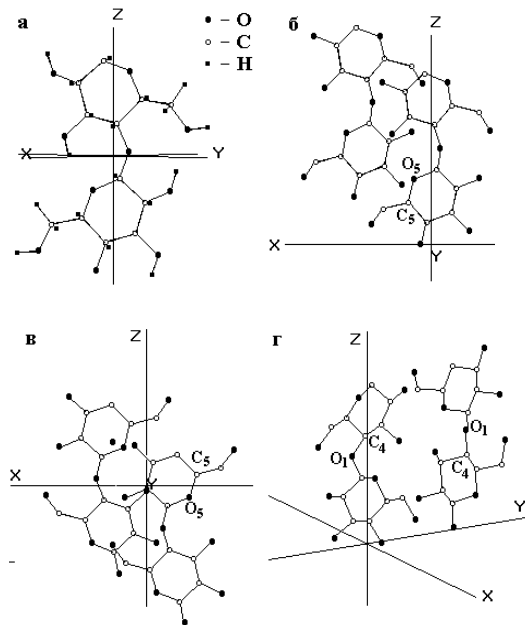


Рис. 4.1. Модели расположения цепочек в элементарной ячейке кристаллической целлюлозы:

а — целлюлоза α ;
 β — целлюлоза:
 б — параллельная-up
 ориентация цепочек;
 в — параллельная down;
 г — антипараллельная

Дифракционные картины природных целлюлоз настолько размыты, что их анализ требует нестандартного подхода [4]. Кроме того, на основе анализа дифракционных картин природную целлюлозу рассматривают как двухфазную систему с кристаллическими и некристаллическими областями. Было показано, что в древесине аморфная составляющая наибольший вклад вносит в картины рассеяния, полученные на различных срезах в геометрии на просвет [4].

Структура целлюлозы в древесине [5, 6], лубе и корке [4] в нативном состоянии до сих пор описана недостаточно, так как дифракционная картина от этих объектов малоcontrastна и содержит небольшое количество отражений. Фактически экспериментально регистрируются только наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы размываются и вуалируются рассеянием от аморфной составляющей.

Одной из составляющих древесины, количество которой достигает 30%, является лигнин. Лигнин придает жесткость клеточным стенкам и в древесных растениях действует в качестве внутри- и межклеточного связующего вещества.

Водорослевая клетчатка является одним из основных компонентов бурых водорослей. Известно, что с химической точки зрения она должна представлять собой полисахарид, идентичный целлюлозам высших растений.

В данной работе суммированы результаты рентгенографических исследований структуры древесины, целлюлоз различного происхождения и лигнина, выполненных на кафедре физики твердого тела Петрозаводского государственного университета.

4.1. Характеристики исследуемых объектов

Рентгенограммы были получены на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-4, ДРОН-3 в геометриях на отражение и просвет на излучениях Fe, Cu и Mo K_α [2, 4, 7–28]. Использовался автоматический метод регистрации дифракционных картин.

При исследовании радиальных срезов древесины сосны и ели в геометрии на отражение оси волокон древесины были перпендикулярны поверхности образца, на которую падает пучок рентгеновских лучей. При исследованиях тех же образцов в геометрии на просвет падающие лучи проходят сквозь образец параллельно оси волокон. Для получения рентгенограмм от тангентальных срезов (пластин) ранней и поздней древесины образцы устанавливались на дифрактометре таким образом, что в геометрии на отражение оси волокон располагались вертикально, перпендикулярно плоскости гониометра, в которой лежит падающий пучок. В гео-

метрии на просвет оси волокон лежали в плоскости гониометра (образец поворачивался на 90°) и при нулевом положении счетчика были перпендикулярны падающим лучам.

Древесина имеет довольно сложный химический состав, представленный в табл. 4.1 по данным [29], основной частью которого является целлюлоза:

Таблица 4.1. Химический состав ранней (РД) и поздней (ПД) древесины сосны (%)

Компоненты	Сосна обыкновенная (северо-запад РФ)				Эмпирическая структурная формула
	Образец I		Образец II		
	РД	ПД	РД	ПД	
Плотность в абс. сух. сост., г/см ³	0,323	0,779	–	–	
Вещества, экстрагируемые: Дистилловым эфиром Этиловым спиртом Горячей водой	1,83 1,29 0,62	1,35 0,84 0,57	2,48 1,29 0,35	2,47 0,99 0,36	
Целлюлоза (по Кюрш.-Хофферу)	53,18	54,42	55,08	54,68	
Пентозаны	12,22	10,90	13,25	10,85	(C ₅ H ₈ O ₄) _m , где m = 50 – 250
Уроновые к-ты	3,56	2,58	2,72	1,89	C ₆ H ₁₀ O ₇ = C ₅ H ₉ O ₅ COOH
Общие –ОСНЗ	4,80	4,02	4,29	4,18	
Лигнин (по Кенигу)	28,45	27,86	29,48	29,35	
Метоксилы в лигнине	15,09	12,55	15,61	14,39	–ОСН ₃
Метилпентозаны	0,89	0,63	0,75	0,89	
Гемичеселлюлоза	20,68	20,36	24,00	24,36	(C ₅ H ₈ O ₄) _m ⁺ (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Целлюлоза (после удаления гемичеселлюлоз)	51,40	52,68	–	–	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n

Было проведено исследование нативных образцов ранней и поздней древесины сосны и ели (быстрорастущей и с обычной скоростью роста), радиального среза древесины сосны, целлюлозы по Кюршнеру-Хофферу, экстракцию горячей водой и определение которой осуществляли общепринятыми методами [30], а также полуфабрикатов на основе древесины хвойных пород, сведения о которых приведены в табл. 4.2. Приготовление и исследование образцов корки и луба описано в [31–33].

Исследовались также диоксанлигнин и гидролизный лигнин после различных обработок [22, 25, 27]. Исходный гидролизный лигнин был получен путем перколяции 0,5–1% раствора серной кислоты через слой древесины ели при температуре 180–185 °С. Типы обработки гидролизного лигнина приведены в табл. 4.3.

В качестве исходного материала для изготовления катионитов [28] был использован декатионизированный технический лигносульфонат ОАО «Кондопога», полученный при переработке щелоков бисульфитной варки на натриевом основании.

Кроме того, исследовались скорлупа кедрового ореха, микрокристаллическая целлюлоза и водорослевая клетчатка [26]. Скорлупа ореха была приготовлена в виде опилок. Микроцеллюлоза была получена в Архангельском государственном техническом университете из целлюлозы путем кислотного гидролиза, размер частиц исследуемого образца около 40 мкм.

Таблица 4.2. Исследуемые полуфабрикаты древесной массы и целлюлозы различного диапазона выхода в % от массы исходной абсолютно сухой древесины

Образцы	% выхода	Источник приготовления
Древесная масса	97–98	ОАО «Кондопога»
Небеленая бисульфитная целлюлоза из древесины ели	54–55	ОАО «Кондопога»
Небеленая сульфатная целлюлоза из древесины сосны	52–53	АО «Сегежабумпром»
Беленая сульфатная целлюлоза	47–48	Финляндия
Беленая сульфатная целлюлоза	46–47	Flash ORION ECF

Таблица 4.3. Тип обработки гидролизного лигнина и толщины (t) спрессованных в виде таблеток образцов

№ образца	Характеристика лигнина	t, см
1	Исходный	0,092
2	Промыт до нейтральной среды	0,150
3	Экстрагирован бензиловым спиртом	0,155
4	Экстрагирован бензиловым спиртом, с последующим гидролизом углеводного состава	0,122
5	Экстрагирован диэтиловым эфиром	0,230
6	После щелочной обработки	0,151
7	Обр. щелочью, нейтрализация до pH = 5, промывка до pH = 5,5–6	0,075

4.2. Методика обработки экспериментальных данных

В измеренные экспериментально значения интенсивностей рассеяния вводились поправки на рассеяние воздухом, собственный фон регистрирующей схемы, поглощение и поляризацию. Перевод в электронные единицы на единицу состава (формульную единицу соединения) проводился методом Круг-Мое и Нормана и методом Уоррена [34]. Из полученных кривых рассчитывались кривые распределения s – взвешенной интерференционной функции $H(s)$ и парных функций $D(r)$ (s – длина дифракционного вектора, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, θ – угол скольжения, λ – длина волны падающего излучения). Характеристики ближнего порядка определялись методом Финбака. Подробно методика обработки результатов эксперимента и метод Финбака изложены в [34].

Определение периодов элементарной ячейки кристаллической составляющей целлюлозы проводилось с использованием метода полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов [10, 14, 16]. Полнопрофильный анализ проводился с использованием программы, разработанной в [35].

Теоретические расчеты кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей проводились в рамках модели хаотически разориентированных неискаженных и искаженных кластеров.

Кривые распределения интенсивности рассеяния для такой модели рассчитывались по формуле Дебая:

$$I(s) = \frac{1}{N_{\Phi}} \left[\sum_{i=1}^N f_i^2 + 2 \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{2} \cdot [f_i f_j^* + f_i^* f_j] \cdot \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \right],$$

где f_i , f_j – функции атомного рассеяния i -го и j -го атомов, N – число атомов в рассматриваемой конфигурации, N_{Φ} – число формульных единиц в конфигурации.

Затем из кривых $I(s)$ рассчитывались s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$ и кривые распределения парных функций $D(r)$.

В первом приближении хаотически разориентированные области представляли собой правильные конфигурации, состоящие из определенного числа элементарных ячеек кристаллических фаз целлюлозы. Конфигурации были получены путем трансляции элементарной ячейки вдоль направлений X , Y , Z кристалла. Число трансляций варьировалось. Затем модели, для которых распределение интенсивности рассеяния в большей степени соответствовало эксперименту, искажались путем преобразования в пакеты слоев.

Суть построения модели искаженных областей решетки состояла в следующем. Сначала формировался кластер целлюлозы, представляющий собой пакет слоев (сеток) атомов, расположенных на заданных расстояниях друг от друга. Затем модель искажалась несколькими способами:

1) Каждый слой разворачивался вокруг оси X , проходящей через первые атомы в обеих сетках, на некоторый фиксированный угол. Пример разворота слоев показан на рис. 4.2, а. Были заданы следующие значения углов: 5, 10, 20, 50 и 80°.

2) Угол разворота составлял 0°, но задавалась его дисперсия (при этом слои разворачивались случайным образом, каждый на свой угол в соответствии с гауссовым распределением);

3) Слои сдвигались вдоль осей Y и Z (независимо) на некоторое расстояние в ангстремах относительно первой сетки. Задаваемые расстояния лежали в пределах от –0,5 до 0,5 Å. Примеры сдвигов показаны на рис. 4.2, б, в.

4) Расстояние между сетками варьировалось в соответствии с гауссовым распределением для задаваемых среднего расстояния и дисперсии.

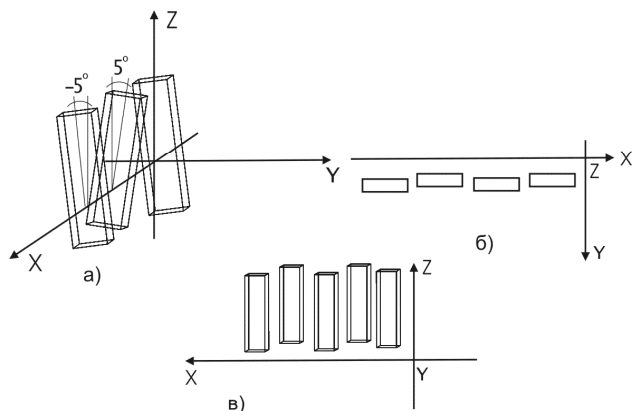


Рис. 4.2. Схемы моделей, состоящих из нескольких слоев и искаженных:
а – посредством разворота слоев вокруг оси X ; б – посредством сдвига слоев вдоль оси Y ;
в – посредством сдвига вдоль оси Z

Все описанные искажения проводились по отдельности или комбинировались друг с другом в зависимости от желаемого изменения картины рассеяния.

При построении конфигурации проводилась проверка на пересечение атомов. С этой целью рассчитывались расстояния между всеми атомами кластера. Если расстояние от какого-либо атома присоединяемой к кластеру сетки до любого атома кластера было меньше заданного $R_{\min}$, то этот атом отбрасывался, так что на его месте образовывалась вакансия.

4.3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Дифракционные картины исследованных образцов (рис. 4.3, 4.4) мало-контрастны, имеющиеся отражения размыты, а при больших углах рассеяния наблюдается просто диффузный фон. По приведенным в литературе координатам атомов и значениям периодов и углов элементарных ячеек для всех трех рассмотренных возможных вариантов двухцепочечных моделей целлюлозы $\beta 1$ и одноцепочечной модели $\alpha 1$, были рассчитаны рентгенограммы, представленные в [2, 4]. На рис. 4.3, а в сопоставлении с рентгенограммами радиального среза сосны приведена рентгенограмма фазы $\beta 1$. Ширина отражений соответствует долям градуса, т. е. случаю очень хорошо закристаллизованного объекта. Основная интенсивность рассеяния целлюлозой на рассчитанных теоретически рентгенограммах кристаллических фаз сосредоточена в трех отражениях, индексы которых на рентгенограммах

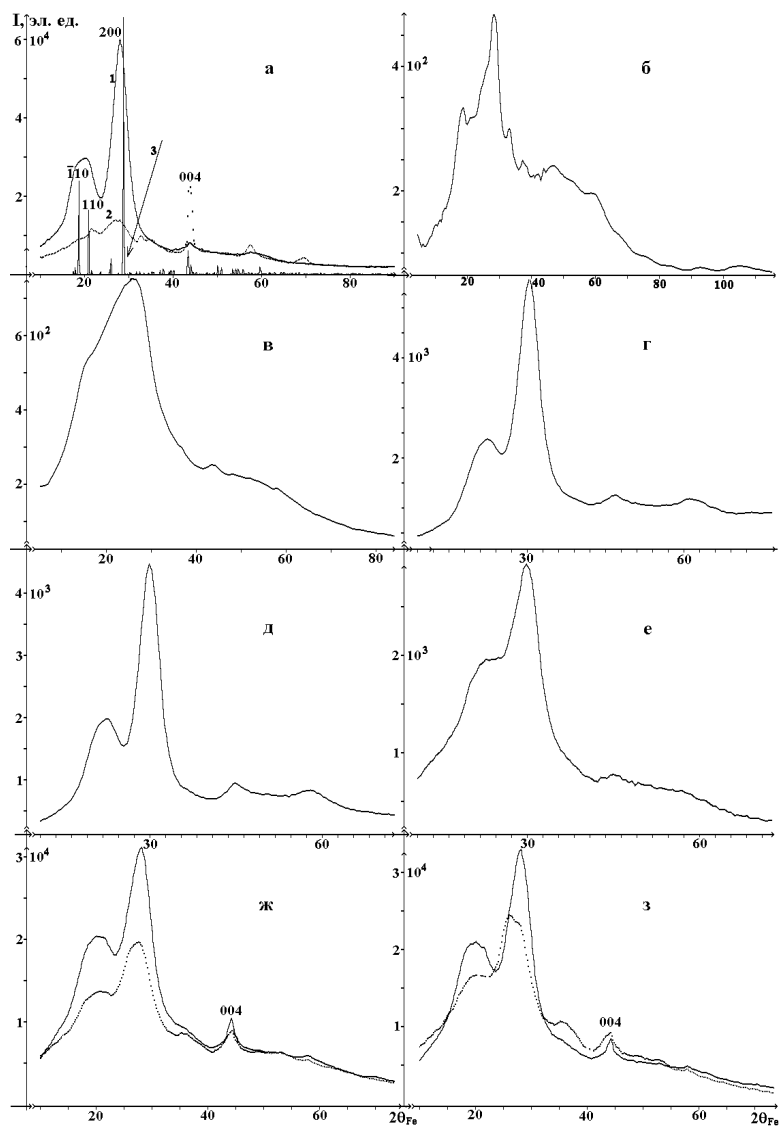


Рис. 4.3. Рентгенограммы:

а) радиального среза древесины сосны — на отражение, ... на просвет, расчет для целлюлозы β 1; б) водорослевой клетчатки; в) скорлупы кедрового ореха; г, д) поздней и ранней древесины ели (на отражение); е) опилки ели; ж, з) ранней и поздней древесины сосны — на отражение, ... на просвет

моноклинных фаз $\beta 1$ (рис. 4.1, б, в, г), для которых характерны двухцепочечные элементарные ячейки, $(1\bar{1}0)$, (110) и (200) в установке кристаллографических осей $a < b$, $c = 10,34\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma > 90^\circ$. На рентгенограмме триклинной фазы $\alpha 1$ индексы этих отражений (100) , (010) и (110) . Все остальные отражения на рассчитанных теоретически рентгенограммах очень слабые. Такой характер картины рассеяния обусловлен тем, что целлюлоза является ориентированным полимером, поскольку все цепочки ориентированы в одном направлении вдоль оси c . Рентгенограммы, рассчитанные для триклинной фазы $\alpha 1$ и различных моделей строения моноклинной фазы $\beta 1$, различаются между собой количеством слабых отражений, смещениями отражений относительно друг друга (в силу различия в периодах элементарной ячейки) и некоторым перераспределением интенсивности указанных выше трех основных отражений [2, 4].

Фактически, как было сказано, экспериментально на поликристаллических образцах регистрируются только наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы размываются и вуалируются рассеянием от аморфной составляющей.

На рис. 4.3 приведены фрагменты рентгенограмм, полученных для ранней и поздней древесины сосны и ели (тангентальные срезы), водорослевой клетчатки и опилок скорлупы кедрового ореха, на которых еще есть, хотя и сильно размывые, но выделяющиеся на общем фоне дифракционные максимумы. Рентгенограмма хлопковой целлюлозы приведена на рис. 4.4. Из анализа рентгенограмм рис. 4.3 и хлопковой целлюлозы видно, что дифракционные картины природных объектов разнообразны. Аналогичные картины, полученные для полуфабрикатов в геометрии на отражение, качественно идентичны как друг другу, так и рентгенограммам хлопковой целлюлозы, микроцеллюлозы и целлюлозы по Кюршнеру (рис. 4.4). В геометрии на просвет качественно подобны рентгенограммы беленой сульфатной и хлопковой целлюлоз.

Остановимся несколько подробнее на особенностях дифракционных картин исследованных образцов древесины хвойных пород и изготовленных из нее полуфабрикатов.

Рентгенограммы ранней и поздней древесины быстрорастущей сосны, отснятые в геометриях на отражение и просвет, различаются между собой, и это различие заключается в большем размывии дифракционных картин, отснятых на просвет, т. е. для случая, когда оси волокон в нулевом положении образца перпендикулярны падающим лучам и лежат в горизонтальной плоскости. Если сравнивать рентгенограммы радиального среза сосны с рентгенограммами ранней и поздней древесины, то рентгенограмма радиального среза, полученная в геометрии на отражение, оказывается наименее размыва и подобна картинам рассеяния полуфабрикатами и хлопковой целлюлозой, полученными в той же геометрии. В геометрии на просвет в области наибо-

лее интенсивных отражений картина рассеяния радиальным срезом диффузна и характеризует аморфную составляющую древесины.

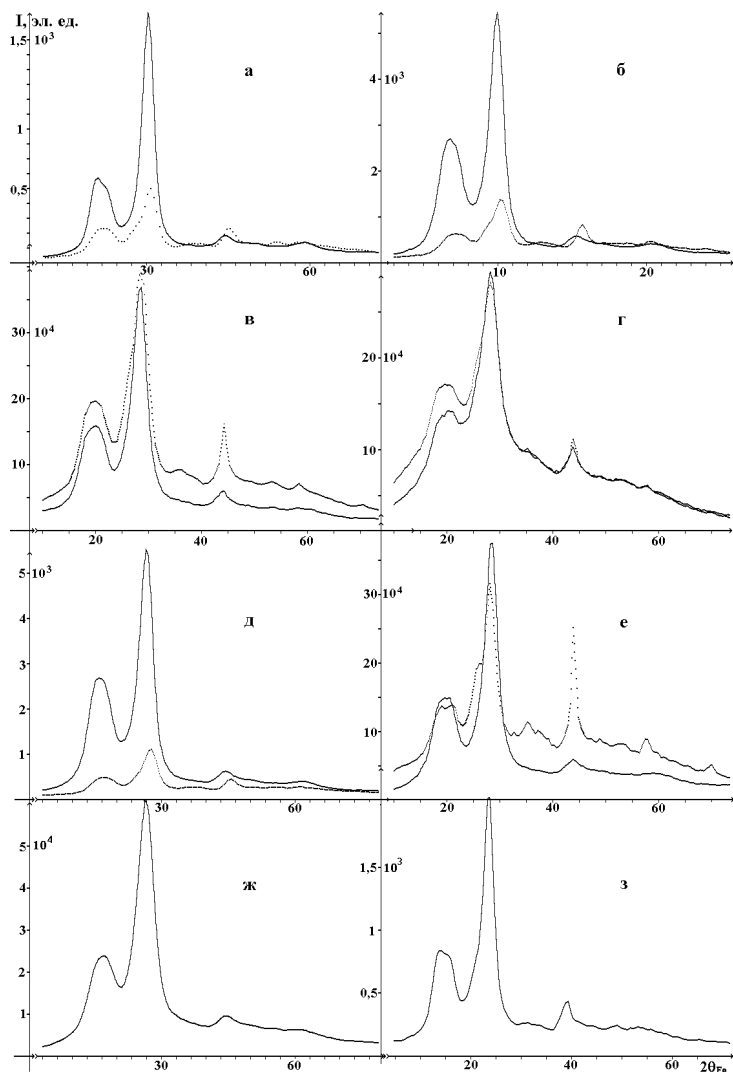


Рис. 4.4. Рентгенограммы целлюлоз:

а) хлопковой; б) блененой сульфатной (Flash ORION ESF); в) неблененой бисульфитной; г) древесной массы; д) блененой сульфатной (Финляндия); е) неблененой сульфатной из древесины сосны; ж) выделенной по Кюршнеру; з) микроцеллюлозы — на отражение, ... на просвет

В случае древесины ели нет столь сильного различия в полученных на отражение дифракционных картинах радиального среза, ранней и поздней древесины. Размытие рентгенограммы образца древесины ели в виде опилок есть не что иное, как следствие хаотической ориентации микрофибрилл относительно друг друга и относительно направления нормали к поверхности образца [9].

Полученные на отражение дифракционные картины древесины хвойных пород и изготовленных из нее полуфабрикатов оказались аналогичными рентгенограммам хлопковой целлюлозы и микроцеллюлозы. Это дает основание считать тип элементарной ячейки целлюлозы, входящей в состав изученных образцов, одинаковым и соответствующим целлюлозе I [36], что согласуется с данными, относящимися к дубу [37] и тропическим породам [38].

На всех рентгенограммах присутствуют два наиболее интенсивных максимума, причем первый из них соответствует двум основным отражениям рентгенограмм моделей: ($\bar{1}10$) и (110), а второй – отражению (200) моноклинной фазы.

Вследствие большого размытия отражений указанные линии не разделяются даже на рентгенограммах, полученных на длинноволновом FeK_α излучении.

Одной из концепций строения целлюлоз является представление о них как о полимере, состоящем из двух фаз: кристаллической, с той или иной степенью дефектности, и аморфной, которую рассматривают на основе представлений об идеальном расплаве [39–42]. Анализ дифракционных картин, снятых при различных ориентациях волокон относительно направления падающих лучей (в геометриях на отражение и просвет), показывает, что в геометрии на отражение в картину рассеяния целлюлозами и древесиной основной вклад вносит кристаллическая составляющая целлюлозы. В геометрии на просвет, при которой падающие лучи проходят сквозь образец параллельно оси волокон, практически для всех исследованных образцов рассеяние становится диффузным, свидетельствуя о нарушении порядка. Наиболее ярко этот эффект выражен на рентгенограмме радиального среза сосны (рис. 4.3, а): наиболее интенсивные отражения кристаллической фазы ($\bar{1}10$), (110), (200) проявляются только в виде перегибов. Появляющаяся в области углов рассеяния $2\theta_{\text{Fe}} \sim 44^\circ$ узкая линия имеет индексы (004). Известно, что ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности, чаще называемых блоками мозаики, или областями когерентного рассеяния (ОКР): чем выше размер этих областей, тем уже отражения на рентгенограмме. Ширина линии (004) характеризует длину ОКР в направлении нормали к отражающим плоскостям, т. е. в направлении [001] – направлении, вдоль которого вытянуты целлюлозные цепочки и оси микрофиб-

рилл целлюлозы, регулярно расположенные в аморфной матрице. Расчет при аппроксимации контура линии по Гауссу для радиального среза древесины сосны дает значение длины ОКР микрофибриллы 100Å.

4.3.1. Кристаллическая составляющая целлюлозы

Для характеристики строения целлюлозы было введено понятие «степень кристалличности» и разработано несколько методов ее определения [43, 44]. Найденная из рентгенографических исследований степень кристалличности характеризует долю регулярно упакованных участков молекул, совокупность которых обуславливает появление на дифракционной картине брэгговских отражений, взятую по отношению к хаотически ориентированным молекулам, рассеивающим излучение диффузно [37].

Не вдаваясь в описание методов определения степени кристалличности, подробно описанных и проанализированных ранее [7–9, 39, 45–49], отметим, что нами был реализован метод Руланда [47], позволяющий автоматизировать расчеты за счет использования ЭВМ, в сочетании с методом выделения рассеяния аморфной составляющей, описанным в работе [48]. Контур пиков аппроксимировались функцией Гаусса. Полученные таким способом значения степени кристалличности исследованных образцов приведены в табл. 4.4. Там же приведены размеры областей кристалличности, рассчитанные из ширины отражения (200) по формуле Шеррера. Указанные величины дают размер упорядоченного расположения молекул целлюлозы вдоль направления, перпендикулярного оси волокна, т. е. определяет величину поперечного сечения упорядоченной области микрофибриллы целлюлозы вдоль оси а.

Таблица 4.4. Степень кристалличности и размеры ОКР образцов в направлении оси а

Тип образца	Степень крист., %	Размер ОКР, по (200), Å
Хлопок	66–75	56
Целлюлоза Кюршнера-Хоффера из древесины ели (сушка при комн. т-ре)	59	29
Целлюлоза Кюршнера-Хоффера из древесины ели (сушка при 105 °С)	59	29
Ранняя древесина быстрорастущей сосны	33–35	23–32
Поздняя древесина быстрорастущей сосны	37	23–32
Радиальный срез сосны на отражение	70	32
Поздняя древесина сосны	49	23
Ранняя древесина ели	58–68	22
Радиальный срез ели	59	22
Опилки ели	35	22
Лигнин	13	17
Микроцеллюлоза	68	50
Водорослевая клетчатка	11	–

Как и следовало ожидать, для хлопковой целлюлозы и микроцеллюлозы размеры ОКР имеют наибольшее значение (50–56)Å, а для лигнина наименьшее.

Кроме того, приведенные в табл. 4.4 структурные параметры показывают, что целлюлоза ранней древесины сосны с обычной скоростью роста более сформирована, чем целлюлоза быстрорастущей сосны. У поздней древесины сосны степень кристалличности несколько выше, чем у ранней, как для сосны с обычной скоростью роста, так и для быстрорастущей¹.

В работе [9] показано, что физические характеристики целлюлозы, полученной из древесины ели, противоположны таковым для древесины сосны и изменяются подобно изменению угла рассеяния текстуры. Целлюлоза поздней и ранней древесины быстрорастущей ели с одинаковыми параметрами более совершенна, чем целлюлоза ели обыкновенной. Для последней наблюдаются различия в степени кристалличности поздней и ранней древесины (для ранней на 15% выше)².

На рентгенограммах хлопковой целлюлозы (рис. 4.4, а), небеленой сульфатной целлюлозы (рис. 4.4, е) и ранней древесины сосны (рис. 4.3, ж), полученных в геометрии на просвет, в области угла рассеяния $2\theta_{\text{Fe}} \approx 44^\circ$ наблюдается четко выраженное отражение целлюлозы с индексами (004). Значения рассчитанных из ширины отражения (004) размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) равны для всех вышеуказанных объектов $\sim 50\text{Å}$. На наиболее диффузной в области первых двух максимумов рентгенограмме радиального среза сосны, отснятого в геометрии на просвет (рис. 4.3, а), максимум, соответствующий отражению (004), наиболее узкий и интенсивный. Оценка ОКР из ширины этого отражения для данного образца дает размер, равный 132Å . Рассчитанный из ширины брэгговских отражений (004) размер ОКР определяет размер области упорядоченного расположения атомов в проекции на направление нормали к отражающим плоскостям. Следовательно, размер ОКР в данном случае дает нам длину упорядоченно расположенных вдоль оси Z целлюлозных цепочек. Для хлопковой целлюлозы, небеленой сульфатной целлюлозы и ранней древесины сосны эта длина равна ~ 5 целлобиозным фрагментам, а для радиального среза сосны – ~ 13 целлобиозным фрагментам.

¹ Возможно, эти различия могут сказаться на макромасштабных образцах, т. е. при использовании таких образцов в строительстве, изготовлении изделий из древесины и т. п. Этот вопрос представляется крайне интересным как с точки зрения физики целлюлозы, так и с точки зрения практического применения древесины и продуктов ее переработки и заслуживает отдельного тщательного изучения.

² Указанные феномены впервые показаны в наших работах и, несомненно, заслуживают дополнительного изучения, так как должны проявляться на уровне изделий.

В направлениях осей X и Y наименьшая дальность корреляции во взаимном расположении целлобиозных фрагментов имеет место в образцах радиального среза сосны, отснятых в геометрии на просвет. Об этом свидетельствует размытие отражений (020) и (200): $2\theta_{Fe} \approx 27,6$ и $28,8^\circ$ соответственно.

Результаты расчета степени и размеров областей кристалличности (ОКР) из рентгенограмм полуфабрикатов приведены в табл. 4.5. Наименьшая степень кристалличности характеризует образцы древесной массы (ОАО «Кондопога»). Степень кристалличности остальных полуфабрикатов выше, чем таковая для хлопковой целлюлозы и целлюлозы по Кюршнеру (табл. 4.4).

Таблица 4.5. Степень кристалличности и размер ОКР полуфабрикатов из древесины хвойных пород

№ обр.	Образец	Степень кристалличности (%)	Размер ОКР, Å
1	Древесная масса ОАО «Кондопога»	55–60	30
2	Небеленая бисульфитная целлюлоза из древесины ели ОАО «Кондопога»	70–81	30
3	Небеленая сульфатная целлюлоза из древесины сосны АО «Сегежабумпром»	78	30
4	Беленая сульфатная целлюлоза (импортная)	75–81	37
5	Беленая сульфатная целлюлоза FLASH Orion ECF (импортная)	75–81	30

Развитие метода полнопрофильного анализа (ППА) рентгенограмм поликристаллов и накопление данных о расположении атомов в элементарной ячейке целлюлозы позволило не только провести построение модельных рентгенограмм, но и максимально приблизить их профиль к экспериментальному путем последовательного уточнения коэффициента нормировки, коэффициентов полинома фона и параметров, описывающих ширину отражений. Подробно методика проведения процесса уточнения изложена в [14].

Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов было проведено уточнение профильных характеристик, включающих в себя периоды и углы элементарной ячейки для вышеперечисленных образцов. Координаты атомов задавались из литературных данных [3, 50, 51] для следующих моделей: целлюлозы $\alpha 1$, целлюлозы $\beta 1$ с параллельной up и down ориентацией цепочек и с антипараллельным расположением цепочек. Некоторые результаты расчета, характеризующие степень совпадения рассчитанных и экспериментальных профилей рентгенограмм, представлены на рис. 4.5.

Модели, для которых наблюдается наилучшее согласие между расчетом и экспериментом, уточненные значения периодов элементарной ячейки, а также факторы недостоверности – профильный R_p и брэгговский R_F – приведены в табл. 4.6.

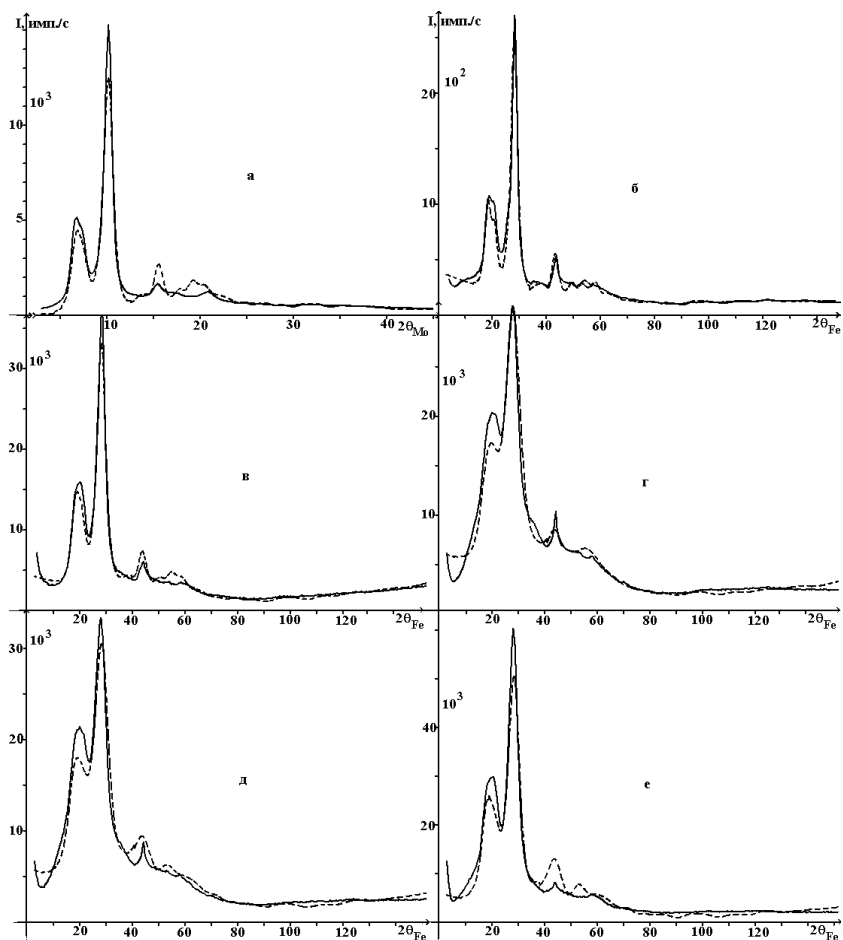


Рис. 4.5. Сравнение рентгенограмм:

---- кривые, рассчитанные методом полнопрофильного анализа по координатам атомов различных моделей целлюлозы, — экспериментальные кривые: а) хлопковой целлюлозы; б) микроцеллюлозы; в) небеленой сульфатной целлюлозы; г) и д) тангентальных срезов ранней и поздней древесины сосны соответственно; е) радиального среза сосны в геометрии на отражение

Из анализа таблицы можно сделать вывод, что хлопковая и микроцеллюлозы, а также целлюлозные составляющие ранней и поздней древесины сосны характеризуются моноклинной элементарной ячейкой, на которую приходится две цепочки. Для небеленой и беленой сульфатной целлюлоз характерна низкосимметричная триклинная $\alpha 1$ элементарная ячейка (на одну ячейку приходится одна молекула).

Таблица 4.6. Периоды и углы элементарной ячейки целлюлозы в сравнении с соответствующими данными для моделей целлюлозы 1

Образец	Модель	a, Å	b, Å	c, Å	$\gamma, ^\circ$	R _p , %	R _f , %
Хлопковая целлюлоза	$\beta 1$, антипараллельная	8,060	8,330	10,34	97,0	17	5,3
Микроцеллюлоза	$\beta 1$, параллельная up	7,967	8,123	10,41	97,1	10	5,1
Небеленая сульфатная целлюлоза сосны	$\alpha 1$, триклинная*	6,720	5,970	10,37	81,8	10	2,4
Беленая сульфатная целлюлоза, (Финляндия)	$\alpha 1$, триклинная*	6,740	5,970	10,35	81,3	9	3,0
Беленая сульфатная целлюлоза, Flash ORION	$\alpha 1$, триклинная*	6,740	5,940	10,36	81,3	10	2,5
Небеленая бисульфитная целлюлоза ели	$\beta 1$, параллел. down $\beta 1$, паралл. up	8,020 8,030	8,170 8,160	10,35 10,33	96,3 96,3	10	3,0
Ранняя древесина сосны	$\beta 1$, параллельная down	7,910	8,170	10,34	97,0	11	2,8
Поздняя древесина сосны	$\beta 1$, антипараллельная	8,090	8,170	10,34	96,4	12	7,9
Радиальный срез сосны на отражение	$\alpha 1$, триклинная*	6,740	5,930	10,36 0	81,3	18	12
* для триклинной целлюлозы $\alpha 1$ углы: $\alpha = 117^\circ$, $\beta = 113^\circ$							
$\Delta a = \Delta b = 0,001 \text{ Å}$, $\Delta c = 0,01 \text{ Å}$							

4.3.2. Гидролизный лигнин

Лигнин представляет собой, по-видимому, гетерополимерную систему в химическом и макромолекулярном отношении. Макромолекула лигнина содержит от 16 до 20 мономерных единиц. Схема макромолекулы лигнина по Фрейденбергу приведена в [49].

Фрейденберг предложил относить к группе лигнинов вещества, удовлетворяющие составу в пределах $C_9H_{8-OSCH_3}O_2(H_2O)_{<1}(OSCH_3)_{<1,5}$. Основанием для такого предложения послужили результаты исследования процесса биосинтеза лигнина. Было показано, что состав лигнина зависит от типа древесины и от способа получения. Для елового лигнина Бьеркманом [50] получена формула $C_9H_{8,83}O_{2,37}(OSCH_3)_{0,96}$. Схема строения хвойного лигнина приведена в [51].

Исследования структурного состояния и пористости гидролизного лигнина после различных обработок были проведены в [22, 27]. Тип обработки гидролизного лигнина и толщины образцов приведены в табл. 4.3. Образцы лигнина были приготовлены в виде таблеток прессовкой при давлении 200 технических атмосфер, которое сохранялось постоянным в течение 5 мин.

Исходный гидролизный лигнин (лигнин 1, табл. 4.3) был получен путем перколяции 0,5–1% раствора серной кислоты через слой древесины

при температуре 180–185 °С. Известно [51], что выделенный таким способом гидролизный лигнин содержит от 13 до 30% полисахаридов, от 8 до 15% смол и жиров, 1,5–3% серной кислоты и 1–5% золы.

На рис. 4.6, а представлена кривая распределения интенсивности рассеяния исходным гидролизным лигнином (лигнин 1) в сопоставлении с рентгенограммами целлюлозы β 1 и белой сульфатной целлюлозы.

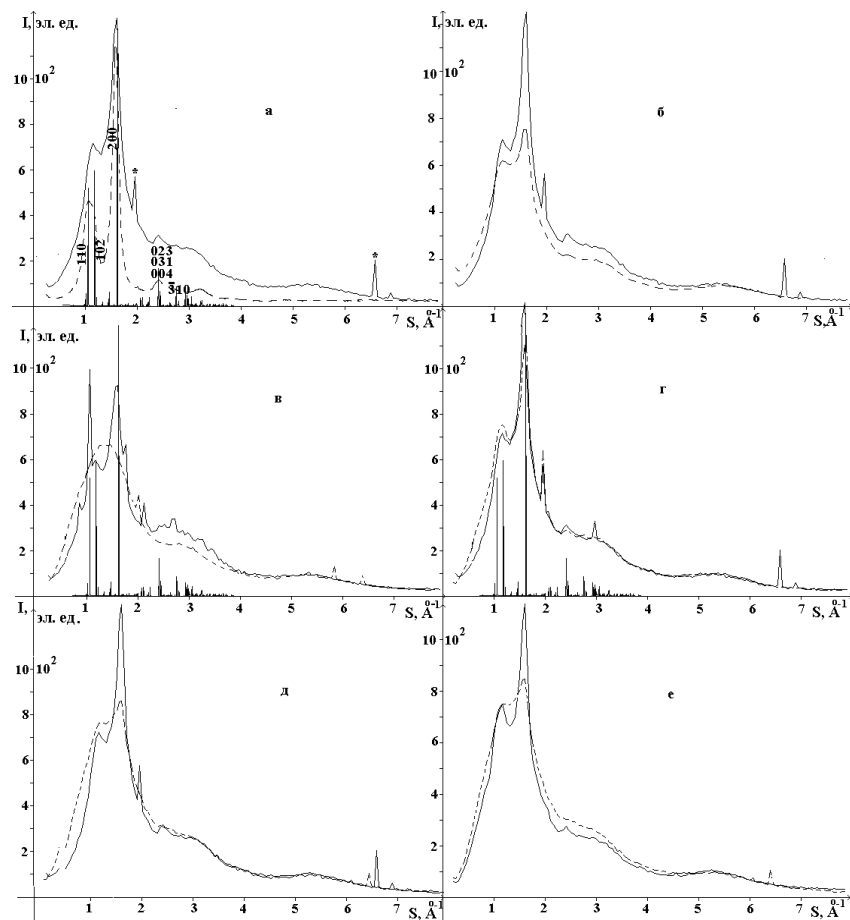


Рис. 4.6. Кривые распределения интенсивности рассеяния:

а) исходным гидролизным лигнином (1, табл. 4.3), ---- белой сульфатной целлюлозой; б) — лигнином 1, ---- лигнином 2 (табл. 4.3); в) — лигнинами 3 и ---- 4; г) лигнинами — 1 и ---- 5; д) лигнинами — 1 и ---- 6; е) лигнинами — 7 и ---- 6. На рис. а, в, г приведены рентгенограммы целлюлозы β 1, рассчитанные по координатам, приведенным в [3]

Рентгенограмма целлюлозы $\beta 1$ была рассчитана с помощью программы полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов по координатам атомов, приведенным в [6]. Видно, что на рентгенограмме исходного лигнина присутствуют размытые отражения (110), (102), (200) от непрогидролизованной целлюлозы. В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что основная интенсивность рассеяния кристаллической целлюлозой сосредоточена в этих трех отражениях. Все остальные отражения на рентгенограммах очень слабые. На рентгенограмме беленой сульфатной целлюлозы экспериментально регистрируются только наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы размываются, образуя диффузный фон. Отражения, отмеченные (*) на рентгенограмме лигнина 1, не принадлежат целлюлозе.

Пористость исходного гидролизного лигнина (лигнин 1) составляет $1,2 \cdot 10^{-3}\%$. В лигнине 1 присутствуют поры трех размерных фракций (табл. 4.7). Наибольший вклад в пористость вносят поры малой размерной фракции диаметром $\sim 40 \text{ \AA}$ за счет их большой концентрации.

Таблица 4.7. Количественные характеристики микропористой структуры лигнинов

Лигнин	R_1	$N_1, 10^{10} \text{ см}^{-3}$	R_2	$N_2, 10^7 \text{ см}^{-3}$	R_3	$N_3, 10^6 \text{ см}^{-3}$	$C_1, 10^{-4}\% \frac{C_i}{C_{\text{об}}}$	$C_2, 10^{-5}\% \frac{C_i}{C_{\text{об}}}$	$C_3, 10^{-5}\% \frac{C_i}{C_{\text{об}}}$	$C_{\text{об}}, 10^{-4}\%$
1	19	23,0	85	7,8	208	2,7	11 95,9%	3,4 3%	1,3 1,1%	11,5
2	48	0,32	—	—	175	8,8	1,63 94%	—	1,0 6%	1,7
3	30	0,28	—	—	120	7,6	0,24 80%	—	0,58 20%	0,3
4	16	53,0	86	5,9	190	2,5	5,06 97,7%	0,78 1,5%	0,39 0,8%	5,2
5	33	1,1	—	—	150	8,8	1,63 94%	—	1,0 6%	1,7
6	27	2,3	—	—	120	9,5	1,92 96%	—	0,58 4%	2,0
7	19	23,8	90	4,6	190	1,9	5,78 94,6%	0,24 3,8%	0,93 1,6%	5,9

Примечание. Радиусы инерции R_i приведены в $\text{\AA}$, $\Delta R = 2-10 \text{ \AA}$, N_i – концентрация i -й размерной фракции пор, C_i – пористость, обусловленная данной i -фракцией, $C_{\text{об}}$ – сумма пористостей от зафиксированных микропор.

После промывки до нейтральной среды (лигнин 2) количество целлюлозной компоненты в лигнине заметно уменьшается (рис. 4.6, б). Вследствие этого происходит перераспределение пор по размерам, исчезает средняя фракция пор, уменьшаются размеры более крупной фракции пор с одновременным возрастанием их концентрации ($\sim$ в 3 раза), резко возрастают размеры пор более мелкой фракции с уменьшением их концен-

трации $\sim$ в 8 раз. Итогом является уменьшение общей пористости. Исчезают и отражения, не принадлежащие целлюлозе.

При экстракции гидролизного лигнина бензиловым спиртом количество экстрагируемых веществ составило 21,7%, при этом не извлекался низкомолекулярный лигнин. В лигнине, экстрагированном бензиловым спиртом (лигнин 3, рис. 4.6, в), имеется большое количество непрогидролизованной целлюлозы с высокой степенью упорядочения в направлении [110]. Вероятно, она заполняет поры, что приводит к уменьшению общей пористости лигнина, рассчитанной в предположении газового заполнения пор [7] (табл. 4.7).

Последующий гидролиз углеводного состава (лигнин 4) вымывает кристаллическую составляющую целлюлозы: картина рассеяния, соответствует аморфному материалу (рис. 4.6, в). Вымывание целлюлозы из пор приводит к возрастанию разности электронных плотностей и возрастанию интенсивности малоуглового рассеяния. Общая пористость возрастает. Интерпретация картины рассеяния методом Гинье выявляет три размерные фракции пор с наибольшей концентрацией мелкой размерной фракции (табл. 4.7).

При экстракции диэтиловым эфиром извлекались только смолистые компоненты, и количество экстрагируемых веществ составляло 8,3%. Экстракция диэтиловым эфиром (лигнин 5) незначительно уменьшает количество целлюлозной составляющей по сравнению с исходным гидролизным лигнином (рис. 4.6, г). Тем не менее, имеет место уменьшение общей пористости, исчезает средняя размерная фракция пор, происходит перераспределение пор по размерам. Возможно, неоднородности электронной плотности средней размерной фракции обусловлены смолистыми компонентами лигнина.

Обработка исходного гидролизного лигнина водным раствором щелочи (концентрация 55 г на литр) проводилась при температуре 85–90 °С в течение 1 часа (лигнин 6). Количество экстрагируемых веществ составило 26,5%: были извлечены зольные и смолистые компоненты, трудногидролизуемые полисахариды, редуцирующие элементы и часть низкомолекулярного лигнина. Картина рассеяния гидролизным лигнином, прошедшим щелочную обработку (лигнин 6), близка к таковой для аморфного материала с незначительными включениями кристаллической целлюлозы (рис. 4.6, д). В этих лигнинах имеет место более однородная микропористая картина: выявлены две размерные фракции пор, причем размеры большей фракции отличаются от меньшей только в 4 раза (табл. 4.7).

Последующая нейтрализация соляной кислотой до значений pH $\sim$ 5 и промывка горячей водой (образец 7) способствуют увеличению степени совершенства целлюлозной кристаллической составляющей (рис. 4.6, е).

При этом возрастает общая пористость и появляется средняя размерная фракция пор.

Таким образом, полностью аморфный гидролизный лигнин, т. е. без остатков целлюлозы, получается только после экстракции бензиловым спиртом с последующим гидролизом углеводной части (лигнин 4).

4.3.3. Результаты анализа препаратов аморфного строения

Полностью диффузные дифракционные картины (рис. 4.7), свидетельствующие об аморфности изучаемых объектов, наблюдались для скорлупы кедрового ореха (опилки) и катионообменных смол, полученных из лигносульфонатов бисульфитной варки. На рентгенограммах образцов гидролизного лигнина 4 и диоксанлигнина на фоне диффузных максимумов присутствовало небольшое число очень слабых отражений от кристаллов.

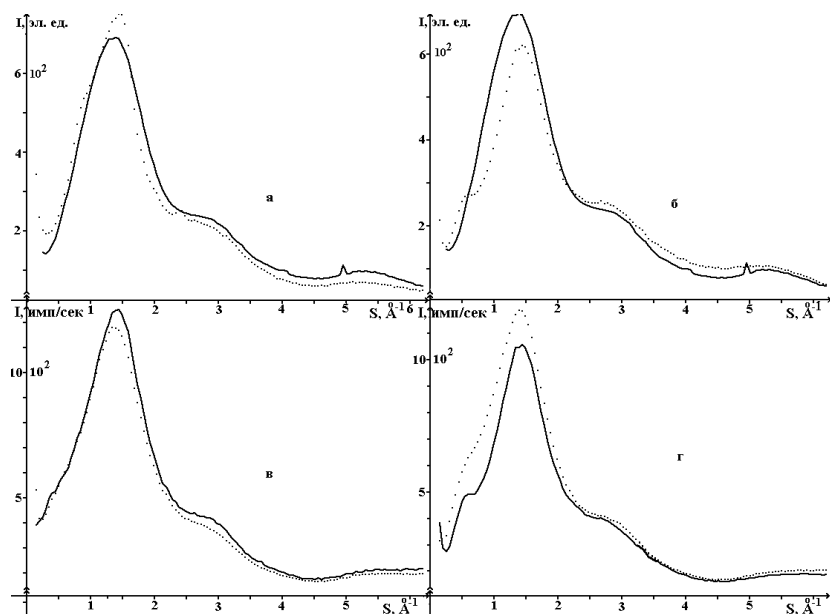


Рис. 4.7. Картины рассеяния:

а) — гидролизным лигнином 4, ... скорлупой кедрового ореха; б) — гидролизным лигнином 4, ... Na — катионитом; в) катионитами — редкой сшивки, ... частой сшивки; г) — Na — катионитом, ... декатионизированным образцом

Дифракционная картина для диоксанлигнина качественно подобна дифракционным картинам, полученным для водорослевой клетчатки и радиального среза древесины сосны, снятого в геометрии на просвет (рис. 4.8, а). Несколько иной характер рассеяния наблюдается для древесной массы, опилок ели, небеленой сульфатной целлюлозы (рис. 4.8, в, г): для них более четко выражено отражение (200), являющееся наиболее интенсивным на рентгенограммах наиболее упорядоченных целлюлоз (рис. 4.4).

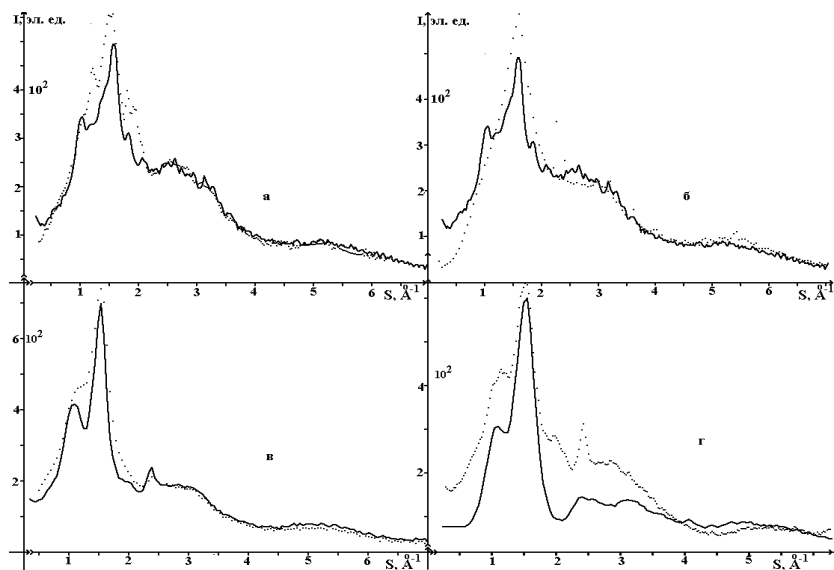


Рис. 4.8. Картины рассеяния:

а) водорослевой клетчаткой, ... радиальным срезом древесины сосны; б) — водорослевой клетчаткой, ... диоксанлигнином; в) — древесной массой, ... опилками ели; г) — небеленой сульфатной целлюлозой, ... ранней древесиной сосны на просвет

Различия в интенсивностях представленных на рис. 4.7, 4.8 картин рассеяния выходят за пределы ошибок эксперимента и могут свидетельствовать как о различии в составе образцов, так и о различии в характере расположения атомов. Последний факт подтверждается результатами расчета кривых распределения парных функций $D(r)$, характеризующих распределение электронной плотности в образцах (рис. 4.9, 4.10): положения максимумов на кривых $D(r)$ отвечают межатомным расстояниям, на которых расположены центры атомов, минимумы соответствуют расстояниям, на которых центров атомов нет или число их минимально.

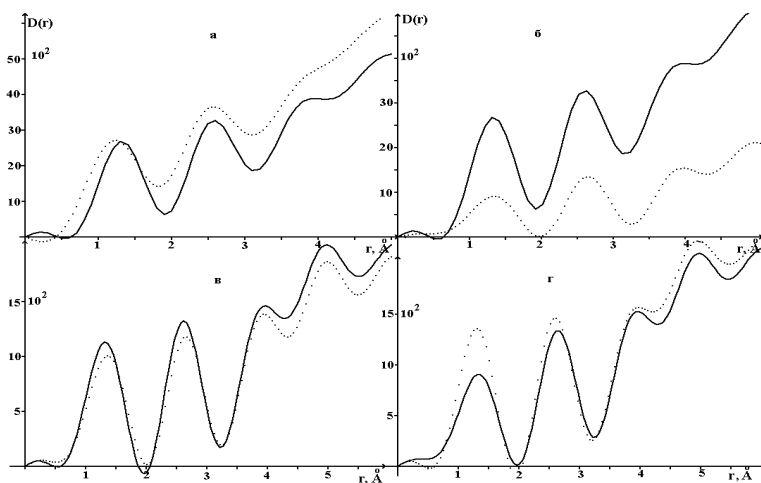


Рис. 4.9. Кривые распределения парных функций:

а) — гидролизного лигнина 4, ... скорлупы кедрового ореха; б) — гидролизного лигнина 4, ... Na – катионита; в) катионитов — редкой сшивки, ... частой сшивки; г) — Na – катионита, ... декатионизированного образца

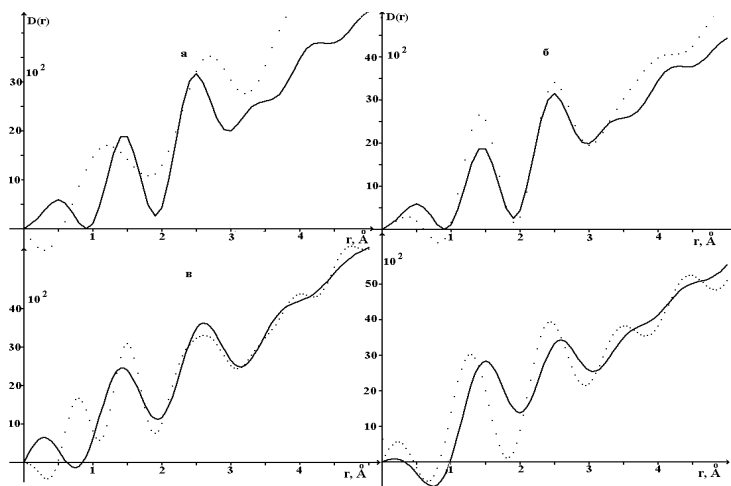


Рис. 4.10. Кривые распределения парных функций:

а) — водорослевой клетчатки, ... радиального среза древесины сосны; б) — водорослевой клетчатки, ... диоксанлигнина; в) — древесной массы, ... опилок ели; г) — небеленой сульфатной целлюлозы, ... ранней древесины сосны на просвет

При расчете $D(r)$ уточняются, вернее, определяются значения средней электронной плотности ρ_e исследуемого материала. Возможность такого уточнения связана с тем, что кривая $D(r)$ должна осциллировать относительно прямой линии $2\pi^2 r_e \sum Z_j$, где Z_j – атомный номер элемента, входящего в формульную единицу исследуемого соединения (суммирование ведется по единице состава), а осцилляции, наблюдающиеся до первого максимума, должны быть симметричны относительно оси r . Неправильно заданное значение ρ_e приводит к нарушению этого закона, поэтому в процессе расчета величина ρ_e подбирается.

В табл. 4.8 приведены значения средней электронной плотности ρ_e и данные о составе лигнинов и катионообменных смол, полученные при расчете кривых $D(r)$. Наименьшую среднюю электронную плотность имеют катионообменные смолы частой и редкой сшивки. Несколько выше значение средней электронной плотности для гидролизного лигнина.

Таблица 4.8. Состав исследуемых образцов (число атомов в формульной единице) и средняя электронная плотность исследованных материалов ρ_e (число электронов на $\text{\AA}^3$)

Образцы препаратов		ρ_e (эл/ $\text{\AA}^3$)	C	O	H	S	Na
Гидролизный лигнин 4		0,31	6,0	2,008	6,46	—	—
Диоксанлигнин		0,5	6,0	1,99	7,01	—	—
Na-катионит		0,57	6,0	2,82	3,88	0,47	0,47
Декаатионизированный образец		0,57	6,0	4,65	4,65	0,47	—
Катионообменные смолы	частая сшивка	0,23	6,0	2,82	4,35	0,588	—
	редкая сшивка	0,22	6,0	3,3	4,66	0,6	—
Целлюлозы и древесины		0,63	6,0	5,0	10,0	—	—
Водорослевая клетчатка		0,50	6,0	5,0	10,0	—	—

Чтобы исключить влияние нормировки кривых распределения интенсивности рассеяния на различные формульные единицы и различия в значениях средних электронных плотностей образцов, для лигнинов и Na-катионита были построены кривые радиального распределения атомов $W(r) = D(r)/(2\pi^2 r_e \sum Z_j)$, характеризующие вероятность нахождения атомов на данных расстояниях друг от друга (рис. 4.11).

Осцилляции на всех трех кривых $W(r)$ затухают при значении $r \sim 6\text{\AA}$, т. е. дальность корреляции в расположении атомов в указанных объектах одна и та же и не превышает размера фенилпропановой единицы в направлении цепочки углеродных атомов. Низкая электронная плотность для образцов гидролизного лигнина по сравнению с диоксанлигнином, вероятно, связана с менее плотной упаковкой мономерных единиц.

Фрагменты возможных связей между мономерными структурными единицами лигнина показаны на рис. 4.12. Существенное различие в зна-

чениях средней электронной плотности (табл. 4.8) свидетельствует о наличии в гидролизном лигнине наноразмерных полостей между мономерными структурными единицами. В диоксанлигнине молекула лигнина, по-видимому, менее пространственно разветвлена, т. е. мономерные единицы упакованы более плотно (возможно, в виде клубков, как предполагалось в [51]).

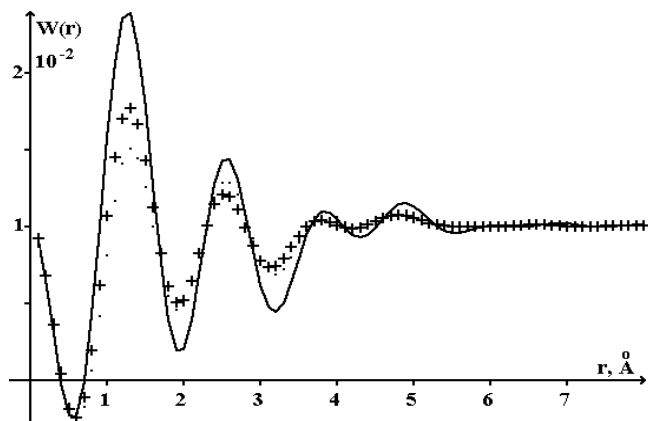


Рис. 4.11. Функции радиального распределения атомов — гидролизного лигнина, экстрагированного бензиловым спиртом с последующим гидролизом углеводного состава, ... диоксанлигнина и +++ Na-катионита

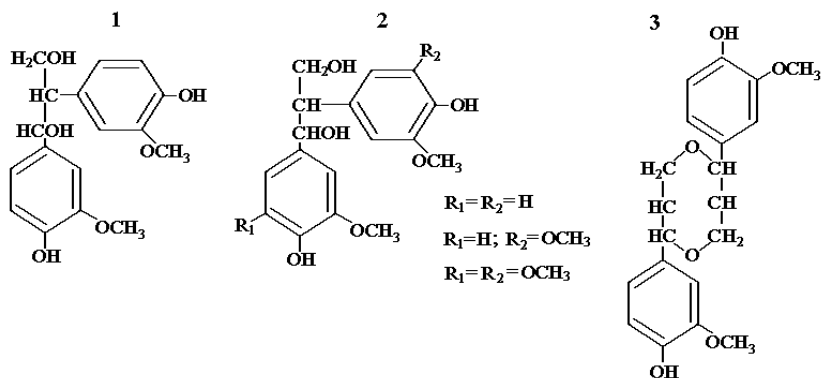


Рис. 4.12. Схемы строения отдельных структурных единиц в макромолекуле лигнина: 1, 2 – диарилпропандиолы, 3 – пинорезинол

Расхождение в $D(r)$ катионитов частой и редкой сшивки (рис. 4.9, в) может быть объяснено различием в связях между полимерными фрагментами, т. е. в строении вновь образующихся пространственных макромолекул. У образца, полученного в результате декатионизации, резко уменьшается площадь под первым максимумом (рис. 4.9, г), что свидетельствует об изменении координации атомов вследствие удаления катионов Na.

При исследованиях целлюлоз и древесины значения средней электронной плотности при нормировке на состав $C_6O_5H_{10}$ составляли $0,63 \text{ эл./\AA}^3$. Для водорослевой клетчатки величина средней электронной плотности при нормировке на тот же состав получилась равной $0,5 \text{ эл./\AA}^3$ (табл. 4.8). Последнее значение практически в точности соответствует величинам, рассчитанным для моделей целлюлоз.

Несмотря на отсутствие различия в величинах средней электронной плотности, кривые распределения парных функций $D(r)$, рассчитанные для целлюлоз и древесины, различаются довольно заметно как по ширине, так и по положению максимумов (рис. 4.10), что свидетельствует о различии в расположении атомов в области ближнего порядка.

Для ряда исследованных объектов из экспериментальных кривых парного взаимодействия атомов $D(r)$ был произведен расчет характеристик ближнего порядка методом Уоррена-Финбака.

Характеристики ближнего порядка для лигнинов и радиального среза древесины сосны, кривые распределения интенсивности которого были сняты в геометрии на просвет и нормированы на формульную единицу для гидролизного лигнина, сравнивались с аналогичными данными, рассчитанными для теоретических моделей соединения фенилпропановых единиц, входящих в состав молекулы лигнина и показанных на рис. 4.12. В данном случае рентгенограмма радиального среза была отнормирована на формульную единицу лигнина. Теоретические расчеты межатомных расстояний и координационных чисел для моделей, показанных на рис. 4.12, были проведены в предположении, что среднее значение длины связи C-O составляет 1,35, а среднее значение длины связи C-C – 1,54 Å. В первом приближении мономерные единицы считались плоскими. Результаты расчета представлены в табл. 4.9.

Следует отметить, что здесь и ниже дробные значения координационных чисел обусловлены тем, что не все атомы данного сорта, помещенные в центр координационной сферы, имеют одинаковое ближайшее окружение. Так, например, атом углерода, связанный с группой OH (рис. 4.12, 2), имеет в своем ближайшем окружении 1 атом кислорода и 2 атома углерода, а атом углерода, связанный с группой CОН окружен 3 атомами углерода, кислорода в числе его ближайших соседей нет. В результате среднее число атомов углерода на первой координационной

сфере около углерода (только с учетом рассматриваемых двух атомов) будет 2,5, атомов кислорода – 0,5. Усреднение проводится по всем атомам рассматриваемой модели.

Из сравнения координационных чисел и радиусов координационных сфер гидролизного лигнина ели и теоретических моделей различным образом связанных друг с другом мономерных единиц лигнина 1–3 (рис. 4.12, табл. 4.9) видно, что в данном образце лигнина в основном присутствуют димерные структуры типа диарилпропандиола, представленные на рис. 4.12, 1. Более низкое значение радиуса координационной сферы C–O₁, полученное из экспериментальных кривых D(r), объясняется тем, что при теоретическом расчете не учитывались вклады пар атомов C–H и O–H.

Таблица 4.9. Результаты расчета характеристик ближнего порядка из кривых D(r) для гидролизного лигнина, диоксанлигнина и радиального среза древесины сосны в сопоставлении с соответствующими данными, рассчитанными для моделей связей между мономерными единицами лигнина 1, 2, 3 (рис. 4.12)

	Эксперимент									Теоретические модели					
	Гидролизный лигнин			Диоксанлигнин			Радиальный срез древесины сосны			1		2		3	
Тип связи	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	σ _{ij} , Å	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	σ _{ij} , Å	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	σ _{ij} , Å	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.
C–O ₁	1,26	0,52	0,17	1,25	0,502	0,0	1,20	1,40	0,26	1,35	0,35	1,35	0,35	1,35	0,50
C–C ₁	1,49	1,63	0,37	1,55	1,778	0,19	1,53	1,81	0,27	1,54	1,88	1,54	1,76	1,54	2,07
C–C ₂	2,29	0,58	0,10	2,10	2,471	0,0	2,16	4,82	0,0	2,25	0,48	2,0	0,12	2,34	0,25
C–O ₂	2,48	0,58	0,09	2,52	1,389	0,12	2,40	2,62	0,23	2,5	0,47	2,50	0,47	2,5	0,6
C–C ₃	2,66	3,18	0,30	2,65	2,600	0,34	2,78	1,87	0,1	2,67	2,3	2,67	1,89	2,67	1,9
C–C ₄	2,97	3,33	0,54	2,96	4,510	0,08	2,93	13,98	0,1	2,98	2,78	2,80	2,14	2,8	1,46
Δr _{ij} = ±0,05Å, ΔN _{ij} = ±0,1 ат., Δσ _{ij} = ±0,05Å															

Для образца диоксанлигнина трудно отдать предпочтение какому-либо типу связей мономерных единиц, поскольку наблюдается лишь частичное совпадение характеристик ближнего порядка с таковыми для теоретических моделей: уже координационные числа C–C₂ и C–O₂ существенно завышены. Причиной последнего также является более плотная упаковка (возможно, в виде клубков мономерных единиц, как указывалось выше).

Значения координационных чисел, рассчитанные для радиального среза древесины сосны в предположении, что состав ее отвечает лигнину, не совпадают с данными для моделей строения мономерных единиц лигнина: совпадает с расчетами только координационное число C–C₁ (табл. 4.9). Поэтому в дальнейшем кривые распределения интенсивности для

радиального среза были отнормированы на состав целлюлозы: $C_6O_5H_{10}$. Аналогичная нормировка кривых распределения интенсивности была выполнена для ранней древесины сосны, водорослевой клетчатки и небеленой сульфатной целлюлозы.

Теоретические расчеты координационных чисел и радиусов координационных сфер проводились для моделей целлюлоз $\alpha 1$ и $\beta 1$ с параллельной up и down и антипараллельной упаковками цепочек. Результаты расчетов приведены в табл. 4.10–4.12 в сравнении с данными, рассчитанными из экспериментальных кривых распределения $D(r)$ для радиального среза и ранней древесины сосны, водорослевой клетчатки и небеленой сульфатной целлюлозы. Жирным шрифтом выделены эффективные значения, рассчитанные по данным, приведенным выше соответствующих значений.

Таблица 4.10. Результаты расчета радиусов координационных сфер для моделей целлюлоз $\alpha 1$ и $\beta 1$ в сравнении с аналогичными данными, полученными на основе экспериментальных кривых $D(r)$ для радиального среза древесины сосны (Рад. С.), ранней древесины сосны (РДС), водорослевой клетчатки (вод.), небеленой сульфатной целлюлозы (НСЦ). $\Delta r_{ij} = 0,01 \text{ \AA}$

Пары	$\alpha 1$	$\beta 1, \text{анг.}$	$\beta 1, \text{up}$	$\beta 1, \text{down}$	Рад.С	РДС	вод.	НСЦ
	$r_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$
C–O₁	1,43	1,42	1,39	1,39	1,20	1,25	1,39	1,39
C–C₁	1,53	1,52	1,50	1,50	1,54	1,53	1,46	1,52
O–O₁	2,27	2,26	2,26	2,26	2,18		2,15	
C–O ₂	2,39	2,39	2,40	2,40				
C–C ₂	2,38	2,38	2,36	2,36				
C–O₂	2,39	2,39	2,39	2,39	2,38	2,36	2,45	2,38
C–C	2,51	2,47	2,50	2,50				
C–O			2,51	2,51				
C–C		2,56						
C–C₂	2,51	2,50	2,50	2,50	2,54	2,48	2,61	2,48
C–O			2,65	2,65				
C–C			2,74	2,74				
O–O	2,76	2,73		2,78				
C–C	2,87	2,87	2,88	2,88				
C–O		2,84	2,90	2,90				
O–O	2,89	2,86	2,87	2,90				
O–O	2,94	2,96						
C–O	3,02	3,00	3,13	3,14				
O–O	3,08							
O–O₂	2,93	2,90	2,98	3,00	2,90	2,92		2,86

Из табл. 4.10 следует, что средние значения кратчайшего расстояния C–O₁, рассчитанные из эксперимента для радиального среза и ранней древесины сосны, занижены относительно значений, полученных для моделей. Кратчайшие расстояния C–O₁ – это расстояния C–O в кольцах, связи атомов углерода кольца с внешними кислородами цепочки и связи углеродов

целлюбозных остатков с соединяющим их кислородом (рис. 4.13). Разброс этих расстояний относительно среднего значения (размытие σ_{C-O_1}) значительно превышает аналогичные данные для моделей (табл. 4.11). Среднее значение координационного числа N_{C-O_1} (число атомов кислорода, находящихся на кратчайшем расстоянии от атома углерода), рассчитанное из эксперимента для радиального среза, выше соответствующих значений для моделей. Для ранней древесины сосны оно близко к данным для целлюлозы с параллельным расположением цепочек (табл. 4.12).

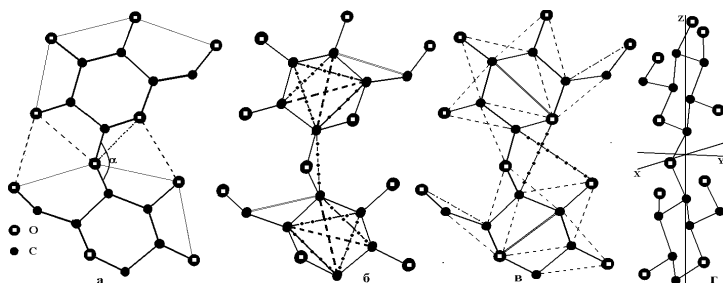


Рис. 4.13. Целлюлозная цепочка $\beta 1$ ур: а, б, в – проекция на XZ, г – вид при указанной на рисунке ориентации осей. Межатомные расстояния: – кратчайшие C–O₁, C–C₁; а) O–O: --- 2,26Å, --- 2,76÷2,78Å; — 2,89÷3,08Å; б) C–C: — 2,39Å, ••• 2,51Å, --- 2,87Å, — 2,74Å; в) C–O: --- 2,37÷2,43Å, --- 2,51Å, — 2,9Å, ••• 3,14Å

Экспериментальные значения расстояния C–O₁ для водорослевой клетчатки и небеленой сульфатной целлюлозы соответствуют результатам расчета для моделей (табл. 4.10), однако экспериментально полученное значение координационного числа для водорослевой клетчатки резко занижено по сравнению с таковым для моделей (табл. 4.12). Координационное число N_{C-O_1} для небеленой сульфатной целлюлозы совпадает N_{C-O_1} для радиального среза (табл. 4.12).

Значения кратчайших межатомных расстояний C–C₁ для образцов древесины и целлюлозы практически совпадают с таковыми для моделей. Для водорослевой клетчатки длина связи C–C₁ на 0,1Å меньше. Координационное число N_{C-C_1} для водорослевой клетчатки (табл. 4.12) завышено по сравнению с целлюлозами. В совокупности с уменьшением N_{C-O_1} это увеличение можно объяснить тем, что в водорослевой клетчатке длины некоторых связей C–O₁ увеличиваются, приближаясь по своим значениям к длинам связей C–C₁. Занижение величины N_{C-C_1} для ранней древесины сосны на данном этапе исследований объяснить затруднительно.

Таблица 4.11. Результаты расчета дисперсий радиусов координационных сфер для моделей целлюлоз $\alpha 1$ и $\beta 1$ в сравнении с аналогичными данными, полученными на основе экспериментальных кривых $D(r)$ для радиального среза древесины сосны (Рад. С.), ранней древесины сосны (РДС), водорослевой клетчатки (вод.), небеленой сульфатной целлюлозы (НСЦ). $\Delta\sigma_{\text{ф}} = 0,05\text{\AA}$

Пары	$\alpha 1$	$\beta 1, \text{ант.}$	$\beta 1, \text{up}$	$\beta 1, \text{down}$	Рад.С	РДС	вод.	НСЦ
	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$
C–O₁	,01	,004	0,04	0,04	0,23	0,26	0,0	0,33
C–C₁	,01	,02	0,02	0,02	0,32	0,18	0,05	0,05
O–O₁	,04	,000	0,00	0,00	0,26		0,05	
C–O ₂	,01	0,01	0,025	0,01				
C–C ₂	,01	0,02	0,01	0,01				
C–O₂	,01	0,02	0,02	0,01	0,19	0,11	0,05	0,1
C–C	,02	0,07	0,01	0,01				
C–O			0,00	0,00				
C–C		0,00						
C–C₂	,02	0,07	0,01	0,01	0,30	0,0	0,06	0,15
C–O			0,00	0,00				
C–C			0,00	0,00				
O–O	,02	0,00		0,03				
C–C	,006	0,00	0,00	0,00				
C–O	,03		0,02	0,02				
O–O	,02	,03	0,03	0,02				
O–O	,02	,00						
C–O	,04	0,01	0,01	0,01				
O–O	,00							
O–O₂	0,14	0,1	0,15	0,12	0,14	0,37		0,0

Кратчайшие кислород-кислородные (O–O) расстояния показаны на рис. 4.13, а пунктиром. Поскольку число пар O–O мало по сравнению с общим числом атомов кислорода в цепочке, то среднее значение координационного числа оказывается меньше единицы. В пределах погрешности это значение согласуется с соответствующим значением, рассчитанным для водорослевой клетчатки. Для радиального среза древесины величина N_{O-O1} завышена на порядок. Это завышение можно объяснить присутствием в древесине металлических примесей: сумма радиусов металла и кислорода близка к значению расстояния O–O₁. По этой же причине значение электронной плотности для небеленой сульфатной целлюлозы и древесины выше (0,63 $\text{\AA}$) теоретически рассчитанного для моделей целлюлоз (0,5–0,52 $\text{\AA}$)

Длины связей C–C₂ и C–O₂ практически одинаковы (табл. 4.10), поэтому координационное число, рассчитанное из эксперимента, является суммарным. Для кристаллов оно рассчитывалось, исходя из равенства площадей под соответствующими парными функциями [34]. Расстояния C–C, соответствующие этим парам в кристаллах, показаны на рис. 4.13, б, а C–O – пунктиром на рис. 4.13, в. Координационные числа N_{C-C2} для ран-

ней древесины и небеленой сульфатной целлюлозы совпадают в пределах погрешности с данными для целлюлозы α_1 . Для водорослевой клетчатки рассчитанное из эксперимента расстояние r_{C-C_2} и координационное число N_{C-C_2} завышены по сравнению с рассматриваемыми моделями целлюлозы. Расчеты показали, что в водорослевой клетчатке длины связей C–C и C–O, равные 2,5Å, и длины связей C–C, C–O и O–O, лежащие для целлюлоз в интервале от 2,65 до 2,78Å (табл. 4.10), сближаются по величине, так что в расчете из эксперимента возникает только одно значение радиуса: 2,61Å. Это можно объяснить несколько иной пространственной конформацией целлюлозной цепочки (рис. 4.13, г) в водорослевой клетчатке по сравнению с рассматриваемыми моделями строения целлюлозы.

Таблица 4.12. Результаты расчета координационных чисел для моделей целлюлоз α_1 и β_1 в сравнении с аналогичными данными, полученными из экспериментальных кривых $D(r)$ для радиального среза древесины сосны (Рад. С.), ранней древесины сосны (РДС), водорослевой клетчатки (вод.), небеленой сульфатной целлюлозы (НСЦ)

Пары	α_1	$\beta_1, \text{ант}$	β_1, up	β_1, down	Рад. С.		РДС		Вод.		НСЦ	
	$N_{ij, \text{ат}}$	$N_{ij, \text{ат}}$	$N_{ij, \text{ат}}$	$N_{ij, \text{ат}}$	$N_{ij, \text{ат}}$	$\Delta N_{ij, \text{ат}}$	$N_{ij, \text{ат}}$	$\Delta N_{ij, \text{ат}}$	$N_{ij, \text{ат}}$	$\Delta N_{ij, \text{ат}}$	$N_{ij, \text{ат}}$	$\Delta N_{ij, \text{ат}}$
C–O ₁	1,17	1,4	1,17	1,17	1,49	$\pm 0,05$	1,03	$\pm 0,01$	0,40	$\pm 0,10$	1,48	$\pm 0,10$
C–C ₁	1,7	1,67	1,67	1,67	1,71	$\pm 0,05$	1,11	$\pm 0,03$	1,90	$\pm 0,20$	1,62	$\pm 0,20$
O–O ₁	0,4	0,4	0,4	0,4	4,60	$\pm 0,01$			0,63	$\pm 0,04$		
C–O ₂	1,83	1,83	1,67	1,50								
C–C ₂	0,67	0,33	0,67	0,67								
C–O ₂	2,35	2,08	2,19	2,02	1,50	$\pm 0,20$	1,88	$\pm 0,20$	1,80	$\pm 0,10$	1,40	$\pm 0,10$
C–C	1,33	1,33	1,33	1,33								
C–O			0,17	0,17								
C–C		0,33										
C–C ₂	1,33	1,66	1,55	1,55	0,60	$\pm 0,10$	1,29	$\pm 0,03$	2,98	$\pm 0,05$	1,20	$\pm 0,10$
C–O			0,17	0,17								
C–C			0,33	0,33								
O–O	1,4	0,4		0,80								
C–C	0,67	0,67	0,33	0,33								
C–O		0,17	0,42	0,42								
O–O	1,77	1,60	3,00	2,20								
O–O	0,40	0,40										
C–O	0,83	0,67	0,50	0,50								
O–O	0,20											
O–O ₂	3,43	3,01	3,78	2,98	8,90	$\pm 0,30$	3,72	$\pm 0,15$			3,20	$\pm 0,20$

Последняя, принятая в расчет координационная сфера, является наиболее сложной по числу и сорту вносящих в нее вклад пар атомов (табл. 4.10–4.12). Тем не менее, экспериментальные и рассчитанные для моделей значения ее радиусов совпадают. Суммарное координационное число

для ранней древесины сосны ближе к таковому для целлюлозы $\beta 1$ с параллельной ориентацией молекул (табл. 4.12), а для небеленой сульфатной целлюлозы совпадает со средним значением для моделей α_1 и $\beta 1$ с антипараллельной и параллельной down ориентациями молекул.

Резкое завышение координационного числа на этой сфере для радиального среза древесины также может быть объяснено наличием в древесине атомов металлов.

В ранней древесине сосны влияние наличия в древесине атомов металлов на кривые распределения парных функций $D(r)$ не проявляется. Поскольку при рассеянии рентгеновских лучей образцами радиального среза в облучаемый объем попадают кольца ранней и поздней древесины и области границы между ними, то, вероятнее всего, атомы металла размещаются на границе между кольцами ранней и поздней древесины.

Предположение о присутствии атомов металла, характеризующихся значительно большей по сравнению с атомами углерода и кислорода рассеивающей способностью, требует специальной проверки, и поэтому значения координационных чисел для радиального среза древесины сосны будут уточнены с учетом типа и количества металла.

Таким образом, исследования аморфных компонентов целлюлозы и древесины показали, что все они различаются по характеру ближнего упорядочения. Так, установлено, что в образце гидролизного лигнина в основном присутствуют димерные структуры типа диарилпропандиола. Исследования диоксанлигнина показали, что на данном этапе исследований трудно отдать предпочтение какому-либо типу связей мономерных единиц, но из анализа результатов следует, что они упакованы более плотно, чем в гидролизном лигнине. Причинами различия в количественных характеристиках ближнего порядка для целлюлоз различного происхождения и древесины можно считать, с одной стороны, вариантность целлюлозных цепочек, что приводит к изменениям углов связи между звеньями и, как следствие, к изменению межатомных расстояний, с другой – разрыв связей между звеньями, неизбежно сопровождающий аморфизацию. И, наконец, сложный состав древесины (табл. 4.1) и возможность наличия в ней примесей металлов также приведут к изменению количественных характеристик ближнего упорядочения.

Полученные количественные характеристики ближнего порядка для всех исследованных объектов послужат основой для определения типа областей ближнего упорядочения и построения пространственных моделей атомной структуры в них. Одной из первых попыток решения этого вопроса было рассмотрение возможности интерпретации картин рассеяния на основе модели хаотически разориентированных малых искаженных и неискаженных кластеров.

4.3.4. Применение модели хаотически разориентированных кристаллитов и кластеров к анализу структуры объектов, содержащих целлюлозу

Пространственные модели взаимного расположения атомов в области ближнего упорядочения были сформированы путем построения неискаженных и искаженных кластеров целлюлозы.

В рамках модели хаотически разориентированных друг по отношению к другу и по отношению к первичному пучку областей когерентного рассеяния, полученных путем трансляций элементарной ячейки, был произведен расчет кривых распределения интенсивности рассеяния для целлюлоз с кристаллической структурой, соответствующей модификациям $\alpha 1$, $\beta 1$ -целлюлозам с параллельной up, down и антипараллельной ориентациями цепочек, а также целлобиозы ($C_{12}O_{11}H_{19}$) и целлюлозы II, которая получается из целлюлозы I путем обработки гидроксидом натрия определенных концентраций или из производных целлюлозы I при ее регенерации. Анализируются картины рассеяния, создаваемые кластерами различных размеров.

Кривые распределения интенсивности рассеяния, рассчитанные для моделей, сравнивались с экспериментальными кривыми интенсивности рассеяния, полученными для радиального среза древесины сосны и водорослевой клетчатки.

На рис. 4.14 представлены наиболее близкие эксперименту для радиального среза древесины сосны на просвет результаты расчета кривых распределения интенсивности рассеяния для модели β -целлюлозы с параллельным up расположением цепочек. Размер модели в трансляциях элементарной ячейки по осям координат $5a$, $1b$, $1c$.

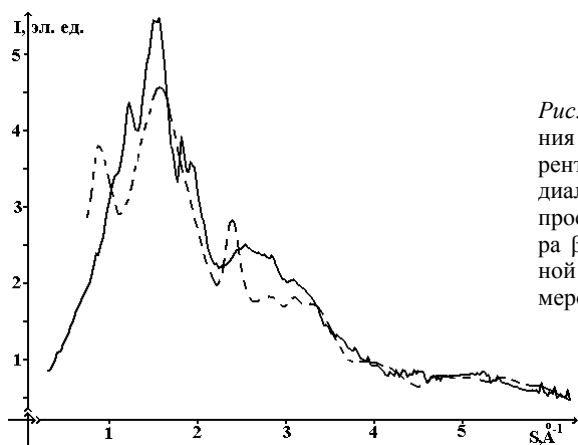


Рис. 4.14. Кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для радиального среза сосны на просвет и модельного кластера β -целлюлозы с параллельной ориентацией цепочек размером $5a$, b , c -----

Наличие достаточно узкого максимума в области отражений (113) и (004) ($S \sim 2,35\text{\AA}$) свидетельствует о том, что степень упорядочения модельного кластера выше, чем у реального объекта. Поэтому для нарушения пространственной когерентности в расположении атомов, характерной для кластера, сформированного путем трансляций элементарной ячейки, с целью уменьшения интенсивности интерференционных максимумов, возникающих при дифракции на кристаллической решетке, модельные кластеры строились из групп элементарных ячеек, случайно развернутых друг относительно друга вокруг оси, перпендикулярной цепочкам молекул целлюлозы (раздел 2). Теоретические расчеты картин рассеяния были проведены для нескольких десятков вариантов модельных кластеров.

На рис. 4.15 показаны наиболее близкие к эксперименту (сплошная кривая) результаты расчета для 2-х моделей, представляющих собой механические смеси двух типов областей когерентного рассеяния.

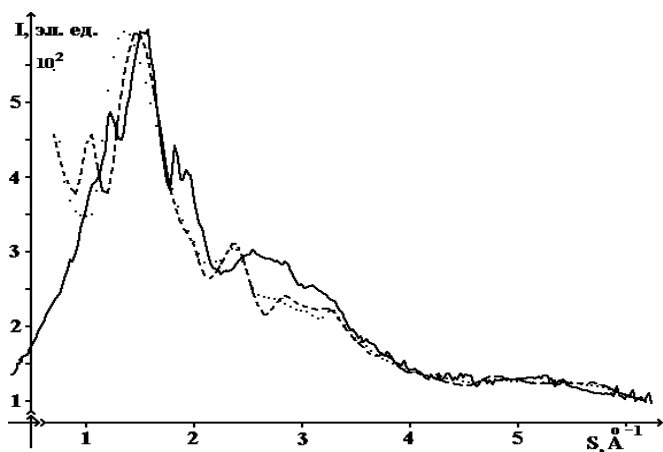


Рис. 4.15. Кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей: — для радиального среза сосны на просвет; — рассчитанные для модельного объекта, 40% объема которого занято кластерами размером $5a \times 2b \times 2c$ со структурой модификации $\alpha 1$, а 60% объема заполнено кластерами, состоящими из пяти элементарных ячеек целлюлозы $\beta 1$ с параллельной ориентацией цепочек, развернутых на случайные углы с гауссовым распределением и дисперсией 20° ; ---- — рассчитанные для модели, 33% объема которой занято кластерами размером $a \times 10b \times c$ со структурой $\alpha 1$ целлюлозы, а 67% объема заполнено кластерами, состоящими из пяти элементарных ячеек целлюлозы $\beta 1$ с параллельной ориентацией цепочек, развернутых на случайные углы с гауссовым распределением и дисперсией 20°

Видно, что согласие модельных кривых с экспериментальным распределением интенсивности рассеяния улучшается, но различие достаточно велико и выходит за пределы ошибки эксперимента.

При сравнении результатов расчета картины рассеяния в рамках модели хаотически разориентированных неискаженных кластеров (т. е. кластеров, сформированных трансляцией элементарной ячейки) с данными дифракционного эксперимента для водорослевой клетчатки наилучший результат был получен для кластеров, построенных на основе β -целлюлозы с параллельной ир и антипараллельной ориентациями цепочек в элементарной ячейке. В рамках модели механической смеси областей когерентного рассеяния разного типа, картины рассеяния модельными кластерами складывались в разных процентных соотношениях, и суммарная кривая рассеяния сопоставлялась с экспериментально измеренной для водорослевой клетчатки. На рис. 4.16 показаны модельные кластеры, полученные трансляцией элементарной ячейки β -целлюлозы с параллельной ир ориентацией цепочек с числом ячеек 5, 1, 2, и 2, 5, 1 (по осям а, б, с соответственно). На рис. 4.17 представлена теоретически рассчитанная картина рассеяния в предположении, что 90% объема занято кластерами с размерами $5a*1b*2c$, а 10% – кластерами с размерами $2a*5b*1c$.

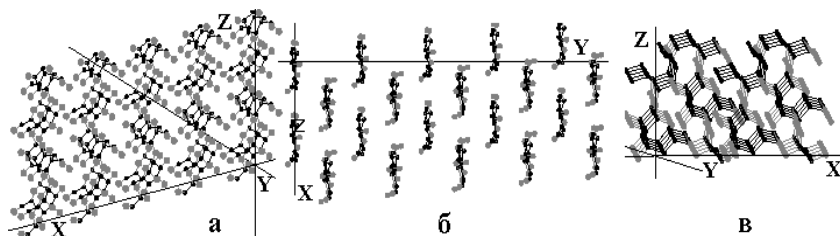


Рис. 4.16. Модельные кластеры β -целлюлозы с параллельной ир ориентацией цепочек:

а – размером $5a*1b*2c$; б – размером $2a*5b*1c$, проекция цепочек на плоскость XY; в – размером $2a*5b*1c$, изображение в пространстве

Видно, что на теоретической кривой присутствует интенсивное отражение в области линии с индексами (113), которое дает модельный кластер размером $5a, 1b, 2c$. Уменьшения интенсивности данного отражения можно добиться, искажая модельный кластер (малый кристаллик с идеальным расположением атомов). С целью нарушения условий интерференции данный кристаллит был представлен в виде пакета из пяти фрагментов размером $1a, 1b, 2c$, которые были развернуты на случайные углы с гауссовым распределением с нулевым средним и дисперси-

ей угла разворота цепочек вокруг оси X – 5 и 10°. Данные кластеры показаны на рис. 4.18.

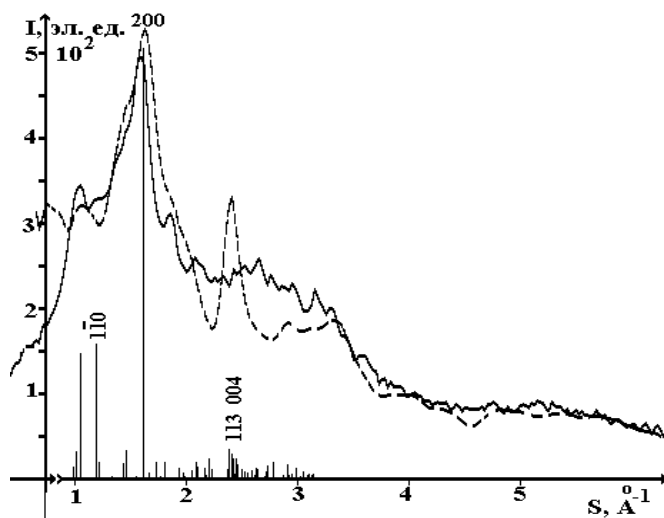


Рис. 4.17. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей:

сплошная линия – клетчаткой водоросли; пунктир – кривая для модели, представляющей собой сумму в процентном соотношении 90:10 моделей β -целлюлозы с параллельной упаковкой молекул с числом трансляций 5, 1, 2 и 2, 5, 1 соответственно

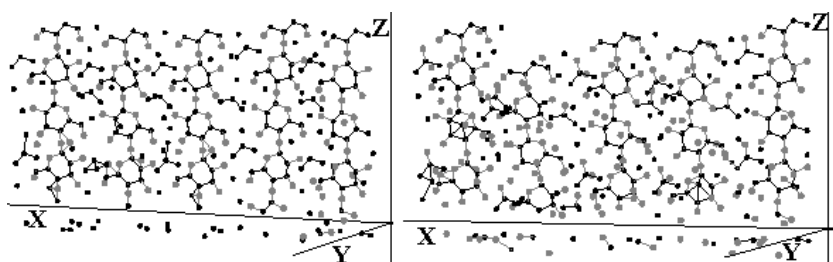


Рис. 4.18. Ориентация цепочек в искаженном кластере β -целлюлозы 5, 1, 2:

а – дисперсия разворота цепочек вокруг оси X равна 5°; б – дисперсия разворота цепочек вокруг оси X равна 10°.

Картина рассеяния, рассчитанная в рамках модели механической смеси, в которой 90% объема занято кластерами, искаженными случайным

разворотом фрагментов (рис. 4.18), а 10% – неискаженными кластерами с размерами 2а, 5b, 1с, показаны на рис. 4.19.

Из рис. 4.19 следует, что при увеличении дисперсии разворота цепочек интенсивность отражения (113) уменьшается, однако проявляется еще один пик, в который вносят вклад отражения (002) и (111), и исчезает отражение (1 $\bar{1}$ 0). Интенсивность отражения (200) увеличивается.

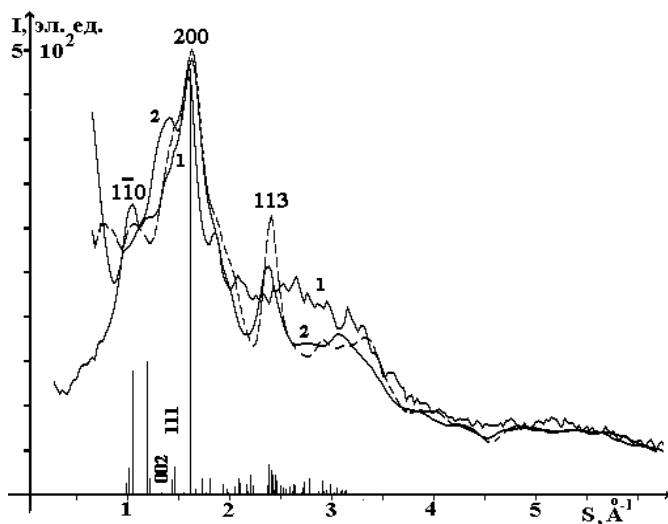


Рис. 4.19. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей:

1 – водорослевой клетчаткой; 2 – кривая для модели, представляющей собой сумму в процентном соотношении 90:10 моделей β -целлюлозы с параллельной ир упаковкой молекул с числом трансляций 5,1,2 и 2,5,1 соответственно; пунктир – кривая для модели, представляющей собой аналогичную сумму, но для случая, когда кластер размерами 5,1,2 искажен и дисперсия равна 10°

Для проверки роли угла разворота фрагментов был сформирован искаженный кластер со случайными углами разворота фрагментов, заданными в соответствии с гауссовым распределением со средним углом разворота, равным 5° и 10° и дисперсией 5° . Расчет теоретической кривой распределения интенсивности рассеяния такими кластерами показал, что картина рассеяния практически не изменяется.

Таким образом, максимум (113) является слишком интенсивным, так что его не удастся уменьшить в рамках использованного способа искажения кластера (разворот цепочек идеальных элементарных ячеек вокруг

оси **a** на случайные углы) без изменения распределения интенсивности других максимумов.

Сравнение распределения интенсивности рассеяния водорослевой клетчаткой проводилось также с моделями, сформированными на основе β -целлюлозы с антипараллельной ориентацией цепочек (рис. 4.20).

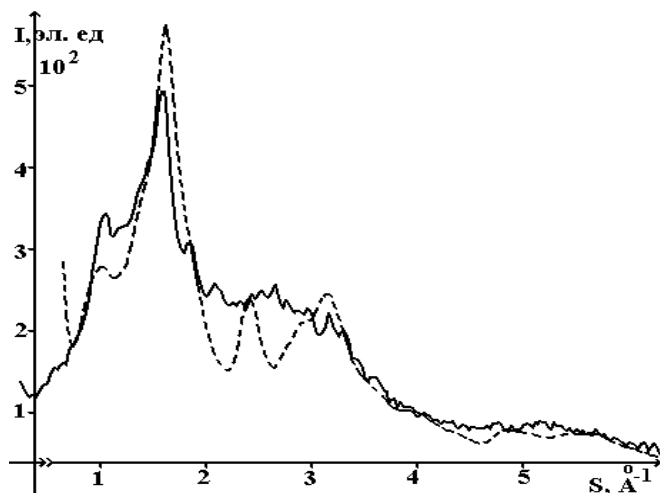


Рис. 4.20. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей:

сплошная линия – водорослевой клетчаткой; пунктир – теоретическая кривая, рассчитанная в рамках модели механической смеси в процентном соотношении 90 : 10 β -целлюлозы с антипараллельной укладкой молекул с размерами неискаженных кластеров 1a, 5b, 1c и 5a, 2b, 2c соответственно

Видно, что качественно ход экспериментальной и теоретической кривых подобен за исключением области от 2 до 3Å^{-1} значения модуля дифракционного вектора, т. е. области, содержащей много слабых отражений на рентгенограмме поликристаллической β -целлюлозы (рис. 4.20). С целью выяснения причины такого расхождения в ходе кривых были проведены дополнительные серии расчетов с разными вариантами формирования модельных кластеров.

Для примера на рис. 4.21 кривая распределения интенсивности рассеяния водорослевой клетчатки сравнивается с результатом расчетов в рамках модели механической смеси кристаллитов с размерами 5a,2b,2c элементарных ячеек β -целлюлозы с антипараллельной упаковкой и кристаллитов с

размерами 5a,1b,2c элементарных ячеек β -целлюлозы с параллельной *up* укладкой цепочек (соотношение объемов 20 : 80). Там же приведена теоретическая кривая, рассчитанная для смеси кристаллитов с размерами 1a,5b,1c элементарных ячеек β -целлюлозы с антипараллельной упаковкой и кристаллитов с размерами 2a,5b,1c элементарных ячеек β -целлюлозы с параллельной *up* укладкой цепочек (соотношение объемов 80 : 20).

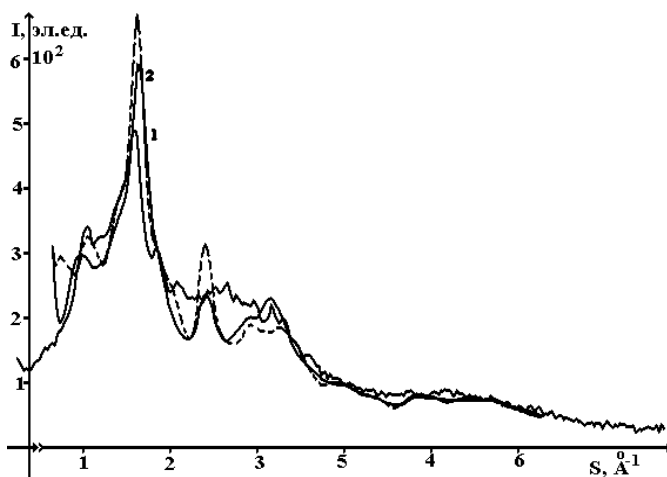


Рис. 4.21. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей:

1 – водорослевой клетчаткой, 2 – кривая для модели, представляющей собой смесь в процентном соотношении 80 : 20 кластера β -целлюлозы с антипараллельной ориентацией цепочек размером 1a,5b,1c и кластера β -целлюлозы с параллельной *up* ориентацией цепочек 2a,5b,1c соответственно; пунктир – кривая для модели, представляющей собой смесь в процентном соотношении 20 : 80 кластера β -целлюлозы с антипараллельной ориентацией цепочек размером 5a,2b,2c и кластера β -целлюлозы с параллельной *up* ориентацией цепочек размером 5a,1b,2c соответственно

Таким образом, можно заключить, что из-за присутствия на теоретических кривых интенсивного отражения (113) ни одной из рассмотренных выше моделей на основе β -целлюлозы нельзя отдать предпочтение (рис. 4.14, 4.17, 4.19–4.21). Необходимо более сильное искажение областей когерентного рассеяния, которое привело бы не только к смещению цепочек молекул друг относительно друга, но и к изгибу этих цепочек. Информационной основой для моделирования характера изгиба цепочек молекул целлюлозы в аморфной составляющей являются данные о харак-

теристиках ближнего порядка (табл. 4.10–4.12). С их помощью можно найти ось, вокруг которой необходимо развернуть слои и оценить углы разворота.

Выводы

1. Анализ структурного состояния кристаллической составляющей целлюлозы показал, что длина упорядоченно расположенных вдоль оси Z целлюлозных цепочек для хлопковой целлюлозы, микроцеллюлозы, небеленой сульфатной целлюлозы и ранней древесины сосны равна ~ 5 целлобиозным фрагментам, а для радиального среза сосны – ~ 13 целлобиозным фрагментам. Размеры областей когерентного рассеяния в направлении нормали к оси Z максимальны для хлопковой целлюлозы и микроцеллюлозы и составляют ~ 7 элементарных ячеек, т. е. 14–15 зигзагообразно упакованных цепочек. Применение метода полнопрофильного анализа позволило определить значения периодов элементарной ячейки и установить, что хлопковая и микро- целлюлозы, а также целлюлозная составляющая ранней и поздней древесины сосны характеризуются моноклинной элементарной ячейкой, на которую приходится две цепочки. Для небеленой и беленой сульфатной целлюлоз характерна низкосимметричная триклинная $\alpha 1$ элементарная ячейка (на одну ячейку приходится одна молекула).

2. Полностью аморфный гидролизный лигнин, т. е. без остатков целлюлозы, получается только после экстракции бензиловым спиртом с последующим гидролизом углеводного состава (лигнин 4). Атомно-молекулярная структура аморфного гидролизного лигнина строится на основе димерных структурных единиц диарилпропандиола. Для образца диоксанлигнина трудно отдать предпочтение какому-либо типу связей мономерных единиц. По-видимому, в нем мономерные единицы упакованы более плотно, т. е. молекула лигнина менее пространственно разветвлена.

3. Анализ аморфной составляющей древесины и целлюлоз показал, что различие в количественных характеристиках ближнего порядка для целлюлоз различного происхождения и древесины обусловлено целым рядом причин: вариантность целлюлозных цепочек приводит к возможности изменения углов связи между звеньями; разрыв связей между звеньями, неизбежно сопровождающий аморфизацию; сложный состав древесины (табл. 4.1) и возможность наличия в ней примесей металлов.

В заключение необходимо отметить, что в настоящее время во всех промышленно развитых странах большое значение придается ускорен-

ному выращиванию древесины. Согласно нашим предварительным данным целлюлоза сосны быстрого роста характеризуется тенденцией «ухудшения строения», поскольку обладает меньшей степенью кристалличности. Полагаем, что эта проблема носит фундаментальный (структура целлюлозы) и прикладной (применение такой древесины) характер, что имеет важное значение. Исследования в этом направлении (связь скорости роста со структурой целлюлозы и свойствами получаемой древесины и продуктов ее переработки) представляются актуальными и носят комплексный характер. Перспективность таких исследований очевидна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *O'Sullivan A. C.* Cellulose: the structure slowly unravels // *Cellulose*. 1997. Vol. 4. P. 173–207.
2. *Алешина Л. А., Глазкова С. В. и др.* Современные представления о строении целлюлоз // *Химия растительного сырья*. 2001. № 1. С. 5–36
3. *French A. D., Howley P. S.* Comparisons of structures proposed for cellulose. *Cellulose*. 1989. P. 159–167
4. *Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А. и др.* Строение целлюлозы. Атомно-молекулярная структура целлюлоз // *И. С. Гелес. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки*. Петрозаводск, 2001. С. 143–188.
5. *Иванов М. А., Шашилов А. А., Королев М. И.* Анализ рассеяния рентгеновских лучей целлюлозой при $2\theta = 32^\circ$ для Cu -излучения // *Химия древесины*. 1980. № 5. С. 5–11.
6. *Иоелович М. Я., Тупурейне А. Д., Веверис Г. П.* Изучение кристаллической структуры целлюлозы в растительных материалах // *Химия древесины*. 1989. № 5. С. 3–6.
7. *Мелех М. В., Петрова В. В., Гелес И. С.* Исследование целлюлозы коры ели методами рентгеноструктурного анализа // *Химия древесины*. 1987. № 6. С. 52–58.
8. *Мелех М. В., Петрова В. В.* Структура целлюлозы ранней и поздней древесины сосны и ели по данным рентгеновской дифракции на больших и крайне малых углах // *Изв. вузов. Лесной журнал*. 1994. № 5–6. С. 97–101.
9. *Петрова В. В., Мелех М. В.* Исследование структурного состояния целлюлозы ранней и поздней древесины сосны и ели методами рентгенографии // *Изв. вузов. Лесной журнал*. 1993. № 2–3. С. 116–122.
10. *Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А. и др.* Использование метода полнопрофильного анализа для исследования структуры целлюлоз // *Тез. докл. XIV междунар. совещ. по рентгенографии минералов*. СПб., 21–24 июня 1999. С. 278
11. *Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А. и др.* Анализ атомной структуры аморфной составляющей целлюлоз // *Тез. докл. XIV междунар. совещ. по рентгенографии минералов*. СПб., 21–24 июня 1999. С. 277.

12. Мелех М. В., Петрова В. В., Гелес И. С. Влияние добавок аморфной компоненты на строение хлопковой целлюлозы // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990.

13. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д. и др. Анализ структурного состояния целлюлозы на основе представлений об ее аморфном строении // Электронный журнал «Исследовано в России». 2003. № 29. С. 299–308.

14. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Филатов А. С. и др. Исследование структуры целлюлоз методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов // Электронный журнал «Исследовано в России». 2002. № 203. С. 2237–2243.

15. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Степень кристалличности целлюлозных материалов и определение размеров областей когерентного рассеяния // Тез. докл. II Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ». Казань, 24–27 июня 2002. С. 141–142.

16. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Филатов А. С., Фофанов А. Д. Определение атомных характеристик структуры целлюлоз методом полнопрофильного анализа // Тез. докл. II Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ». Казань, 24–27 июня 2002. С. 143–144.

17. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д. Проблемы и возможности анализа состояния аморфной составляющей целлюлозных материалов // Тез. докл. II Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ». Казань, 24–27 июня 2002. С. 145–146.

18. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д. и др. Рентгенографические исследования и компьютерное моделирование структуры нативных целлюлоз // Тез. докл. науч. конф. «Карелия и РФФИ». Петрозаводск, октябрь 2002. С. 92–93.

19. Aleshina L. A., Lugovskaya L. A., Fofanov A. D. et al. Analysis of the atomic structure of a cellulose amorphous component // Conf. on Non-Crystalline Inorganic Materials Synthesis Structure Modelling. 8–12 April 2003. Germany. Bonn. P. 130

20. Aleshina L. A., Lugovskaya L. A., Filatov A. S. et al. Studies of native cellulose structure using x-ray Rietveld analysis // XIX Conference on Applied Crystallography. Poland. Krakow. 1–4 September 2003. P. 56.

21. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д. и др. Исследование структуры нативных целлюлоз и полуфабрикатов на их основе методами рентгенографии. XV Междунар. совещ. по рентгенографии и кристаллохимии минералов. СПб., 15–19 сентября 2003. С. 144–145.

22. Репникова Е. А., Алешина Л. А., Глазкова С. В., Фофанов А. Д. Исследование структуры лигнинов // Химия растительного сырья. 2004. № 1. С. 5–9.

23. Алешина Л. А., Фофанов А. Д., Мелех Н. В. Анализ структурного состояния аморфной составляющей целлюлоз различного происхождения // Матер. междунар. науч.-техн. конф., посв. 75-летию АЛТИ-АГТУ «Соврем. наука и образцов. в решении проблем экономики европейского Севера». 2004. Т. 1. С. 188–190.

24. Алешина Л. А., Фофанов А. Д., Филатов А. С. Применение метода Ритвелда к уточнению структурных характеристик целлюлоз различного происхождения // Матер. междунар. науч.-техн. конф., посв. 75-летию АЛТИ-АГТУ

«Соврем. наука и образов. в решении проблем экономики европейского Севера». 2004. Т. 1. С. 190–192.

25. Алешина Л. А., Фофанов А. Д., Мелех Н. В. Возможности рентгенографических исследований структуры лигнинов и лигносульфонатов // Матер. междунар. науч.-техн. конф., посв. 75-летию АЛТИ-АГТУ «Соврем. наука и образов. в решении проблем экономики европейского Севера». 2004. Т. 1. С. 192–194.

26. Алешина Л. А., Авакова О. Г., Боголицын К. Г. и др. Рентгенографические исследования микроцеллюлозы и водорослевой клетчатки // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. II Всерос. конф., 21–22 апреля 2005. Барнаул, 2005. Книга I. С. 65–69.

27. Репникова Е. А., Алешина Л. А., Глазкова С. В., Фофанов А. Д. Рентгенографические исследования гидролизных лигнинов. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. II Всерос. конф., 21–22 апреля 2005. Барнаул, 2005. Книга I. С. 87–90.

28. Гелес И. С., Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. Получение и структурные особенности катионитов лигносульфоната. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. II Всерос. конф., 21–22 апреля 2005. Барнаул, 2005. Книга I. С. 96–99.

29. Гелес И. С. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки. Петрозаводск, 2001. 382 с.

30. Оболенская Л. В., Щеголев В. В., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.

31. Гелес И. С., Глушко Л. А., Жученко Л. Г. Изучение химического состава коры ели и сосны // Химия древесины. 1973. № 2. С. 107–116.

32. Гелес И. С., Коржова М. Л. Метод определения состава полисахаридов и лигнина в древесине и целлюлозе. Информ. листок № 125–79. Карельский ЦНТИ, 1979.

33. Гелес И. С. и др. Свойства лубяного волокнистого полуфабриката из отходов сухой и мокрой окорки древесины ели и влияние его на качественные показатели бумаг // Целлюлозные массы из древесины и коры: состав, свойства, применение. Петрозаводск, 1985. С. 49–74.

34. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. 88 с.

35. Товбис А. Б. Программа уточнения параметров структур по дифракционным данным порошкового эксперимента (метод Ритвельда) / Институт кристаллографии РАН. М., 1994.

36. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л., 1952. 588 с.

37. Binotto A. P., Murphey W. K., Cutter B. E. X-ray diffraction studies of cellulose from bark and wood // Wood and Fiber. 1971. Vol. 3. N 3. P. 179–184.

38. Parameswaran N. Zur Kristallinität der Cellulose in Rinde und im Holz einiger tropischen Baumarten // Holzforschung. 1973. Bd. 27. N 5. P. 151–153.

39. Петрова В. В. Рентгенография целлюлоз. Петрозаводск, 1994. 37 с.

40. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М., 1976. 503 с.

41. Роговин З. А. Высокомолекулярные соединения. 1960. Т. 2. 1588 с.

42. Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и полимеров. М., 1980. 160 с.
43. Ant-Wuorinen O., Visapaa A. Diffractometric method for the evolution of the cristallinity of cellulose // *Paperi ja Puu*. 1961. Vol. 43. N 3. P. 105–108.
44. Иоелович М. Л., Веверис Г. П. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы // *Химия древесины*. 1985. № 6. С. 30–34.
45. Ruland W. W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder skattering // *Acta cryst.* 1961. Vol. 14. P. 1480.
46. Murthy N. S., Minor H. General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers // *Polymer*. 1990. Vol. 31. June. P. 996–1002.
47. Иванов М. А., Шашилов А. А. Структурное состояние целлюлозы. // Тез. докл. 2-го науч. семинара «Субмикроскопическое строение древесины и его роль и процессах делигнификации». Рига, 1983. С. 117–121.
48. Claffey W., Blackwell J. Electron Diffraction of Valonia Cellulose. Quantitative Interpretation // *Biopolimers*. 1974. Vol. 15. P. 1093–1915.
49. Лигнины / под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг. М., 1975. 592 с.
50. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 398 с.
51. Кононов Г. Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М., 1999. 247 с.

ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ СУЛЬФИТНЫМ СПОСОБОМ

Под этим способом понимаются все варианты, независимо от pH раствора и температуры обработки, где в качестве активного начала выступает сернистая кислота и/или ее соли. В настоящее время этим способом охвачена зона pH от 1 до 11. Исторически вначале был предложен так называемый кислый бисульфитный вариант, или кислая сульфитная варка (1866 г.) [1], и до конца 30-х гг. XX в. все внимание было сосредоточено на получаемых целлюлозных материалах и их свойствах. Только затем стали изучать перешедшие в раствор вещества и искать пути из использования. Указанный вариант положил начало производству целлюлозных волокнистых материалов из древесины с достаточным уровнем белизны, которую относительно легко можно было повысить, и в свое время сыграл важную роль в распространении грамотности. Это был один из первых способов химического воздействия на древесину, когда часть ее переходит в раствор, а другая разделяется на отдельные волокна, из которых можно получить материал (бумагу), пригодный для письма и печати. В то время не было известно о химическом составе древесины и методах воздействия на нее, приводящих к подобным результатам. Нужно подчеркнуть, что до середины XIX в. отсутствовал дешевый, доступный материал для обучения и книгопечатания, что, несомненно, было реальным серьезным тормозом распространения грамотности. Поиски его велись давно, и уже в начале XVIII в. высказывались мнения о возможности в будущем получения бумаги из древесины [2]. Целью таких работ являлось получение волокнистого материала, подобного хлопковым волокнам. Только во второй половине XIX в. эти поиски увенчались успехом, когда было установлено, что одним из видов широкодоступного сырья служит древесина. Задача состояла в выделении из древесной ткани волокон, связанных между собой некоторым веществом или веществами, о природе которых практически нечего не было известно. Поэтому экспериментально найденный способ перевода в раствор ее части с получени-

ем волокнистой массы следует рассматривать как серьезный технический прорыв в технологиях того времени.

5.1.1. Кислая сульфитная варка. Основные характеристики

Предложенный для разделения древесины на жидкую и твердую составляющие реагент представляет собой водный раствор сернистого ангидрида – SO_2 – часть которого связана в виде кислой соли.

SO_2 (газ) $\leftrightarrow$ SO_2 (раствор) = $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^- +$ (соль) $\leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^- + \text{Me}^+ + \text{SO}_3^{2-}$, где в качестве металла выступают ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и NH_4^+ .

Вся эта система находится в динамическом равновесии, которое определяется парциальным давлением SO_2 (процентное содержание SO_2 в газе), общим давлением газа над жидкостью, температурой, видом и концентрацией иона металла.

В течение многих лет ионом металла, так называемым основанием, служил кальций, так как для получения раствора использовали известняк как дешевый природный материал. В результате взаимодействия между H_2SO_3 и CaCO_3 образовывалась кислая соль сернистой кислоты, которая устойчива только при избытке свободной сернистой кислоты

$$3\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}.$$

В отсутствии избытка кислоты кислая соль переходит в основную, которая выпадает в осадок и выделяется SO_2 :

$$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_3\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}.$$

Эта особенность кислой кальциевой соли привела в дальнейшем к замене иона кальция на ионы Mg^{2+} , Na^+ и NH_4^+ .

Между общим содержанием сернистого ангидрида и его связанной частью поддерживается определенное соотношение. Обычно концентрация общего SO_2 составляет 5–8%, а связанного 0,8–1,1%. Такой состав характерен для большинства предприятий и называется варочным, а сам процесс варкой. Варочный раствор имеет $\text{pH} = 1,5\text{--}2,5$. Варка проводится при повышенной температуре, обычно составляющей 130–145 °С. Однако было установлено, что подъем температуры необходимо разделить на два периода: в первом температура не должна превышать 110 °С и только после выдержки содержимого при ней определенное время (заварка) следует второй период, когда она повышается до конечного значения и выдерживается при этой температуре некоторое время. Конечная температура и время выдержки обуславливаются необходимостью получения целлюлозного волокнистого материала с определенными свойствами. При варке древесины для получения целлюлозы в производстве бумаг время меньше и температура

обычно ниже, так как стремятся сохранить в волокне гемицеллюлозы. Этим самым предопределяется повышенный выход целлюлозной массы и ее физико-механические свойства. При получении целлюлозы для химической переработки, наоборот, конечная температура максимальная и время выдержки при этом также увеличивается с тем, чтобы как можно больше удалить из исходной древесины не только лигнин, но и гемицеллюлозы, что определяется спецификой целевого продукта.

Следует остановиться на необходимости разделения процесса варки на два периода – заварки и собственно варки. Первый из них обусловлен двумя главными обстоятельствами: особенностью строения древесины и особенностями строения и химического состава макромолекул лигнина. Для осуществления реакции взаимодействия между лигнином и активной частью варочного раствора необходима зона контактирования между ними. Это достигается пропиткой древесины варочным раствором, которая должна быть равномерной во всем объеме. При этом следует иметь в виду, что основная часть лигнина расположена снаружи волокон, связывая их между собой, но объем пор в срединной пластинке невелик и средний размер их составляет 80–100Å. Волокна же представляют собой гетерокапиллярную систему, где самым крупным из них является канал (люмен). Стенки клеток пронизаны капиллярами разных размеров. Кроме того, в стенках волокон имеется различное количество пор, отличающихся размером, формой и строением. В зависимости от условий транспортировки, хранения, складирования в каналах волокон преобладают воздух или вода. В обоих случаях это может тормозить проникновение варочного раствора в древесную ткань. Для обеспечения поступления растворов в древесину предварительно ее измельчают в щепу, размеры которой – длина (в направлении продольной оси волокон), ширина (тангентальное направление) и толщина (радиальное) в общем согласуются со скоростями проникновения жидкости. Наибольшая скорость продвижения раствора идет по каналу волокон, в тангентальном направлении жидкость попадает из одного волокна в другое через систему окаймленных пор и скорость здесь меньше [3, 4]. Минимальная скорость проникновения имеет место через тангентальные стенки трахеид (волокон), где отсутствуют поры или их очень мало, т. е. в радиальном направлении. В соответствии с этим толщина щепы должна находиться в пределах 2–6 мм, оптимально 2–3 мм [5, с. 87]. Если древесина выдерживалась некоторое время на воздухе, то он заполняет капиллярную систему и препятствует проникновению жидкости. В этом случае происходит так называемая жидкостная пропитка, когда исходный раствор разбавляется в меньшей степени нежели тогда, когда капилляры заполнены водой и проникновение в древесную ткань компонентов варочной кислоты происходит за счет их диффузии.

При этом скорость пропитки замедляется. Для увеличения ее разработаны и используются различные технические способы. В частности, при подаче щепы в варочный котел она подвергается пропарке. При варке в котлах периодического действия щепы пропаривается непосредственно при загрузке с помощью парового уплотнителя. При этом достигается несколько эффектов – частичное вытеснение воздуха, нагрев щепы, что улучшает пропитку, повышенное заполнение щепой объема котла. Одновременно с удалением воздуха из капиллярной системы древесины происходит и вытеснение его из самого варочного котла, что снижает развитие окислительных процессов, связанных с образованием сульфата из сульфита за счет кислорода уже на стадии пропитки [6]. В системах непрерывной варки щепы подвергается пропарке в специальной пропарочной камере. Наряду с этим при подаче варочной кислоты для более быстрого ее проникновения в древесную щепу предлагалось подвергать содержимое котла переменному гидравлическому давлению (способ Вилламо) [7]. Применение этого метода на Архангельском ЦБК привело к сокращению оборота котла (нетто) на 5%, увеличению выхода целлюлозы из котла без изменения ее качества на 5,6% и снижению непровара на 1% [8]. Модифицированный вариант указанного способа предложен в другом патенте, когда в верхней части котла создается специально воздушная подушка, а кислоту закачивают пульсирующим образом при непрерывной работе циркуляционного устройства. Возникающие небольшие перепады давления улучшают пропитку, сокращают время заварки (подъем до 110 °C) и в итоге улучшают качество целлюлозы [9]. Все эти приемы и операции обусловлены структурными особенностями древесины, т. е. морфология древесных волокон и строение ее ткани выступают реальными факторами, с которыми необходимо считаться. После закачки кислоты или одновременно с ней производится нагрев содержимого котла (заварка) до температуры не выше 110 °C и выдержка при ней в течение 1–2 часов в зависимости от концентрации компонентов варочного раствора, наличия или отсутствия принудительной циркуляции, породы древесины и др. факторов. В этот период на первый план выступают особенности химического поведения лигнина. Ранее отмечалось, что лигнин в кислой среде подвергается реакции конденсации, т. е. между его макромолекулами образуются дополнительные углерод – углеродные связи, что затрудняет или предотвращает его переход в раствор. Ход этой реакции зависит от вида кислоты (ее активности), температуры, продолжительности воздействия, присутствия веществ, тормозящих или ускоряющих ее. Особенностью сернистой кислоты и ее солей является их способность вступать в реакцию с определенными функциональными группами лигнина с образованием так называемых лигносульфоновых кислот (ЛСК), способных

обменивать ион водорода на ион металла. На основании многочисленных исследований было установлено, что обе эти реакции проходят одновременно, но в зависимости от условий может получить приоритетное развитие одна из них. Экспериментально было показано, что при температуре 105–110 °С в первую очередь происходит реакция сульфонирования с образованием лигносульфоновых кислот и их солей в твердой фазе. Этим самым предотвращается реакция поликонденсации в самом начале процесса – происходит своеобразная «блокировка» наиболее реакционно-способных групп лигнина. Однако следует иметь в виду, что ЛСК являются сильными кислотами и обусловленная этим повышенная кислотность может носить локальный характер. Сдвигая равновесие, она усиливает реакцию поликонденсации. Здесь свою роль начинают исполнять ионы основания, когда ЛСК обменивает ион водорода на ион металла. В свою очередь H^+ связывается ионом SO_3^{2-} в бисульфит-ион или H_2SO_3 , которые, особенно бисульфит-ион, диссоциируют в существенно меньшей степени, нежели ЛСК, что снижает активную кислотность варочного раствора [10]. После того как основная масса наиболее реакционно-способных групп прореагировала, но активная кислотность раствора существенно не возросла вследствие присутствия основания, становится возможным дальнейшее повышение температуры. При этом начинает растворяться твердая ЛСК и ее соли. Этот период вплоть до окончания процесса представляет собственно варку. Повышение температуры до конечной и выдержка при ней приводят к интенсификации процессов делигнификации, когда одновременно протекают реакции гидролиза определенных алкил-арил простых эфирных связей, и взаимодействие части возникших спиртовых гидроксидов с сульфит-бисульфитными ионами с образованием лигносульфоновых кислот с их дальнейшим переходом в раствор. Однако высказывается мнение, что не эти ионы, а свободная сернистая кислота «...и будет основным реагирующим с лигнином веществом, а не сульфит или бисульфит, как это обычно считают...» [10]. Следует также отметить, что сульфирование лигнина происходит и в жидкой фазе. Таким образом, вследствие частичного гидролиза связей в макромолекулах лигнина, а также ввода объемных гидрофильных групп становится возможным переход его в раствор. В то же время полного удаления лигнина достигнуть не удастся, так как скорость процесса делигнификации в конце варки резко замедляется, а деструкция целлюлозы возрастает. Поэтому для сохранения физико-механических свойств получаемых целлюлозных материалов вынуждены ограничивать степень делигнификации. Кроме того, в ходе варки происходит переход в раствор гемицеллюлоз и их гидролиз до моносахаридов, что снижает выход волокнистой массы. Эти обстоятельства при получении целлюлоз для бумаг обуславливают

необходимость неполной делигнификации. При производстве целлюлозы для химической переработки, наоборот, процесс ведут так, чтобы максимально удалить и лигнин, и гемицеллюлозы, но здесь ограничивающим фактором выступает степень деструкции целлюлозы – ее СП. Поэтому общая продолжительность процесса варки, обусловленная получением продукта целевого назначения, колеблется от 9,5 до 12,0 часов, конечная температура процесса 130–148 °С, выход целлюлозы (% абс. сух. целлюлозы от исх. абс. сух. древесины) 46–52 [6, с. 301]. В целом можно отметить, что конкурирующие и одновременно идущие процессы – инактивация (укрупнение макромолекул, снижение количества сульфорирующихся групп) и растворение лигнина (определенная степень снижения молекулярной массы, введение сульфогрупп) – характерны для всего периода взаимодействия лигнина с компонентами варочной кислоты. В зависимости от условий, главным из которых является температура, можно доводить варку до успешного окончания с получением целлюлоз с определенным комплексом показателей.

О приоритетном влиянии температуры на процесс кислой сульфитной варки можно судить по результатам опытов при низкотемпературной и обычной варке производственной щепы из древесины ели (табл. 5.1) [11]. При 50 °С воздействие в течение 1578 часов высококонцентрированного раствора сернистой кислоты при невысоком содержании связ. SO₂ (1%) привело к получению фактически холоцеллюлозы, т. е. почти всего углеводного комплекса. Некоторые потери имели место у галактана и арабана, тогда как лигнин был удален на 81,7%. Варка в течение 7 ч. 40 мин. при температуре 130 °С дала целлюлозу с выходом 48,1% от исх. абс. сух. дерев. При этом глюкоманнан был растворен на 81,5%, ксилан – 70,3%, а лигнин – 93,65%, галактан и арабан полностью перешли в раствор после пяти часов варки при 130 °С. Повышение конечной температуры варки до 140 °С приводит к получению целлюлозы с выходом 47,6% от абс. сух. еловой древесины за 2 ч. 15 мин. [12]. Выход волокнистой массы является основным показателем, определяющим эффективность всего процесса при условии сохранения других требований, связанных с ее целевым использованием. Казалось бы, низкотемпературная варка является идеалом в этом отношении – выход массы составляет 67,1 ÷ 80,6% при содержании остаточного лигнина 2,8 ÷ 10,3% и при точке мацерации (состояние, когда целлюлозная масса разделяется на волокна при незначительном механическом воздействии). Однако в этом случае другим лимитирующим фактором выступает продолжительность процесса, обуславливающая производительность оборудования и, следовательно, экономику производства. Поэтому в промышленном масштабе производить целлюлозу при низких температурах экономически нецелесообразно.

Таблица 5.1. Результаты низкотемпературной и обычной кислой сульфитной варки еловой древесины [11]

Тип варки	Состав варочной кислоты	Конечная температура варки, °С	Продолжительность варки, ч - мин.	Выход массы, % от исх. абс. сух. дрв.	Химический состав твердых остатков, % от абс. сух. дрв.						
					углеводы				лигнин	смолы и жиры	
					целлюлоза	глоко-маннан	галактан	кси-лан	ара-бан		
Низкотемпературная	Всего SO ₂ – 11%, связ. SO ₂ – 1%	50	0	100	67,9	42,3	14,5	2,7	6,4	2,0	28,4
			734	84,7	67,6	42,3	14,2	2,7	6,4	2,0	15,0
			902	80,6	67,5	42,3	14,1	2,7	6,4	2,0	11,8
			1239	78,9	67,3	42,3	14,1	2,6	6,4	1,9	10,3
			1578	71,8	66,1	42,3	13,6	2,0	6,3	1,9	5,2
			2020	67,1	64,0	42,3	13,5	1,4	5,8	1,0	2,8
Обычная	Всего SO ₂ – 7%, связ. SO ₂ – 1%	130	0	100	67,9	42,3	14,5	2,7	6,4	2,0	28,4
			5–00	75,2	55,8	42,3	9,2	–	4,3	–	17,2
			5–40	66,1	53,1	42,3	7,2	–	3,6	–	11,0
			6–00	60,8	52,0	42,3	6,3	–	3,4	–	7,1
			6–20	58,1	51,1	42,3	6,2	–	2,6	–	5,9
			7–00	53,7	49,7	42,3	5,4	–	2,0	–	3,0
			7–40	51,1	48,1	42,3	3,9	–	1,9	–	1,8
											0,43

Особенностью кислой сульфитной варки является значительное превышение свободной сернистой кислоты над связанной в виде бисульфитов. Причем стремились получать варочную кислоту с повышенным содержанием всего SO_2 , так как такой ее состав обеспечивает ускорение пропитки и первой стадии сульфирования, успешное завершение которой позволяет в максимально короткое время повышать температуру до конечной. С любым увеличением температуры связан переход SO_2 из раствора в газовую фазу. Наряду с этим возрастает и давление водяного пара. Таким образом, общее давление в варочном котле складывается из парциальных давлений этих компонентов. Некоторый вклад вносят другие летучие вещества, образующиеся в процессе варки (муравьиная и уксусная кислоты, метанол, фурфурол и др.). Общее давление газовой фазы может достигать значительных величин, превышающих предельное (рабочее) давление, на которое рассчитано варочное оборудование. Поэтому при достижении рабочего давления производится сдвук – удаление излишней массы газа. После окончания варки следует конечная сдвук. Основным активным компонентом сдвучных газов является сернистый ангидрид, который регенерируют путем поглощения в специальном регенерационном отделе. Наряду с ним с газовой фазой в систему регенерации попадает и ряд других веществ. Некоторые из них оказывают негативное влияние на процесс варки, способствуя развитию побочных процессов, и/или на свойства целлюлозных масс. В этой системе утилизируется также тепло, вносимое водяным паром и другими соединениями. Система регенерации должна быть герметична для предотвращения попадания сернистого ангидрида и др. летучих веществ в атмосферу, так как эти соединения токсичны для растительного и животного мира.

Повышение производительности оборудования за счет совершенствования технологии является важнейшим направлением деятельности любого предприятия. По сути, это невозможно реализовать без учета особенностей исходного сырья. При рассмотрении процессов пропитки и заварки упоминалась только часть мероприятий, направленных на их интенсификацию. Многие годы в качестве основания использовали Ca^{2+} . Однако применение этого основания очень сильно ограничивало возможности сульфитного способа: варка только в кислой среде, процесс успешно проходил только при использовании в качестве древесного сырья ели и пихты (ограничения по сырью), огромные трудности (гипсация оборудования) при концентрировании щелоков, что тормозило их утилизацию; смоляные затруднения – выпадение кальциевых солей смоляных и жирных кислот на оборудовании и волокнистых материалах и т. д. С созданием и развитием производства соды (Na_2CO_3) и аммиака возникли перспективы дальнейшего совершенствования производства и улучшения

качества продукции. Переход на растворимые (Na^+ , NH_4^+) и полурастворимое основание (Mg^{2+}) позволил интенсифицировать процесс получения целлюлозы, улучшить ее показатели и экономику производства. Переход на растворимые основания и ряд технических нововведений (применение кислотоупорных сталей, принудительная циркуляция, автоматизация процессов и т. д.) рассматривались в мире как крупный успех сульфитного способа [13, 14]. Интенсификация варки выразилась в ускорении делигнификации, что сказалось на сокращении времени процесса. Согласно многочисленным данным скорость делигнификации возросла вследствие лучшей растворимости лигносульфонатов в присутствии одновалентных оснований [15, 16, 17]. Такое явление объясняется сдвигом равновесия в сторону свободной лигносульфоновой кислоты в присутствии одновалентных катионов нежелезистого, которая якобы является легкорастворимой [18]. Аммониевое основание было первым из растворимых, которое стало использоваться в промышленных масштабах [19]. В СССР применение его в производстве началось с 1957 г. [19]. Согласно полученным данным при кислой сульфитной варке на аммониевом основании можно снизить его расход, т. е. получать кислоту с пониженным содержанием связанного SO_2 , снизить оборот варки и таким образом на 15–20% увеличить производительность оборудования. Удельный расход аммиака для получения 1 т целлюлозы был снижен до 27–30 кг. Все это позволило повысить все технико-экономические показатели. Более того, применение его расширило сырьевую базу, так как стало возможным использование сосновой древесины [19]. Варка еловой древесины на аммонийном основании показала, что выход целлюлозы возрос на 2%, непровар снизился на 1,8%, оборот котла сократился на 2 часа. Удельный расход серы при этом составил 115 кг/т, аммиака 36 кг/т и неокоренной древесины 5 м³/т целлюлозы [20]. Однако существенным недостатком применения этого основания является повышенная коррозия оборудования и стоимость аммиака [20]. Обобщая опыт работы предприятий, использующих аммониевое основание, автор отмечает следующие положительные стороны его применения: повышение выхода целлюлозы на 4–6% и соответственно снижение удельного расхода древесины, получение целлюлозы более равномерно проваренной, снижение непровара и отходов сортирования на 40–60%, сокращение времени варки, снижение расхода химикатов и пара; повышение прочностных показателей целлюлозы на 20–30% и др. [21]. Однако многие авторы упускают такие недостатки применения аммониевого основания как пониженная белизна получаемой целлюлозы, повышенная коррозия оборудования и опасность эвтрофирования поверхностных водоемов, так как сточные воды от указанного производства не очищаются в достаточной степени и избыточный аммоний загрязняет воды [22].

Кислая сульфитная варка на натриевом основании во многих отношениях аналогична процессу на аммониевом: сокращается продолжительность оборота котла, снижается количество непровара, что повышает выход сортированной целлюлозы. За счет более быстрого растворения лигносульфоновых кислот и их солей сокращается время воздействия на древесину, что влечет большее содержание гемицеллюлоз в волокнистой массе, а это означает повышение выхода целлюлозы из исходной щепы; несколько уменьшается содержание смол и жиров и т. д. [16, 23]. Повышение выхода целлюлозной массы является важным направлением, улучшающим эффективность варочного процесса. Применение растворимых оснований позволило сделать реальные шаги в этом направлении, и достигалось это в основном за счет сокращения времени воздействия варочного раствора при конечной температуре вследствие большей скорости растворения лигнина при достижении одной и той же степени делигнификации, что и на кальциевом основании. Исследования свойств гемицеллюлоз показали, что имеются и другие способы повышения выхода целлюлозных масс – это достигается их стабилизацией, т. е. повышением устойчивости определенных видов гемицеллюлоз в условиях кислой сульфитной варки. Эксперименты показали, что предварительная обработка хвойной древесины в нейтральной или слабощелочной среде приводит к повышенному выходу целлюлозной массы за счет увеличенного содержания глюкоманнана [24]. Этот эффект объясняется отщеплением части ацетильных групп у глюкоманнана, что позволяет фибриллам целлюлозы сорбировать его после модификации. При этом не исключаются и его структурные изменения. В целой серии патентов, направленных на стабилизацию глюкоманнана и повышение выхода целлюлозы с улучшением ее физико-механических свойств, автором было использовано в качестве щелочного агента известковое молочко [26], хотя в одном из них оно было заменено на эквивалентное количество едкого натра [27]. Согласно заявленным целям выход целлюлозы возрастает на 4–10%, что представляется весьма заманчивым, но в общедоступной печати отсутствуют сведения об его промышленном применении. Очевидно, это связано с отказом от использования кальциевого основания и переходом на варку с растворимыми основаниями.

На основании вышеприведенного можно заключить, что повышение выхода целлюлозы и улучшение ее качества можно достигать за счет углубленного изучения свойств компонентов углеводного комплекса и путем совершенствования технологических процессов и оборудования. В отношении последних необходимо отметить разработку оборудования и технологии непрерывной варки. Эта проблема всегда была актуальной [28], но наиболее эффективно она была реализована разработкой системы непрерывной варки фирмы Камуг (Швеция) [29–31]. Особо следует остано-

виться на заводе Waldhof, где была впервые введена в эксплуатацию установка непрерывной варки системы Камуг для производства целлюлозы кислым сульфитным способом (описание дано [58, с. 390–399]), дополнившая производство периодическим способом. Варка обоими способами осуществлялась с использованием магниевого основания. Применение именно этого катиона позволяет регенерировать серу и магний и использовать теплотворную способность органической части щелока подобно системе регенерации при сульфатном способе. Этот вопрос будет рассматриваться особо несколько ниже. Сравнительный состав варочной кислоты при использовании в качестве сырья древесины бука и ели в зависимости от способа варки выявил, что при непрерывной варке необходима более концентрированная кислота, вследствие чего достигается одновременно и лучшая степень делигнификации, и больший выход целлюлозы (табл. 5.2). Причем эта разница весьма весома. Более чем в два раза сокращается количество отходов при сортировании сваренной целлюлозы, соответственно разница в выходе хорошей массы при непрерывной и периодической варке возрастает в еще большей степени (табл. 5.2). Автор приводит цифры удельного расхода пара и энергии при работе непрерывным и периодическим способом, которые соответственно равны 2,0 т/т и 110 квт·ч/т и 2,5 т/т и 75 квт·ч/т [31]. Эти данные показывают, что при непрерывной варке экономится тепловая энергия, но за счет, главным образом, усиленной непрерывной циркуляции варочного раствора имеет место повышенный расход электроэнергии. На указанном предприятии по непрерывному способу получали как целлюлозу для химической переработки, так и для бумаг. Подобная установка непрерывной варки была пущена в 1964 г. в Швеции для получения аналогичных видов целлюлозы [32] с использованием Mg-основания, что позволяло утилизировать щелока.

Таблица 5.2. Некоторые показатели небеленых сульфитных целлюлоз для бумаг из древесины бука в зависимости от способа варки

Показатель	Непрерывный способ	Периодический способ
Степень делигнификации: число Каппа	15	25
Выход от исх. абс. сух. древ., %:		
несортированной массы	51,0	47,6
отходы	2,3	5,0
сортированной массы	49,8	45,2

Одним из преимуществ растворимых оснований можно рассматривать использование в качестве сырья древесины лиственных пород в существенно больших объемах. Варка березы кислым сульфитным способом привела к получению целлюлозы пониженной белизны, она плохо промывалась в счежах и трудно обезвоживалась на пресспате [20]. Это значит, что спосо-

бы промывки, сгущения и сушки, оправдавшие себя на длинноволокнистых целлюлозах хвойных, не могут применяться с тем же успехом для лиственных, что было показано также на целлюлозах из осиновой древесины [33]. Для осиновой древесины необходима более низкая конечная температура варки (128–130 °С). Даже при пониженной температуре целлюлоза была получена при сокращении конечной стоянки на час по сравнению с варкой ели. Осиновая целлюлоза подобно березовой имела повышенную сорность и труднее обезвоживалась, нежели еловая. Авторы отметили значительную «смолистость» и необходимость использовать смолоотделители для облегчения переработки небеленой целлюлозы из осины [33]. На примере эвкалипта была показана возможность применения тропических пород при кислой сульфитной варке [34]. Правда, ее следует вести при пониженной температуре, но выход целлюлозы соответствует еловым (49–50%). Эвкалиптовая целлюлоза легко отбеливалась до высокой белизны (90–92%) с выходом 45–51% от исх. древесины. Однако вследствие существенно меньшей длины прозенхимных клеток целлюлоза из эвкалипта значительно уступала еловой по своим прочностным показателям [34].

5.1.2. Состав щелоков при кислой сульфитной варке

В процессе варки происходят изменения начального состава минеральных компонентов, твердого остатка древесины и переходящих в раствор органических соединений. Выше отмечалось, что уже при пропитке происходит образование серной кислоты под влиянием кислорода воздуха, вытесняемого из котла и щепы [6]. Однако этот процесс носит ограниченный характер. При повышении температуры в варочном растворе возникают тиосульфат и полиитионаты. С увеличением содержания основания равновесие сдвигается в сторону полиитионатов [35]. В другой работе этого автора уточняется течение этих процессов в зависимости от pH раствора. При pH = 2,2 из сернистой кислоты образуются тиосульфат и серная кислота, а при pH < 2 реакция сдвигается в сторону образования полиитионатов [36]. О диспропорционировании SO₂ с образованием серной кислоты и элементарной серы с возможным образованием в последующем тиосульфата и полиитионатов указывалось в работе, где одновременно отмечалось, что в условиях реального процесса, когда в раствор переходят ряд органических веществ, реакции превращений SO₂, HSO₃⁻ и SO₃²⁻ значительно усложняются [37]. При изучении стабильности варочной кислоты в отсутствие древесины был сделан вывод о незначительном развитии побочных процессов, ускорение которых происходит под влиянием некоторых веществ, образующихся при варке, в первую очередь муравьиной кислоты [38]. На основании анализов щелоков на разных стадиях

кислой сульфитной варки автор считает, что образование SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до 135°C идет сравнительно медленно, но при 145°C содержание их в щелоке возрастает. Более того, он отмечает, что низкомолекулярный лигнин, переходящий в раствор при температуре 110°C , стабилизирует состав варочной кислоты. По мере повышения температуры в щелоке увеличивается концентрация моносахаридов, которые связывают SO_2 в так называемые альдегид-бисульфитные соединения (легко отщепляемый SO_2). Лигносульфонаты конечной стадии варки, глюкоза и муравьиная кислота – те соединения, которые, по мнению автора, оказывают наибольшее влияние на развитие побочных реакций [38]. При изучении влияния вида основания на стабильность варочной кислоты было установлено, что наиболее лабильной является кислота, содержащая кальциевое основание. Это было показано как при продолжительном хранении при постоянной температуре, так и нагревании. Наименьшее содержание сульфат- и тиосульфат-ионов содержалось в кислотах с Na^+ , NH_4^+ и Mg^+ основаниями. Присутствие в кислоте Se (селена), содержащегося в некоторых видах серы, и ксилиты оказывает каталитическое действие на SO_2 с образованием значительных количеств продуктов разложения [39].

В процессе варки из компонентов древесины образуются разнообразные летучие органические вещества, которые частично со сдвухами удаляются из щелока. Они были предметом изучения, и уже в начале 30-х гг. прошлого века было установлено, что в газовых сдвухах присутствуют уксусная и муравьиная кислоты, метиловый спирт, ацетон, цимол, фурфурол и ряд других веществ [40]. Анализ сдвучных газов показал содержание (г/1 кг абс. сух. древесины) ацетона 0,33, метилового спирта 0,48, фурфуrolа 2,2, уксусной кислоты 0,21, муравьиной 0,016. Кроме того, был обнаружен аллиловый спирт [40]. В щелоке лабораторных и промышленных варок ели и березы определяли содержание метилового спирта. При варке ели количество его возрастало от начального 0,06 г/кг щелока до 0,94 г/кг, а березы – от 0,07 г/кг щелока вначале до 1,02 г/кг в конце варки [41]. В одной из работ изучалось отщепление ацетильных групп из 4-0-метилглюкуроноксилана березы. Причем сульфитной варке подвергались сама древесина и выделенный из нее ксилан. Авторы отмечают, что в соответствии с другими данными отщепление ацетильных групп с образованием уксусной кислоты идет не полностью и в оставшемся в целлюлозе ксилане их содержалось около 7%. Варка при 150°C в течение 1,5 часов выделенного ацетилированного 4-0-метилглюкуроноксилана привела к отщеплению 80% ацетильных групп. Тем не менее, несмотря на жесткий режим 20% ацетильных групп сохранилось в продуктах неполного гидролиза ксилана [42].

В древесине хвойных пород содержатся такие лабильные соединения как терпены, которые способны перегоняться с водяным паром. В усло-

виях кислой сульфитной варки изучали поведение таких монотерпенов, как α - и β -пинены. Обработку их вели по отдельности при температуре 145 °С в течение 3–9 часов водным раствором SO_2 4,5–5,0%. В этих условиях из α -пинена были получены некоторые монотерпены (β -пинен, дипентен, п-цимол и др.), а также их кислородсодержащее производное – борнеол. Из β -пинена образовались те же изомеры и α -пинен. Введение в состав кислоты Са-основания не изменило ход реакции. Эти результаты подтверждают изомеризацию терпенов под влиянием кислоты [43]. Подобного рода превращения были показаны при комплексном изучении состава сдвучных газов при сульфитной варке ели и сосны. Так, в конденсатах сдувок от варки ели были обнаружены борнеол, терпены, п-цимол. Последний содержался в количестве 0,8% от массы конденсата. Наряду с ними были установлены и другие соединения (вес. %): метанол ~ 1,1, АсОН ~ 1, фурфурол ~ 0,12, ацетон ~ 0,04, эвгенол 0,04, в меньших количествах гваякол, муравьиная кислота и ряд других соединений. При варке сосны в конденсате были найдены (вес. %): АсОН ~ 0,5, метанол 0,3, фурфурол 0,2, п-цимол 0,2, эвгенол 0,03, оксиметилфурфурол 0,03, борнеол ~ 0,01, гваякол, ацетон, фенолы и другие компоненты [44]. При сульфитной варке бука в щелоке было установлено присутствие следующих веществ – редуцирующие вещества (РВ) 18–20 г/л, уксусная кислота 4–6 г/л, этанол 192 мг/л, ацетальдегид 14 мг/л, ацетон 11 мг/л, метанол 120 мг/л, фурфурол 95 мг/л [45]. Методом равновесной паровой фазы (вариант анализа ГЖХ) был определен состав нейтральных летучих веществ в производственных щелоках ряда предприятий [46]. Из результатов анализа следовало, что даже после конечной сдувки в щелоках присутствовали в незначительном количестве спирты от метанола до пентанола, тогда как концентрация метилового и этилового спиртов в конденсате (Кондопожский ЦБК) возрастало почти в 20 раз и в 27 раз соответственно по сравнению с их содержанием в щелоке до продувки [46].

Из приведенного материала следует многообразие компонентного состава летучих органических веществ, образующихся при проведении кислой сульфитной варки. Общее их количество может достигать 4–4,5% от исходной древесины [40, 47]. Некоторые из этих соединений встречаются постоянно независимо от вида древесины. К ним относятся метанол, уксусная кислота, фурфурол, цимол, муравьиная кислота, ацетон, эвгенол, борнеол и др. В большинстве случаев происхождение этих веществ связано с химическим составом исходной древесины. Например, метанол представляет собой продукт гидролиза так называемых легкоотщепляемых метоксильных групп, связанных с глюкуроновой кислотой, входящей у хвойных в состав 4-О-метил-Д-глюкуроноарабоксилана, а у лиственных в 4-О-метил-Д-глюкуронооксилана. Уксусная кислота является результатом отщепления

ацетильных групп от глюкоманнана хвойных и указанного выше ксилана лиственных. Фурфурол образуется при дегидратации в кислой среде пентоз, очевидно, арабинозы, а оксиметилфурфурол – дегидратации гексоз, по-видимому, галактозы. Цимол, эвгенол, борнеол – продукты превращений терпенов, так как они встречаются при варке только хвойных пород. Цимол образуется в заметных количествах и накапливается в системе регенерации. Он является хорошим растворителем для различных липофильных веществ и, попадая вместе с ними в тракт переработки целлюлозы, проявляет негативное действие, способствуя образованию «вредной» смолы. Считается, что цимол – продукт окисления терпенов бисульфит-ионом [48, с. 278–279] в присутствии древесины: $2C_{10}H_{16} + 2HSO_3^- = 2C_{10}H_{14} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ и представляет собой один из изомеров – п-метилизопропилбензол. Нужно отметить, такие вещества как метанол (7 кг/т целлюлозы), уксусная кислота (~ 40 кг/т), цимол, фурфурол образуются в количествах, позволяющих их выделять и направлять на утилизацию.

5.1.3. Реакции гемицеллюлоз в процессе кислой сульфитной варки

Важной особенностью щелоков кислой сульфитной варки является присутствие в них моносахаридов, выход которых от исходной древесины колеблется от 8 до 14–16% [48, 49]. Эти моносахариды могут быть утилизированы в присутствии лигносульфонатов. При определенных условиях получают такую весьма важную продукцию как этиловый спирт и белково-витаминные продукты, которые в настоящее время представлены в основном кормовыми дрожжами. Этиловый спирт стали производить в Германии и Швеции еще в годы первой мировой войны (1914–1918 гг.), он использовался в качестве моторного топлива [49, с. 199]. В СССР впервые этиловый спирт из сульфитных щелоков стали получать в 1935 г. на Сясьском ЦБК. До самого последнего времени спирт производили методом биотехнологии только из гексоз (эмпирич. формула $C_6H_{12}O_6$), тогда как они и пентозные моносахариды использовались для производства кормовых дрожжей, которые стали получать в СССР из пентоз сульфитных щелоков во время второй мировой войны [49]. В связи с дефицитом кормового белка во многих странах его начали производить из сахаров самого различного происхождения (сульфитные щелока, древесные гидролизаты, меласса и продукты ее переработки и др.). В частности, в Германии в 1944 г. было выработано 15 тыс. т кормовых дрожжей. В 1962 г. общее производство их достигало 200 тыс. т. В ФРГ в 1960 г. было получено около 20000 т, в ГДР – 18000 т., в СССР – 16670 т. В 1963 г. в СССР производство их достигло 30500 т, во Франции – 20000 т, в Польше – 14000 т, в Чехословакии – 35000 т [50]. В свое время всячески

обосновывалось развитие производства гидролизного спирта и кормовых дрожжей на специализированных гидролизных заводах [51], и к 1972 г. выпуск кормовых дрожжей на них достиг 170 тыс. т с дальнейшим ростом до 500 тыс. т в год [52]. Однако уже в 1960-е гг. производство этилового спирта из сульфитных щелоков и гидролизатов было неконкурентоспособно с синтетическим этиловым спиртом нефтехимической промышленности [52, 53]. Поэтому в сульфитцеллюлозном производстве перешли на выпуск белковых кормовых дрожжей. В их состав входит (мас. %) 48–52 белка, 13–16 углеводов, 2–3 жира, 22–40 безазотистых экстрактивных веществ и 6–10% золы. Они содержат все 10 жизненно важных для животных и птиц аминокислот [51]. В пищевых дрожжах *Candida utilis*, выращенных на моносахаридах сульфитных щелоков на NH_4 -основании, после неоднократных анализов в среднем установлено следующее содержание аминокислот от массы белка (мас. %): валина 6,3, лейцина 7,0, изолейцина 5,3, треонина 5,5, метионина 1,2, фенилаланина 4,3, триптофана 1,2, гистидина 1,9, лизина 6,7, глицина 4,8, аланина 3,4, серина 5,5, цистина 0,7, пролина 3,5, тирозина 3,3, аспарагиновой кислоты 4,7, глутаминовой кислоты 15, аргинина 5,4. Содержание фолиевой кислоты в дрожжах ≤ 1 мг [54]. Как известно, от когда-то мощной подотрасли гидролизного производства остались единичные предприятия, которые, очевидно, также прекратят свое существование, что объясняется нерешенностью целого ряда технико-экономических и экологических вопросов.

В ряде стран сохраняется сульфитная варка, а в связи с резким ростом стоимости нефти и соответственно продуктов ее переработки, производство этилового спирта из сульфитных щелоков вновь обретает свою актуальность. Интенсификацию процесса и повышение выхода конечных продуктов возможно осуществить только на основании тщательного изучения состава моносахаридов и их свойств.

В соответствии с градацией гемицеллюлоз на легко- и трудногидролизуемые в условиях кислой сульфитной варки в варочный раствор должны переходить первые. При изучении состава щелока было установлено, что в период заварки (до подъема температуры к конечной) в раствор гемицеллюлозы переходят в полимерной форме [55, 58]. Выход моносахаридов и их состав в зависимости от конечной температуры кислой сульфитной варки (состав кислоты: всей SO_2 5%, CaO 1%; конечный выход целлюлоз составлял 47–47,5% от исх. абс. сух. древесины) [57] свидетельствует о том, что при низких конечных температурах (110 и 120 °C) несмотря на продолжительную выдержку, количество моносахаридов в щелоке существенно меньше по сравнению с перешедшими в раствор полимерными гемицеллюлозами. Общее количество идентифицированных моноз (12,85% от исх. дрв.) достигает максимума при 130 °C. При этой температуре заметно

уменьшение содержания ксилозы в щелоке при возрастании маннозы и глюкозы, и общее количество моноз составляло 13,68% от древесины. Содержание таких сахаров как арабиноза и галактоза по абсолютной (% от массы древесины) и относительной (% от суммы моносахаридов) величине уменьшается уже при конечной температуре варки 120 °С и неизменно снижается с ее повышением. Более того, в щелоке от варки при 140 °С арабиноза отсутствует. Падение содержания пентоз объясняется побочными реакциями различного вида. Одним из них является реакция дегидратации, ведущая к образованию фурфурола. Другой вид связан с образованием альдоновых кислот, когда альдегидная группа у первого углеродного атома окисляется до карбоксильной. В условиях кислой сульфитной варки процесс окисления пентоз в альдоновые кислоты начинается уже на ранних стадиях варки: в первую очередь арабиноза окисляется до арабионовой кислоты, а затем появляющаяся в растворе ксилоза до ксилоновой кислоты [59]. В конце варки в щелоке преобладает манноновая кислота при одновременном присутствии глюконовой и галактоновой. При выходе целлюлозы из древесины ели в количестве около 44% арабиноза, ксилоза и манноза трансформируются в соответствующие альдоновые кислоты на 50, 15 и 9% соответственно [59]. Окисление моноз до альдоновых кислот связывается с ионом бисульфита [60, с. 352]. Очевидно, этим объясняется уменьшение количества моносахаридов в щелоке при повышении содержания основания [57]. Вид основания также оказывает влияние на выход сахаров при варке. Хотя в целом их было получено больше с кислотой на аммониевом основании, но сбрасываемых сахаров было несколько выше при варке с кальциевым основанием. Пентоз же в щелоке было минимально по сравнению с варкой на растворимых основаниях [61]. Выше отмеченное понижение к концу варки содержания арабинозы и галактозы и даже полное исчезновение первой в определенных условиях может быть связано с наиболее продолжительным их пребыванием в щелоке в мономерной форме. Так, например, отмечено, что арабиноза появляется в варочном растворе уже при температуре 75 °С, при 90 °С – ксилоза, а галактоза при 108 °С, т. е. еще в период заварки [62]. В свете современных представлений раннее появление арабинозы в щелоке объясняется не гидролизом арабана, как это представляли [56, 57], а гидролитическим отщеплением арабинозы у хвойных из 4-0-метил-Д-глюкуроноарабосилана. О полисахаридном характере переходящих в варочную кислоту гемицеллюлоз говорит выделение их из щелоков на ранних стадиях варки [55, 59]. Для отделения полимерных продуктов гидролиза от мономерных сахаров была применена комбинация методов. В одной из них использован диализ для отделения мономеров, затем полимерную часть осаждали растворителями, очищали от ионов и т. д. В итоге было получено пять фракций полисахаридов с общим выходом в 3%

от сухих веществ. В другой комбинации применены были методы осаждения и фракционирования на колонке с активированным углем. В этом случае также было получено пять фракций, но с выходом 7% от сухих веществ. В ходе их выделения освобождались от лигносульфонатов с помощью ионного обмена. Продукты неполного гидролиза гемицеллюлоз были олигомерами, так как их СП находилась в пределах 2–7. При их гидролизе были получены манноза, галактоза, глюкоза и ксилоза, причем первая преобладала [55]. В другой работе также был взят щелок на ранней стадии для изучения состава гемицеллюлоз, переходящих в раствор при варке ели [58]. Для их выделения щелок вначале пропускали через катионит в Н-форме. Из обеззоленного раствора гемицеллюлозы осаждали этиловым спиртом. Авторы отмечали, что осадок олигосахаров содержал крайне незначительное количество лигносульфонатов. Хочется обратить внимание, что в этих двух работах никаких лигноуглеводных комплексов не обнаружено. Гидролиз олигомеров показал, что они состоят из маннозы, галактозы, глюкозы и уроновых кислот. В гемицеллюлозах, выделенных из щелока на еще более ранних стадиях, была обнаружена ксилоза [58]. До конца не решен вопрос, переходят ли при конечной температуре варки гемицеллюлозы дополнительно в полимерной форме, а также в какой мере моносахаридный состав пополняется за счет гидролиза гемицеллюлоз, остающихся в целлюлозных волокнах. Немаловажное значение имеют данные об устойчивости моносахаридов в условиях кислой сульфитной варки, когда потери редуцирующих сахаров невелики [63]. Кроме того, была обнаружена сорбция олигосахаров целлюлозными волокнами [64], что естественно снизит их содержание в щелоке. Причем, интерес представляет большая сорбция их при повышенной температуре нежели при обычной [64].

При кислой сульфитной варке древесины лиственных пород состав моносахаридов щелока существенно отличается от варки хвойных, что обусловлено содержанием в них иных гемицеллюлоз. При варке бука в щелоке обнаружено повышенное количество уксусной кислоты и ксилозы. Наряду с ней присутствовали глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза [45]. Различие в гидролизуемости гемицеллюлоз березы и осины и хвойных было установлено при сульфитной варке этих пород. В щелоке от варки березы и осины содержится повышенное количество неинвертируемых до конца олигосахаридов. При их дополнительной инверсии выход кормовых дрожжей возрастал на 10–20% [481]. О различиях в составе щелоков от варки хвойных и лиственных пород можно судить по данным анализов производственных щелоков. Так, при варке хвойных пород древесины с получением выхода целлюлоз 46–58% в щелоке содержится (мас. % от сухих веществ): 18–56 лигносульфонатов, 10–12 маннозы, 2–6 глюкозы, 1–4 галактозы, 5 ксилозы, 1,5 арабинозы и 11% золы. Таким образом, манноза является основным моноса-

харидом щелоков. При варке лиственных пород наряду с лигносульфонатами основным компонентом сахаров является ксилоза [65]. В производственных условиях выход сахаров колеблется, но в качестве оптимальной приводится цифра в 180–190 кг на 1 т целлюлозы, что составляет 9–9,5% от массы исх. древесины. Из них можно получить 66–68 кг спирта [66]. Таким образом, между перешедшими в раствор гемицеллюлозами и обнаруживаемыми моносахаридами наблюдается существенное расхождение, что объясняется тремя основными причинами: неполнотой гидролиза, деструкцией и образованием соединений иного вида (фурфурол, оксиметилфурфурол, альдоновые кислоты) и связывание моносахаров в промежуточные продукты (альдегид-бисульфитные соединения). Последние при определенных условиях могут вновь быть превращены в исходные моносахара с отщеплением бисульфит-иона. Альдегид-бисульфитные соединения опасны тем, что присутствуя в сусле и постепенно разлагаясь, они выделяют SO_2 , который тормозит процессы биохимической утилизации сахаров. Поэтому щелок перед подачей на переработку должен быть тщательно подготовлен, в особенности с максимальным удалением SO_2 , который необходимо утилизировать.

Как следует из кратко изложенных данных, в процессе кислой сульфитной варки нормального выхода целлюлозы (не выше 51%) идет целый ряд сложных процессов как с древесным сырьем, так и с компонентами варочной кислоты. При этом образуется множество различных соединений. Самое главное, что при этом виде варки образуются моносахариды – универсальное сырье для биохимических процессов с получением как высокобелковой массы, так и моторного топлива в виде этилового спирта или ацетон-бутанольно-этилово-спиртовой смеси и целого ряда другой важной продукции [67, с. 165–170]. Однако при проведении указанной варки необходимо находить оптимальные соотношения между выходом сахаров и целлюлозы: при стремлении получить максимальное количество сахаров ухудшаются физико-механические свойства волокон, так как процесс протекает в кислой среде [68]. Аналогичный эффект получается при чрезмерной интенсификации процесса с целью повышения производительности оборудования. В этом случае происходит снижение прочностных показателей целлюлозной массы и выхода моносахаридов вследствие возрастания скорости побочных реакций.

5.1.4. Бисульфитная варка древесного сырья

Существенным недостатком кислой сульфитной варки является ограниченная сырьевая база – трудности или невозможность использования ряда ядровых хвойных пород, особенно сосны, а также затруднения при переработке лиственной древесины, что уже отмечалось. Для хвойных, в

первую очередь сосны, они связаны с присутствием в ядре фенольных соединений (пиносильвин и его монометиловый эфир), которые в значительной степени ускоряют процесс инактивации лигнина уже на ранних стадиях варки. Переход на растворимые основания позволил изменить pH среды во время варки с 1,5–2,5 до pH = 3,5–4,5 и тем самым резко снизить влияние фенольных соединений. Изменение состава варочного раствора позволило повысить температуру варки, сократить оборот котла и таким образом повысить производительность варочных отделов. Кроме того, такой режим в определенной мере положительно сказался на проявлении «вредной» смолы. При рассмотрении варки на растворимых основаниях следует выделить Mg^{2+} - и отдельно Na^+ - и NH^+ -основания. В свое время были разработаны две системы регенерации – одна для магниевого основания, другая для натриевого. Для регенерации аммониевого был предложен свой особый вариант. При использовании Mg-основания, независимо от величины pH варки, первый этап систем регенерации во многом напоминает сульфатный способ – упаривание, концентрирование, сжигание. Особенности щелоков на Mg-основании состоит в том, что при их сжигании образуется MgO и сернистый ангидрид – SO_2 , тогда как из щелоков на Na-основании образуется плав, состоящий из Na_2S , Na_2CO_3 , частично Na_2SO_4 ; зола от Mg-основания состоит в основном из MgO. Это явилось огромным преимуществом варки на этом основании.

Впервые широкое использование Mg-основания было начато фирмой Weyerhaeuser Co в 1949 г. в связи с необходимостью регенерации отработанных щелоков. Ранее применявшееся Ca-основание не позволило осуществить этот процесс. При замене Ca-основания на Mg^{2+} при кислой сульфитной варке эту проблему удалось решить. Это был первый вариант. Принципиальная схема регенерации вкратце указана ниже. Авторы отмечают, что указанная система регенерации вызвала быстрый переход на Mg-основание ряда крупных предприятий США. В 1956 г. фирма разработала так называемый Магнефит-процесс – бисульфитную варку на Mg-основании, протекающую при pH 3–4, когда отсутствует свободная сернистая кислота. Варка проходит при температуре 155–165 °C за более короткий срок по сравнению с кислой варкой. При этом варианте варки повышается выход и улучшаются механические свойства целлюлозы. В дальнейшем были предложены еще два двухступенчатых способа с разными значениями pH на каждой ступени [69]. По способу Магнефит в непрерывном варианте стали впервые вырабатывать целлюлозу для газетной бумаги в 1964 г. [70, 71]. В качестве преимущества этого способа следует считать меньшие капитальные затраты по сравнению с сульфатным производством (в 1,5–2 раза), выход находится в пределах 55–70%, варка проводится при 165 °C [70]. Волокно имеет повышенную белизну и выход сортированной массы, удельный расход на 1 т

целлюлозы составил SO_2 45 кг и 27 кг MgO . В качестве сырья используются черная ель, пихта и сосна [71]. Производство бисульфитной целлюлозы на Mg -основании для газетной бумаги находило все большее распространение. На этот способ переходили предприятия, хотя режимы варки все же различались. Выше указывался выход целлюлозы в 55–70% [70], тогда как для производства этой же бумаги при переходе на способ Магнефит выход ее увеличился с 44% (кальциевое основание) до 51%. Несмотря на более высокое значение числа Каппа (с 24,2 до 35–40) количество отходов сортирования снизилось на 16,4%, оборот котла уменьшился на 1 час. Целлюлоза, полученная по бисульфитному способу, имела большую белизну (60,5% против 58,1% до перехода), улучшились механические свойства. Это позволило снизить содержание целлюлозы в композиции газетной бумаги с 29 до 22%. Вместе с тем отмечается лучшее формирование полотна бумаги, когда варка проводится при $\text{pH} = 3$, а не при $\text{pH} = 4$ [72]. О значительном повышении белизны магний бисульфитной целлюлозы и ее выходе сообщалось на основании опыта работы предприятия фирмы Great Lakes Paper Co. [73] – 66% при бисульфитной варке вместо 62% при кислой сульфитной варке на Ca -основании [73]. Автор приводит более скромную цифру снижения содержания целлюлозы в композиции газетной бумаги – всего на 1%, отмечая, что при варке pH поддерживался на уровне 4–4,5 [73]. О смене оснований на одном из крупных предприятий США сообщалось в работе, где рассматривались преимущества и недостатки некоторых способов сульфитной варки. В 1960 г. производство целлюлозы с кислой сульфитной варки на Ca -основании было переведено на аммониевое основание. Это дало положительный эффект в отношении сокращения продолжительности варки, но вследствие сильного развития слизееобразования предприятие вынуждено было заменить его на натриевое. В 1965 г. способ варки был изменен на Na -бисульфитный. Наконец, в 1970 г. предприятие перешло на магний-бисульфитную варку. В результате этих изменений число Каппа, характеризующее содержание остаточного лигнина, возросло с 20 при варке на Ca -основании до 39 при магний-бисульфитной варке, что привело к повышению выхода и белизны целлюлозы. Последняя возросла с 62,4% в 1964 г. до 67,8% белого в 1970 г., что повысило качество вырабатываемой бумаги. Автор отмечает также два немаловажных обстоятельства: переход на способ Магнефит позволил внедрить систему регенерации, что снизило загрязнение водоемов по БПК на 80% и загрязнение атмосферы сернистым ангидридом вследствие отсутствия свободного SO_2 в варочных растворах [74]. Краткая принципиальная схема производства небеленой целлюлозы в котлах периодического действия по способу Магнефит и системы регенерации химикатов приведена на рис. 5.1. Содержимое котла (целлюлоза и щелок) после варки поступает на трехступенчатую промывную установку, где отбирается крепкий

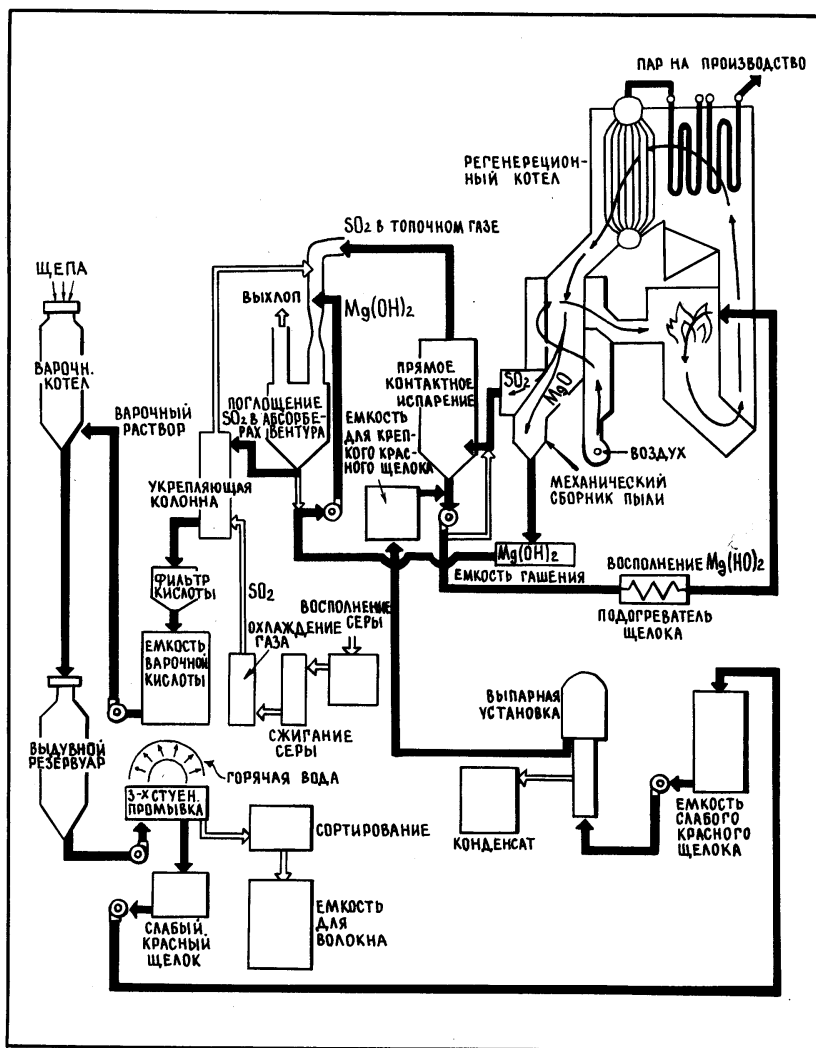


Рис. 5.1. Принципиальная схема варки древесины и регенерации химикатов и тепла при использовании Mg -основания

щелок, собираемый в баках, из которых он подается в многокорпусную выпарную установку. После упаривания щелок аккумулируется в емкостях, из которых насосом подается через форсунки в топочное пространство котла-

утилизатора. Предусматривается частичное или полное дополнительное упаривание дымовыми газами сконцентрированного щелока для повышения содержания в нем сухих веществ. Такой щелок совместно с обычным сжигается в топке котла, куда подается первичный и вторичный воздух. В результате образуется мелкодисперсная окись магния и газообразный сернистый ангидрид из сухих веществ щелока. Выходящая из топки газо-пылевая смесь разделяется на газовый поток и пылевой. Эта мелкодисперсная зола собирается в специальном сборнике, из которого направляется в бак-гаситель, где из MgO образуется суспензия $Mg(OH)_2$. Дымовые газы, содержащие сернистый ангидрид и имеющие высокую температуру, проходят через упаренный щелок, где он дополнительно концентрируется. Охлажденный газ в скрубберах Вентури взаимодействует с суспензией гидроокиси магния с образованием бисульфита магния, раствор которого поступает в специальную поглотительную башню, куда дополнительно подается охлажденный газообразный сернистый ангидрид от сжигания элементарной серы, восполняющей ее потери. После фильтрации варочный раствор поступает в баки хранения. Избыток газа возвращается в скрубберную установку [74].

Варка на Mg -основании стала широко применяться и в других странах. Например, в Швеции переход на Магнефит-процесс позволил варить смесь хвойных (ель, сосна) и лиственных пород (береза, бук, осина, ольха, дуб). Причем сырье поступает в виде балансов, отходов и щепы с различных деревообрабатывающих предприятий. Система регенерации обусловила резкое снижение загрязнения окружающей среды [75].

При бисульфитной варке можно шире использовать лиственные породы. Так, варку осины и березы вели при pH 3–3,8 с использованием Mg -основания. Конечная температура варки 150–158 °С, время варки 1,5–3 часа. В результате была получена целлюлоза с повышенными значениями физико-механических свойств. Она легко размалывается, что снижает расход энергии при подготовке массы [76]. Положительные результаты были получены после перехода завода с Ca -основания (кислая сульфитная варка) на магниевое по способу Магнефит при варке ели и бука. При $pH = 4$ варка ели велась при 160 °С, бука – 150 °С. Определение свойств целлюлоз показало, что бисульфитные хвойные целлюлозы по способности к размолу занимают промежуточное положение между трудноразмалываемыми сульфатными и легкосульфитными. В целом физико-механические свойства бисульфитных выше чем сульфитных. Это более четко выражено у целлюлоз из ели и менее из бука [77]. Большой экономический и экологический эффект был получен при переводе целлюлозного завода Цилина (ЧССР) с сульфитной варки на кальциевом основании без системы регенерации на магниевое основание с регенерацией химикатов и теплоты сгорания органической части. Варку стали вести двумя потока-

ми, один из них включал магнийбисульфитную варку буковой древесины, второй кислую сульфитную на Mg-основании. Система упаривания щелоков и сжигания одна. Потери серы в количестве 30 кг/т целлюлозы и MgO 35 кг/т восполняются за счет свежих химикатов, так что предприятие стало несравненно более приемлемым и с экономической, и с экологической точки зрения [78]. Особый интерес представляет собой, на наш взгляд, завод Lenzinger (Австрия). В начале 60-х гг. прошлого века он перешел с варки на Ca-основании на варку с Mg-основанием. Причем здесь разрабатывался иной вариант регенерации этого основания нежели метод Weyerhaeuser-Tomlinson-Babcock (фирма инженер-разработчик конструкции котлов). Отличие состоит в том, что топочный газ, содержащий MgO в виде пыли, и газ SO₂, очищается путем распыления воды с одновременным их охлаждением. При этом MgO уже в газовом потоке гидратируется с образованием Mg(OH)₂, что значительно упрощает конструкцию многих узлов регенерационной установки. Излишек воды направляется на приготовление варочной кислоты. После отстаивания и очистки кислота поступает на использование [79]. Степень регенерации серы 71%, MgO – 85%. Рассматривая этот процесс в более широком плане, авторы отмечают ряд других преимуществ. В частности, кислота на Mg-основании более стабильна, процесс делигнификации ускоряется, что ведет к увеличению выхода. Прочностные свойства получаемой на Mg-основании целлюлозы на 15% выше по сравнению с варкой на Ca-основании до одной и той же степени делигнификации [80]. О значении Mg-основания и его перспективности свидетельствует новый проект реконструкции крупнейшего предприятия земли Зальцбург (Австрия), направленный по существу на защиту окружающей среды [81]. Согласно ему очистные сооружения больше чем само целлюлозное предприятие. Они включают утилизационный котел специальной конструкции. Дымовой газ очищается в электрофилт্রে от MgO и затем обессернивается. В дальнейшем сера вновь возвращается в виде SO₂ в процесс. Поступление SO₂ в атмосферу составляет 0,5 кг SO₂ на 1 т целлюлозы, что не достигнуто еще ни одним предприятием. Выбросы в атмосферу соответственно сократятся не менее чем на 1500 т SO₂ в год. Концентрация SO₂ в очищенных топочных газах ниже 200 мг/м³ воздуха. Перед предприятием стоит проблема выбора схемы отбелики с целью минимизации загрязнения вод хлорорганическими соединениями [81].

Бисульфитная варка проводится также с использованием других растворимых оснований. Причем выбор этого вида варки неслучаен. При сравнительных исследованиях различных вариантов одно- и двухступенчатых варок с разными значениями pH варочных растворов, но одной древесины, был сделан вывод, что выход беленой целлюлозы с белизной

86–91% при варке на Na-основании выше на 1%, чем при использовании бисульфита магния. Некоторые прочностные свойства также были лучше при варке на бисульфите натрия [82]. При варке сосны десятью различными способами, в том числе бисульфитным на Mg- и Na-основаниях, особых преимуществ какого-либо способа не выявлено. Как и в предыдущей работе, выход был наибольший при двухступенчатой варке, когда на первой ступени pH составлял около 8 [83]. Сравнительные исследования бисульфитной варки на Na^+ -, Mg^{2+} - и NH_4^+ -основаниях древесины ели и лиственных пород показали преимущество Na-основания, так как количество отходов выше при использовании Mg^{2+} -, а белизна ниже на NH_4^+ -основании. При варке древесины до одинакового выхода целлюлозы наименьшее время требуется для NH_4^+ - и наибольшее при Na^+ -основании [84]. О некотором преимуществе Mg^{2+} -основания по сравнению с натриевым при достижении одной и той же степени делигнификации сообщается в работе, где бисульфитным способом варили древесину березы и осины. Для получения целлюлозы с выходом 52–55% требовалось затратить около 8% SO_2 от массы сухой древесины при температуре 165 °C и продолжительности 4,5–5,5 ч. [85]. Тем не менее на основании данных лабораторных и производственных сравнительных варок предприятие перешло на бисульфитный способ на Na-основании [86]. В результате выход целлюлозы возрос с 49,7 до 53,2%, но при меньшей степени делигнификации. За счет повышения температуры варки со 137 °C (кислая сульфитная варка на Ca-основании) до 166 °C время варки сократилось с 5 ч. 55 мин. до 4 ч. 15 мин. До перехода расход основания составлял 136 кг/т, серы 92 кг/т целлюлозы, после перехода на Na-основание он достиг соответственно 177 кг/т и 83 кг/т целлюлозы. Производительность варочного котла повысилась с 45,7 т/сут. до 64 т/сут., несколько возросли механические свойства. В то же время обращает на себя внимание резкий удельный рост основания на 1 т целлюлозы при довольно существенном повышении ее выхода [86]. В конце 80-х гг. прошлого века в РФ ряд предприятий по производству целлюлозы кислым сульфитным способом перешел на бисульфитную варку на натриевом основании. Это обосновывалось тем, что якобы из органических веществ щелока от кислой сульфитной варки используется всего 5–7% от исх. древесины, велико загрязнение атмосферы SO_2 . При бисульфитной варке снижаются выбросы SO_2 в 2–3 раза, на 20% (? автор) сокращается содержание органических веществ в щелоке, увеличивается производительность за счет повышения выхода целлюлозы, и улучшаются ее качественные показатели [87]. При степени провара 28–30 ед. бисульфитная целлюлоза хорошо отбеливается, а ее выход после отбелки якобы на 3–4% выше, нежели целлюлозы кислой сульфитной варки, а прочность возрастает на 20%. При этом для отбелки

рекомендовалась схема, которая требует больших затрат на реально функционирующем предприятии и не исключает образование хлорорганических веществ [87]. Однако наряду с известными положительными показателями натрийбисульфитной варки, в работе фигурируют цифры, явно дискриминирующие кислую сульфитную: якобы «из органики используется 5–7%...». На самом деле 7% являлось минимумом, который говорил о существенных недостатках на всех этапах производства: плохая промывка, многочисленные утечки, некачественная подготовка щелока и т. д. Обычно при выходе целлюлозы 50,0% и использовании Na-основания выход РВ превышает 16% от исходной древесины [48, с. 549]. Согласно данным производства реален выход РВ в количестве 180–190 кг на 1 т целлюлозы. Все это свидетельствует не о 5–7% утилизируемых органических веществ. Более того, авторы пишут, что pH варочного раствора составлял 2,4–3,5 [87]. Можно ли считать такую варку бисульфитной? В другой подобной публикации указывалось, что при выходе 57% (на 5% больше, чем при кислой сульфитной варке) количество органических веществ в щелоке уменьшится на 17–18% [88]. Повышенный выход при варке даст прирост общего количества целлюлозы на 10%. В действительности переход на бисульфитную варку привел к выходу целлюлозы 51,4% от исх. древесины вместо ожидавшихся 57%, расход соды составил 175 кг на 1 т целлюлозы, а серы 102 кг, эффективность работы биологических очистных сооружений значительно снизилась. Из заявлявшихся эффектов реальными оказались – снижение загрязнения атмосферы сернистым ангидридом и некоторое повышение прочностных характеристик целлюлозы. Тем не менее вместо заявленных 88–89% древесной массы в композиции газетной бумаги количество ее составляет 75–82%.

Высказанные в этих работах утверждения о снижении на 17–20% содержания органических веществ в щелоке и следовавший из этого тезис о якобы улучшении очистки сточных вод на станциях биологической очистки неправомерен.

Особенностью бисульфитной варки на любом основании является неполнота гидролиза перешедших в раствор гемицеллюлоз. Это касается варки и хвойных, и лиственных пород. При кислой сульфитной варке в олигомерной форме остается гораздо меньшая часть и то, если варка велась при температуре ниже 135 °С. При бисульфитной варке и в самом ее конце существенная часть гемицеллюлоз остается в виде олигомеров [89, 90]. Изучение СП и состава гемицеллюлоз в щелоке бисульфитной варки показало, что СП олигомеров в конце варки соответствует их значениям в начальных стадиях кислой сульфитной варки [89]. Среди продуктов промежуточного гидролиза гемицеллюлоз присутствуют в начале варки ос-

колки арабиногалактана, а в конце галактоглюкоманнана, глюкоманнана и ксилана. Аналогичное исследование щелоков от магний-бисульфитной варки древесины ели подтвердило сохранение значительной части гемицеллюлоз в форме олигомеров в конце процесса. Авторы считают, что при бисульфитном процессе в целлюлозе больше остается глюкоманнана вследствие меньшей кислотности варочного раствора. Интересным обстоятельством представляется меньшее отщепление от него ацетильных групп при повышенной его сохранности в целлюлозе, хотя как раз считалось, что большая их потеря способствует при кислой варке стабилизации содержания глюкоманнана в волокнах. Согласно данным авторов, уже через 2 часа варки при 155 °С в щелоче отсутствует арабиноза. О неполноте гидролиза свидетельствуют величины СП олигосахаридов: в начале варки СП гексозанов равно 62, в конце 3, у пентозан (по существу ксилана) соответственно величины равны 75 и 4 [90]. Наряду с неполным гидролизом потери моносахаридов происходят вследствие большего развития процесса окисления их в альдоновые кислоты, что объясняется высоким содержанием бисульфит-ионов. Продукты промежуточного гидролиза гемицеллюлоз от бисульфитной варки осаждали и гидролизировали их серной кислотой. После чего из раствора удаляли ее и нейтральные сахара. Анализ оставшихся органических кислот показал присутствие повышенного количества манноновой, тогда как глюконовой и галактоновой кислот содержалось меньше [91]. Для доказательства интенсивности окисления альдегидных групп в условиях биосульфитного процесса варке подвергали хлопок, из которого затем была выделена глюконовая кислота в повышенном количестве [91]. Потери моносахаридов имеют место не только за счет образования альдоновых, но и углеводсульфоновых кислот. Снижение количества сахаров при бисульфитной варке некоторые авторы оценивают в 40% [92]. Они считают, что преобладает реакция сульфонирования сахаров, а не окисления в альдоновые кислоты и наблюдается повышенное образование летучих кислот при варке лиственных пород [92].

Это согласуется с большим содержанием ацетильных групп у 4-0-метил-D-глюкуронооксила лиственных нежели у глюкоманнана хвойных. Содержание в дувочных газах летучих кислот, состоящих в основном из уксусной кислоты, было показано при натрий-бисульфитной варке сосны. Одновременно в них были обнаружены летучие фенолы и терпены, среди которых присутствовали α -пинен, камфен, мирцен, п-цимол и др. [93]. О существенно меньшем содержании моносахаридов в бисульфитных щелоках сообщалось неоднократно, например в работах, где изучался состав щелоков от варки хвойной древесины [94, 95]. Рассматривая подробно состав щелоков кислой сульфитной варки на Са-основании при выходе

целлюлозы для бумаг 50%, автор на основании анализа всех его составляющих установил, что из 1000 кг сухих веществ 162 кг приходится на гексозы (манноза, галактоза, глюкоза), а 55 кг на пентозы (ксилоза, арабиноза). Таким образом, моносахариды составляют 22% сухих веществ. Кроме того, альдоновые кислоты составляют 44 кг, и уксусная кислота – 57 кг. При анализе натрий-бисульфитного щелока при выходе целлюлозы 54% на моносахариды приходится всего 7% и уксусную кислоту 1,7% от сухих веществ. Автор делает однозначный вывод: вследствие низкого содержания моноз и неполного гидролиза гемицеллюлоз использовать такой щелок для утилизации моносахаридов с получением этилового спирта и кормового белка совершенно нецелесообразно [95]. Лабораторный и производственный опыт биохимической переработки бисульфитных щелоков полностью подтвердил этот вывод и мнение многих специалистов.

Высказывания некоторых авторов о низкой эффективности процессов использования моносахаридов при кислой сульфитной варке тенденциозны, так как они не говорят при этом, что отбор щелоков и соответственно количество аккумулированных сахаров до сих пор ведется по технологии XIX в. – промывка в сечах, когда часто количество использованного щелока не превышает 60% от возможного [96]. В связи с этим считаем целесообразным привести сравнительные данные по выходу спирта и побочных продуктов при кислой сульфитной варке основных лесобразующих пород Скандинавии и Северо-Запада РФ на Са- и Mg-основаниях, так как до сих пор они фигурировали в виде отдельных фрагментов. При обсуждении результатов исследований (табл. 5.3) следует учесть, что варка велась в жестких условиях (конечная температура 146 °С, продолжительность стоянки при варке хвойных от 100 до 160 мин., лиственных 210–265 мин.) с целью получения целлюлозы для химической переработки [97]. Этим объясняется относительно низкий ее выход. Все целлюлозы, за исключением сосновых, практически не содержали непровара. Небеленые целлюлозы из ели при большем выходе по сравнению с таковыми из сосны независимо от вида основания содержали существенно меньше остаточного лигнина. При варке сосны непровар составил 4% на Са- и 2,1% на Mg-основании. Кроме того, использование последнего позволило получить небеленую целлюлозу с несколько большим выходом при меньшей величине числа Каппа, т. е. лучшей делигнификации. Тем не менее следует признать, что кислая сульфитная варка сосны дает целлюлозу, существенно уступающую еловой по таким основным показателям как выход, непровар, степень делигнификации. К этим недостаткам следует добавить такие, которые не приведены в работе, но общеизвестны – пониженная белизна и высокая смолистость. Обращаясь к составу моносахаридов щелоков, можно отметить, что он соответствует традиционным представлениям: при варке хвойных преобладает

Таблица 5.3. Характеристика моносахаридного состава щелоков кислой сульфитной варки на Ca^{2+} - и Mg^{2+} -основаниях древесины основных лесобразующих пород, выход этилового спирта и побочных продуктов, кг/т сухой массы [97]

Порода	Береза		Сосна		Ель		Ольха		Ель	
Основание	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+*}	Mg^{2+*}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Выход небеленой сортированной целлюлозы, % от исх. древ.	43,1	42,9	41,5	42,8	44,7	45,2	43,7	42,5	46,0	46,4
Величина Каппа	15,0	11,3	15,0	11,3	6,9	6,1	17,9	15,8	6,1	5,8
Удельный вес щелока, т/м ³	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Содержание сухого в-ва, кг/м ³	124	123	121	126	127	124	130	128	124	127
Состав моносахаридов:										
галактоза	8,1	6,5	35,5	26,2	30,7	23,4	5,4	3,9	16,9	17,3
глюкоза	14,5	13,0	41,3	36,5	40,2	43,5	32,3	21,9	37,9	34,6
манноза	20,2	14,6	128,1	107,1	137,8	122,6	21,5	12,5	120,2	120,5
арабиноза	+	+	9,9	11,4	11,0	8,1	—	—	7,3	6,3
ксилоза	223,0	177,2	66,1	65,1	63,0	61,3	156,2	164,8	56,5	53,5
Редуцирующие сахара	316,0	294,3	327,3	300,8	299,2	291,9	296,1	303,9	295,2	285,0
Сбраживаемые сахара**	54,0	—	206,6	190,5	223,6	198,4	50,8	44,5	162,1	166,9
Галактоза + глюкоза + манноза	43,5	34,1	204,9	169,8	208,7	189,5	59,2	38,3	175,0	172,4
Выход спирта	5,7	0,8	86,5	80,5	89,5	83,0	14,6	3,9	76,0	76,0
Содержание в щелоке:										
общего фурфурола	41,1	40,6	35,5	34,1	34,6	34,7	39,2	39,8	39,5	36,2
своб. фурфурола	16,4	11,3	5,1	5,8	6,7	6,4	11,0	9,5	4,4	3,1
уксусной к-ты	125,3	130,7	48,2	43,90	51,0	44,0	119,9	94,5	43,5	41,4

*Примечание.**Непровар 4,0%, непровар 2,1%; **как разница редуцирующих сахаров до и после сбраживания.

манноза, лиственных – ксилоза. Примечательным здесь представляется присутствие всех пяти моноз, несмотря на жесткие условия варки. Причем в щелоках от варки хвойных галактоза составляет 10–14% от гексозных сахаров, а арабиноза от пентозных. Практически полное отсутствие последней в щелоках от варки лиственных можно объяснить, очевидно, чрезмерно длительной стоянкой (210–265 мин.) на конечной температуре. Выход этилового спирта намного больше из щелоков хвойных пород, что естественно вследствие преобладания гексозных моносахаридов. Наряду с этанолом из пентозных моносахаридов был получен фурфурол – важный стратегический продукт. Обращает на себя внимание то, что выход его из щелоков от варки лиственных и хвойных пород существенно не различается, хотя содержание пентоз у первых в 3 и более раз выше, нежели у вторых. К сожалению, авторы этот факт никак не комментируют [97]. Выход же уксусной кислоты соответствует содержанию ацетильных групп в исходном сырье – он выше в 2,0–2,5 раза из щелоков лиственных пород нежели из хвойных. При сравнении вида основания можно отметить тенденцию повышения общего количества редуцирующих

веществ, гексозных моноз и соответственно выхода спирта при варке хвойных на Са-основании. Авторы провели специальный опыт по выявлению влияния предварительного концентрирования щелока на выход этилового спирта. В опыте использовали производственный щелок. Его упаривание с повышением содержания сухих веществ привело к возрастанию выхода спирта. Очевидно, это можно объяснить освобождением гексозных моносахаридов из альдегид-бисульфитных соединений с включением их в процесс спиртового брожения (табл. 5.4).

Таблица 5.4. Эффект концентрирования производственного щелока на выход этилового спирта [97]

	Показатели щелока			Выход этилового спирта, лабораторная ферментация			
	содержание сухого в-ва, %	плотность, г/см ³	pH	л/м ³	кг/м ³	л/т сухого в-ва	л/м ³ щелока
Производственный щелок, Са-основание	9,39	1,0406	2,0	10,5	8,3	107,5	10,5
Концентрирование щелока в лаборатории	18,25	1,0812	2,4	23,0	18,3	116,6	11,4

При сопоставлении кислой сульфитной варки с бисульфитной следует подчеркнуть, что при проведении первой имеются реально отработанные производственные процессы утилизации углеводов (в моносахаридной форме) с получением разнообразной продукции [67], что уже отмечалось. В этом случае выход целлюлозы и прочностные свойства несколько ниже, чем при бисульфитной варке. При использовании Mg-основания отработаны технология и оборудование для утилизации химикатов и энергетического потенциала органической части. Этим самым возможно полное, вариантное использование всей исходной биомассы.

При бисульфитной варке важным преимуществом является получение целлюлозы повышенного выхода за счет снижения отходов. Точка дефибрирования – способность целлюлозной массы разделяться на волокна без размола щепы – наступает при повышенном содержании остаточного лигнина и гемицеллюлоз, т. е. процесс прерывается раньше нежели при кислом сульфитном способе. Кроме того, сама варка протекает за более короткий срок, что открывает перспективу повышения производительности предприятия при этом же варочном оборудовании. Однако это требует существенного увеличения мощностей выпарной установки, так как общий объем щелоков возрастает. Щелок от бисульфитной варки не целесообразно использовать в биохимических процессах, так как недостаточно моносахаридов вследствие неполноты гидролиза гемицеллюлоз и превращения их существенной части в другие

производные. Этим самым возможности бисульфитного способа жестко ограничены, и он может быть экономически эффективным только в случае утилизации щелоков с регенерацией химикатов, а это реально только при использовании Mg-основания. Таким образом, бисульфитный способ оправдывается тогда, когда приоритет отдается производству бумаги с регенерацией щелоков. Поэтому, на наш взгляд, для перевода предприятия с кислой сульфитной варки на натрий-бисульфитную без системы регенерации нет никаких оснований. Более того, такой перевод ведет только к ухудшению всех экономических показателей и резкому снижению эффективности работы биологических очистных сооружений. Вместо декларированного снижения содержания органических веществ в бисульфитном щелоке на 17–20% [87, 88], количество их только возрастет, так как масса не утилизируемых олигосахаридов и продуктов окисления и сульфирования сахаров превышает повышение выхода целлюлозы на несколько процентов. Все эти соединения не утилизируются в необходимой мере активным илом при биологической очистке и загрязняют поверхностные воды.

Поэтому следует признать совершенно справедливой концепцию, основанную на полном и комплексном использовании исходного древесного сырья именно при кислой сульфитной варке в сочетании с Mg-основанием как оптимальную [98]. Эта концепция тем более справедлива в настоящее время, когда цены на нефть и продукты ее переработки, в частности синтетический этанол, возросли в несколько раз, и производство энергоносителей методами биотехнологии [67] становится экономически выгодным.

Неоднократное внимание к Mg-основанию независимо от способа варки объясняется созданием и функционированием эффективных систем регенерации щелока. Для натриевого основания, несмотря на многочисленные разработки, такого способа создать не удалось.

Нужно отметить, что переход на Na-основание придал новый стимул сульфитной варке, так как именно использование его позволило менять pH варки в диапазоне от 1,5 до 11 и тем самым сделало процесс невероятно гибким. Na-основание открыло новые перспективы. Это позволило разработать способы ступенчатых варок с изменением pH на каждой ступени, что в свою очередь создало возможности использовать различные древесные породы и в широких пределах менять свойства волокнистых масс. В этом плане можно отметить варки, когда на первой ступени pH поддерживается около 6 или 8 при использовании составов бисульфит + моносльфит или моносльфит. В этих условиях наряду с сульфированием лигнина идет стабилизация глюкоманнана у хвойных за счет отщепления ацетильных групп. Вследствие этого при дальнейшей кислой суль-

фитной варке целлюлоза имеет повышенный выход, а щелок моносахариды в количествах, оправданных при биотехнологиях. Однако процессы усложняются, возникает необходимость получать на производстве жидкий SO_2 или его концентрированный раствор для второй ступени. Система получения жидкого SO_2 из сдвучных газов была разработана и внедрена на ряде предприятий в Скандинавских странах [99, 100]. Всего способов с различным значением pH при одно- или двухступенчатых варках на Na-основании было разработано не менее десятка [5, с. 248; 83]. Такая гибкость способа обуславливалась именно натриевым основанием, так как моносльфит магния ограниченно растворим и выпадает в осадок с увеличением pH более 6. Тем не менее технологичность при регенерации щелоков на Mg-основании сделали его приоритетным.

5.1.5. Особенности варки сосновой древесины

Сосна преобладает среди лесообразующих пород таежной зоны РФ. Она является главной породой и в Скандинавских странах. Тем не менее кислым сульфитным способом варили ель и пихту. При варке сосны часто получалась так называемая «черная варка», т. е. щепка не разделялась на волокна и имела черный цвет. Во многих случаях варка сосны приводила к большому количеству непровара (отходов при грубом сортировании), и всегда целлюлоза имела высокую смолистость, что крайне затрудняло ее последующую переработку. Поэтому сосну старались исключить из состава сырья для кислой сульфитной варки. Исследования показали, что причина указанных негативных явлений состояла в присутствии в ядровой части сосны соединений фенольного характера – пиносильвина и его монометилового эфира. Присутствие этих соединений ведет к развитию реакций конденсации, т. е. связыванию отдельных макромолекул между собой. Так как эти соединения сконцентрированы в ядровой части, то и непровар образуется в основном из нее, тогда как заболонь того же дерева или молодая древесина сосны, у которой ядро еще отсутствует, проваривается с приемлемым количеством непровара, хотя и в той и в другой древесине смолы содержится больше, нежели в ели [101]. Однако автор считает, что этот фактор не единственный и недостаточная провариваемость обусловлена худшей пропиткой именно ядровой части. В качестве доказательства он считает увеличение содержания остаточного лигнина от периферической части ядра к центру, а также возрастающую неоднородность провара волокон в том же направлении [101]. Автор полагает, что чем выше концентрация свободной SO_2 , тем лучше результаты, но качество ее оставляло желать много лучшего. Более того, конечная температура кислой сульфитной варки на Ca-основании не должна пре-

вышать 130 °С. Такие операции как пропарка, вакуумирование сказывались положительно в малой степени. Введение формальдегида в варочный раствор приводит к связыванию низкомолекулярных фенолов (пиносиллин и др.). Хотя количество непровара снижается, но все же целлюлоза имеет темный цвет, очень высокую костричность и смолистость (до 3,9%). С учетом полученного опыта лабораторных варок сосну стали варить в условиях производства. Тем не менее непровар составлял около 16% [101], что нельзя признать приемлемым. Варки показали, величина ядра оказывает влияние на долю непровара – при содержании ядра в количестве 40% непровар составлял 5–10%, повышение его до 60–65% увеличивало непровар до 10–16% [101]. Мнение о существенной роли плотности древесины ядра, обусловленной повышенным содержанием смолистых веществ, доказывалось варкой древесины, проэкстрагированной диэтиловым эфиром. На заболони сосны удаление смолистых веществ сказалось незначительно – результаты были примерно такими же, что и при варке исходной древесины. Последовательное извлечение из ядровой древесины смолистых (диэтиловым эфиром) и фенольных (ацетоном) соединений улучшило процесс делигнификации, но целлюлоза все же содержала высокий процент лигнина [102]. Авторы связывали это с якобы большей плотностью ядра по сравнению с заболонью, либо с неполным удалением фенольных компонентов. В этой связи необходимо отметить, что, наоборот, плотность заболони всегда выше сердцевины, и хотя она несколько возрастает за счет отложения ядровых веществ, но ядро все равно уступает периферии ствола по значению плотности. Возможно, стойкий эффект большего содержания в целлюлозе остаточного лигнина даже после удаления экстрактивных веществ связан с тем, что в процессе ядрообразования некоторые соединения вступают в химическое взаимодействие с лигнином, что предопределяет его повышенную склонность к процессам конденсации. Обычно отложение ядровых веществ рассматривается как чисто физическое явление.

Хотя авторы придавали большое значение процессу пропитки, как этапу, обеспечивающему успешное проведение самой варки, тем не менее они провели эксперименты, показавшие приоритетное влияние экстрактивных веществ. Эфирно-ацетоновым экстрактом ядра сосны была пропитана древесина ели в виде опилок, затем подвергнутых кислой сульфитной варке. В результате был получен твердый остаток с выходом 65,9% от исходных опилок, в котором содержалось 89,6% лигнина от его исходного количества в древесине. Это значит, что в ходе варки произошло взаимодействие лигнина ели с определенными компонентами экстрактивных ядровых веществ сосны с образованием нерастворимого соединения, т. е. вместо делигнификации произошла конденсация лигнина [102].

О худшей провариваемости древесины сосны при кислой сульфитной варке в возрасте технической спелости (90 лет), т. е. содержащей сформировавшееся ядро, свидетельствуют результаты сравнительных опытов, когда одновременно варили ее и сосну молодого возраста (24 года) без ядровой части [103]. Если из последней была получена целлюлозная масса с выходом 57% от исх. абс. сух. древесины, в которой лигнина содержалось 7,5%, то за то же время твердый остаток от варки спелой сосны невозможно было разделить на волокна, и содержание лигнина составляло в нем 12,6% [103]. Целлюлозы из древесины сосны с выраженной ядровой частью всегда имеют пониженную белизну. В частности, это было показано при варке новозеландской сосны, когда в процессе воздействия сульфитного раствора образуются производные стильбена, придающие целлюлозе розовый цвет и ухудшающие ее белизну [104].

Как отмечалось, переход на растворимые основания несколько расширял возможности кислого сульфитного способа в отношении сырьевой базы, но при варке сосны целлюлоза содержала высокий процент непровара и смолы [19, 101], особенно «вредной», т. е. легко оседающей на оборудовании и продукции. Более существенные возможности растворимых оснований были реализованы при переходе на бисульфитный вариант при величине $\text{pH} = 3,5\text{--}4,5$. Этим самым избегали возникновения взаимодействия лигнина с фенольными компонентами, характерными для ряда ядровых пород, в особенности сосны. Еще более эффективным вариантом с точки зрения предотвращения возможной реакции конденсации лигнина с фенольными компонентами представляет проведение варки в две ступени, когда в первой из них древесина подвергается воздействию сульфитными растворами с pH 6 или pH 8 (способ Stora-6, Stora-8). Такая обработка, как уже отмечалось, ведет к стабилизации глюкоманнана, что вызывает повышение выхода целлюлозы за счет гемицеллюлоз и снижение смолистых веществ. Вторая ступень может проходить в кислой среде, когда нестабилизированные гемицеллюлозы гидролизуются до моноз, утилизация которых осуществляется биотехнологическими методами. Такие варианты как раз предусматривались для древесины сосны, когда можно было получить целлюлозу, пригодную для отбелки с повышенным выходом и улучшенными прочностными показателями [105]. С другой стороны, разработка новых приемов варки с повышенным значением pH рассматривалась как возможность расширения сырьевой базы сульфитных способов, так как лесовосстановление происходило в значительной степени за счет сосны, которую не использовали при кислой сульфитной варке [106].

Таким образом, сульфитные способы варки сосны по сравнению с елью дают целлюлозу более низкого качества при большей продолжи-

тельности процесса – высокий процент непровара, пониженный выход сортированной массы, сравнительно низкая белизна при повышенной смолистости, в том числе «вредной», отсутствие такого важного побочного продукта как талловое масло. Все эти недостатки относятся к технически спелой и в особенности перестойной древесине. При сульфитной варке часть смолы диспергируется в щелоке, значительная часть остается в целлюлозной массе [107]. Смоляные и жирные кислоты в производстве сульфитной целлюлозы не рассматриваются как ценный сырьевой ресурс, полностью отсутствуют технологии или процессы выделения и сбора экстрактивных веществ, которые оцениваются только с негативной стороны как крайне нежелательные примеси, наносящие урон предприятию за счет простоев для чистки и промывки оборудования от «смоляных» отложений и брака продукции по этой же причине. В связи с проблемой смоляных затруднений можно отметить, что она охватывает более широкий спектр производств, а не только сульфитный способ, но тем не менее наиболее остро проявляется в этих видах варки. Учитывая качество целлюлозы, потерю ценных продуктов и затруднения при переработке волокнистой массы – все это послужило веским основанием для признания нецелесообразным использовать сосну в производстве целлюлозы сульфитным способом.

Однако это не значит, что сосновая древесина совершенно непригодна для получения целлюлозы этими видами варок. Как показали многочисленные эксперименты, древесина сосны до образования ядра является полноценным сырьем, что более подробно будет показано далее.

5.1.6. Регенерация химикатов и энергетического потенциала щелоков сульфитных способов варки

Исторически при кислом сульфитном способе получения целлюлозы многие годы использовалось Са-основание, получаемое из природного известняка при взаимодействии его с водным раствором сернистого ангидрида. Дешевизна известняка, топлива и возможность безнаказанного сброса отработанных щелоков в поверхностные водоемы являлись главными причинами отсутствия систем регенерации. Даже к началу 70-х гг. прошлого века в США большинство предприятий, использовавших Са-основание, не имели системы регенерации. Из 11 таких заводов 3 должны были быть закрыты в ближайшие годы. 9 сульфит-целлюлозных предприятий, работавших на Mg-основании, имели выпарные установки и системы регенерации. Два завода из 4-х без очистных сооружений планировали перейти на Na-основание с созданием системы регенерации. В целом за период с 1965 по 1972 гг. в США закрылось 16 сульфит-целлюлозных

заводов, но 10 предприятий приобрели оборудование для регенерации химикатов. В Канаде ситуация с утилизацией щелоков обстояла еще хуже. В стране функционировало 35 сульфит-целлюлозных заводов, 20% всей целлюлозы производилось на Са-основании, но только 2 предприятия утилизировали лигносульфонаты щелоков. Около 20% целлюлозы в стране производили на NH_4 -основании, но ни на одном не было систем регенерации. Основное количество целлюлозы получали на Na-основании, но только одно предприятие имело регенерационную установку [108]. Указанная обстановка объясняется отчасти также трудностями, с которыми столкнулись предприятия, работавшие на Са-основании. Для любого вида утилизации щелоков их необходимо было сконцентрировать минимум до 50–55% сухого вещества. В процессе выпарки происходила гипсация оборудования, т. е. отложение солей, в основном гипса, что резко ухудшало процессы теплообмена и вызывало коррозию оборудования. К этим результатам приводит и отложение органической накипи [48, с. 577]. Поэтому оборудование приходилось периодически останавливать для его чистки. В частности, для этих целей использовали кислый конденсат от упаривания щелоков [109]. На тех редких предприятиях, где все же щелок, содержащий Са-основание, сжигался, не предусматривалась регенерация химикатов из-за дешевизны природного известняка, а утилизировали теплотворную способность органических соединений [110; 48, с. 583]. С переходом на растворимые основания возникла необходимость их регенерации, одновременно были приняты меры по ограничению загрязнения природной среды, и возросла стоимость энергоносителей. Все это обусловило интенсификацию усилий по разработке систем регенерации щелоков сульфитного способа, тем более что для сульфатной варки эта проблема давно была успешно решена.

При рассмотрении способов утилизации щелоков на растворимых основаниях выясняется, что для каждого из них разрабатывались свои специфические технологии с учетом поведения их солей при высоких температурах в топках котлов-утилизаторов. Наиболее простая система была создана для щелоков на Mg-основании, основной особенностью которой является способность сульфата магния при высоких температурах разлагаться на MgO и SO_2 . Так как реакция протекает с избытком воздуха, то подача его регулируется для предотвращения окисления сернистого ангидрида в серный. Кроме того, сжигание ведется в определенном диапазоне температур, так как при превышении 1000 °C получается инертный MgO , неспособный взаимодействовать с водой с образованием гидроокиси магния [111]. На способности сульфата магния разлагаться на указанные компоненты основано использование его в качестве добавки для восполнения потерь при сжигании щелоков вместо MgO [112]. Несмотря на успешность системы

регенерации на Mg-основании, она непрерывно совершенствуется, особенно в конструкции узлов, интенсифицирующих взаимодействия магниевой суспензии с газом, содержащим SO_2 [113, 114].

Особо большое внимание было уделено регенерации щелоков на Na-основании. Работы по созданию эффективных систем велись в разных странах. В частности, несколько способов было разработано в Финляндии. Так, например, способ «Sivola» был претворен в промышленном масштабе на предприятии Tampella Oy [115]. Вид варки при этом роли не играет. Отработанный щелок упаривают до концентрации сухих веществ около 55%, который сжигают в регенерационном котлоагрегате. Образовавшийся плав состоит из Na_2S , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и примесей других солей. Плав растворяют, и полученный зеленый щелок карбонизируют – насыщают углекислым газом в две ступени. На первой из них используется топочный газ после охлаждения и очистки. При этом образуются частично бикарбонат и бисульфид, которые поступают на вторую ступень карбонизации, осуществляемую подаваемым под давлением чистым CO_2 . При этом происходит выпадение осадка бикарбоната натрия и выделение H_2S в газовую фазу. Газы от второй ступени карбонизации направляются в серную печь, где H_2S окисляется до SO_2 . Суспензия бикарбоната поступает в специальный аппарат – декарбонизатор, где она нагревается до 95–100 °C, в результате чего бикарбонат разлагается на CO_2 и соду. Углекислый газ собирается в газгольдере, из которого поступает на вторую ступень карбонизации. Раствор карбоната натрия из декарбонизатора подается в реактор, где реагирует с раствором бисульфита, полученным при поглощении сернистого ангидрида раствором соды. При этом образуется моносульфит и CO_2 . Последний направляется в газгольтер, а раствор моносульфита используется в качестве варочного или реагирует с дополнительным количеством SO_2 в зависимости от вида варки [48, 115]. Двухлетний опыт эксплуатации Sivola-процесса при получении моносульфитной целлюлозы с указанной системой регенерации оценивался с положительной стороны. Процент регенерации натрия составлял 85%, а серы – около 65% [116]. Автор делает вывод, что этот метод позволяет использовать теплоту сгорания органической части, вернуть в производство основную массу химикатов, предотвращает загрязнение водоемов щелоками, устраняет коррозию оборудования [116]. Наряду с указанным способом там же был разработан Tampella-процесс регенерации щелоков на Na-основании. Основное отличие его от Sivola-процесса состоит в том, что сульфид натрия зеленого щелока превращается в карбонат натрия с вытеснением H_2S путем использования рециркулирующего раствора бикарбоната натрия [117]. В Швеции еще в 30-е гг. XX в. на основе многолетних экспериментов был внедрен в производство так называемый

«Стура Коппарберг»-процесс. Основное отличие этого способа регенерации состоит в том, что вытесненный из сульфида натрия углекислым газом сероводород в специальном реакторе взаимодействует с сернистым ангидридом с образованием элементарной серы, которая далее сжигается в серной печи. Образующийся сернистый ангидрид частично направляется в реакторы для реакции с сероводородом, частично взаимодействует с карбонатом натрия с образованием бисульфита или моносulfита натрия [117, 118]. Этот способ нашел применение и на предприятиях США [118].

В Японии был запатентован также способ регенерации щелоков на Na-основании [119, 120]. Он характеризуется тем, что карбонизация солей после упаривания и сжигания щелоков производится не в растворе, а в твердой фазе. Плав, содержащий как обычно Na_2S , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и др. соли, охлаждается и измельчается, после чего он в специальном реакторе взаимодействует с CO_2 топочных газов и любых других процессов, связанных с его выделением. В результате сульфид натрия превращается в карбонат, который растворяют в воде, а выделившийся H_2S с избытком CO_2 направляется в печь, где окисляется до SO_2 . Охлажденный газ направляется на поглощение раствором соды. В итоге получается раствор бисульфита натрия или сульфита натрия, т. е. варочный раствор, а выделившийся углекислый газ используется для карбонизации измельченного плава [119, 120]. В США был разработан и применен свой способ утилизации щелоков от моносulfитной варки на Na-основании («Мид Корпорейшн»-процесс), который считается одним из самых простых. Раствор плава после сжигания щелоков, пройдя предварительную карбонизацию, направляется в абсорбер, куда подается топочный газ от котлоагрегата, содержащий наряду с CO_2 также SO_2 как продукт окисления сероводорода от процесса карбонизации. В абсорбере частично карбонизированный плав реагирует с SO_2 с образованием моносulfита, а газы с CO_2 , вышедшие из него, частью после улавливания SO_2 , направляются в атмосферу, а частью в батарею скрубберов для предварительной карбонизации раствора плава [48, с. 600]. Известен ряд других технических решений по утилизации натриевых щелоков, где основным процессом остается перевод Na_2S в Na_2SO_3 или NaHSO_3 . Например, в одном из патентов предлагается на плав, содержащий Na_2S и Na_2CO_3 , воздействовать CO_2 и паром при температуре выше 851°C . В результате образуется Na_2CO_3 и выделяется сероводород, который вместе с другими газами направляется в топочное пространство котлоагрегата, где он окисляется до сернистого ангидрида. Из топочных газов вначале улавливается SO_2 , а затем CO_2 , который направляется в реактор, где протекает описанная ранее реакция карбонизации. Сернистый ангидрид при взаимодействии с содой образует NaHSO_3 и/или Na_2SO_3 , используемыми для варки [121].

Большой интерес представляет не выделение сероводорода, а прямое окисление сульфида натрия кислородом в сульфит натрия. Однако было обнаружено, что наряду с сульфитом натрия образуется и тиосульфат в количествах, недопустимых для варочных процессов. Такие реакции протекали в растворах плава. Как показали эксперименты, при окислении твердого плава тиосульфат не образуется. При твердофазном окислении необходимо определенное время и мелкодисперсное состояние плава. В качестве окислителя использовался кислород воздуха, насыщенный водяным паром. При температуре 200 °С 96% Na_2S переходило в сульфит натрия, а при более высокой окислялся весь сульфид натрия. Окисление сульфида в сульфат натрия происходило только при температуре выше 250 °С [122]. Подобная работа была проделана в США, где создана непрерывно действующая установка по прямому окислению раздробленного плава увлажненным воздухом. Однако в работе отмечается, что наряду с сульфитом натрия (целевой продукт) образуется также и тиосульфат, содержание которого зависит от температуры, влажности воздуха и степени измельчения плава [123].

Одним из направлений, казавшимся перспективным, было прямое насыщение раствора плава сернистым ангидридом. При этом карбонат натрия переходит действительно в сульфит натрия, но сульфид натрия переходит не в сульфит, а в тиосульфат. Такой раствор не может использоваться в качестве варочного. Однако исследования показали, что при определенных условиях, а именно: повышенная температура, тонкое распыление газа SO_2 в растворе плава и определенный вакуум, – тиосульфат образуется в минимальных количествах. Проверка на ползаводской установке показала перспективность этой разработки [124]. В другом способе в раствор плава, находящегося в состоянии интенсивного кипения, добавляют NaHSO_3 в количествах, необходимых для полного взаимодействия с Na_2S , и затем раствор смеси солей разбрызгивают в специальной камере, куда подается водяной пар. В результате выделяется H_2S и CO_2 и образуется моносulfит натрия. Парогазовая смесь охлаждается для отделения воды, а неконденсируемые газы направляются на сжигание. Образовавшийся из H_2S SO_2 охлаждается и поглощается раствором моносulfита с образованием бисульфита натрия. Часть раствора направляется в варочный отдел, другая – в систему регенерации. Авторы утверждают, что при таком способе варочный раствор содержит минимум тиосульфата, степень утилизации серы составляет около 60%, а натриевого основания более 90% [125, 126].

Весьма кратко и схематично представленные выше процессы регенерации щелоков на Na-основании являются лишь частью разработок в этой области. В обзоре за 1971 г. упомянут еще целый ряд технологий подобного типа [117]. В представленных выше способах регенерируются

все основные целевые составляющие – натриевое основание, сера и тепловая энергия органической части щелоков, т. е. происходит комплексная утилизация всей массы щелоков. При этом следует подчеркнуть, что такие технологии сложны, многоступенчаты, требуют оборудования разного типа, энергозатратны и связаны с выделением, аккумулярованием и перемещением больших объемов таких токсических газов, как H_2S и SO_2 , что, конечно, не может полностью предотвратить загрязнение атмосферного воздуха. В этой связи уместно напомнить о тех больших капиталовложениях, сделанных на одном из австрийских предприятий, для улучшения состояния воздушной среды [81]. Неудивительно, что часто предприятиям трудно выбрать технологию, приемлемую с точки зрения экономики, они предпочитают ликвидировать щелока путем закачки их в глубокие отработанные скважины [127].

Поэтому в некоторых случаях, когда затраты химикатов относительно невелики, например при моносulфитном способе получения полуцеллюлозы, экономическая целесообразность их регенерации становится проблематичной, а использование тепла от сгорания органической части щелоков остается актуальной. Необходимо также учесть, что в комплексных системах регенерации щелок должен быть сконцентрирован до содержания как минимум 50–55% сухих веществ, желательно до 60–65%, для чего необходимо иметь многокорпусную выпарную установку и устройство для доупаривания. Естественно, это усложняет и удорожает подготовку щелока. Поэтому были разработаны, предложены и внедрены в производство системы, где щелок сжигается при существенно меньшем содержании сухих веществ (30–35%) без возврата в собственную технологию химикатов, но с использованием тепловой энергии. Такие системы регенерации имеют место при сжигании щелоков в кипящем слое, или псевдооживленном слое [128–131]. Так, на одном из предприятий США по выработке нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы отработанный щелок упаривался в трехкорпусной выпарной установке с 9–12% до 35% сухих веществ. При такой концентрации сжигание его производилось в псевдокипящем слое при 700–720 °C [128]. Эффективность такой установки была подтверждена ее работой в течение 9 месяцев. Автор отмечает, что щелока от сульфитной варки могут сжигаться и при меньшей концентрации сухих веществ – 30% [129]. Обобщая опыт работы установок кипящего слоя – Copeland-процесс, авторы отмечают, что в зависимости от содержания органических веществ в щелоке (в щелоке от кислой сульфитной или бисульфитной варки их больше, чем от моносulфитной) его можно упаривать до концентрации сухих веществ 30% и сжигать без использования других видов топлива. Нужно учесть, что сгорание щелока идет с избытком воздуха и в качестве соли получают Na_2SO_4 [130].

Наряду с натриевым одно время широко использовалось аммониевое основание. Применение к нему общего подхода, т. е. упаривание и сжигание, приводит к получению тепловой энергии и SO_2 в топочных газах, так как зольный остаток различных солей составляет 1–2%. Поэтому для получения варочного раствора используют свежий аммиак. Для аммониевого основания был предложен ионообменный способ. Впервые в СССР на возможность возврата аммониевого основания на основе экспериментов было указано в работе [19], когда использовался сильнокислотный катионит КУ-1 в H^+ форме при пропускании неупаренного сброженного сульфитного щелока, а регенерация катионита с получением варочной кислоты осуществлялась подачей водного раствора SO_2 после промывки катионита от щелока. Второй вариант состоял в изъятии NH_4^+ -основания в процессе варки. Процесс ионообмена непрерывно совершенствовался с целью получения не слабых варочных растворов, а необходимых для варки. После ряда опытов был предложен режим ионообмена без промежуточной промывки фильтра от раствора SO_2 [132]. Основательное изучение процесса ионообмена и регенерации смолы показало, что в качестве катионообменника лучше всего использовать КС-2. Одновременно были оптимизированы режимы ионообмена и регенерации смолы [133]. Аналогичный способ был предложен для регенерации Na^+ -основания. Опыты на ползаводской установке показали, что ионообмен является самым простым методом регенерации оснований из неупаренных щелоков. Более того, авторы отмечают, что технико-экономические расчеты подтверждают экономическую эффективность этого метода без учета в расчетах уменьшения загрязнения природной среды [134]. Подобный процесс был разработан также в Канаде, где была проведена его проверка в ползаводских условиях. Опыты показали, что для ионообмена необходим сильнокислотный катионит. Отличительной особенностью способа является добавка ацетона при регенерации катионита раствором сернистой кислоты. Это позволяет извлечь многовалентные катионы, которые при обычном способе регенерации сохраняются в катионите как балласт. Они осаждаются при повышении pH, ацетон отгоняют и вновь используют [135].

Предложен еще ряд способов, например электродиализ, при котором Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ -основания регенерируются на 100%, аммониевое на 50%. При этом из щелока можно выделить низкомолекулярные кислоты. Высокомолекулярные лигносульфоновые кислоты можно утилизировать традиционным способом, но также в качестве связующего [136].

Вариантом, заслуживающим внимания, можно отметить пиролитический способ утилизации щелоков. В частности, получение из лигносульфонатов активных углей, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Одновременно предусмотрена утилизация

серы, которая из щелоков на Mg^{2+} и NH_4 -основаниях переходит на 85–90% в газовую фазу, а при Na-основании на 75%. Газы пиролиза дожигают и полученный SO_2 поглощают известными способами. Особенность пиролиза состоит в том, что его проводят в два этапа. На первом из них сконцентрированный или порошкообразный сухой остаток бардяных концентратов сульфитного щелока подвергают термовоздействию при 600–850 °С. В результате образуется углеродный материал, из которого на втором этапе получают активный уголь путем парогазовой активации при 750–900 °С. Выход активного угля составляет 10–25% от исх. сухой массы [137].

Как следует из изложенного, представляющего лишь часть технических разработок, предпринимались огромные высокозатратные усилия по созданию рентабельных технологий в области регенерации сульфитных щелоков на Ca-, Mg- и растворимых основаниях независимо от pH исходного варочного раствора. Наряду с такими комплексными технологиями велись разработки по использованию сульфитных щелоков в более узких направлениях. Например, органические соединения щелоков, в основном лигносульфонаты, обладают связующими свойствами, что позволяет их использовать в производстве линолеума, керамических изделий, при брикетировании различных материалов. Однако такие свойства более полно проявляются у щелоков с одновалентными основаниями. Поэтому производили замену Ca-основания на растворимые путем добавления в щелок их моносульфитов. Вследствие плохой растворимости моносульфита кальция он выпадал в осадок, а осветленный щелок упаривали в аэрофонтанных сушилках, поддерживая определенный температурный режим. Получаемый порошок хорошо растворялся в воде и сохранял свои свойства в течение продолжительного времени [138]. В целом ряде разработок предлагалось получать смолообразные связующие. Так, при нейтрализации щелока после сбраживания сахаров известью около 50% лигносульфонатов переходят в осадок. Растворимую их часть подвергают термообработке (275–340 °С) при атмосферном давлении. Такое воздействие приводит к образованию карбоновых кислот, фенолов и др. веществ. Эта смесь обладает смолообразными свойствами и может применяться в качестве связующей [139]. В другой работе, наоборот, термообработке подвергают выпадающие в осадок лигносульфонаты при действии на них извести при температуре 200–300 °С, что приводит к образованию термопластичных смолоподобных продуктов. Для удаления солей осадок обрабатывают соляной кислотой. Выход такой смолы достигает 53,9% от веса органических веществ сульфитных щелоков. Полученные термопластические смолы могут использоваться как самостоятельные связующие, а не как добавки к другим смолам [140]. Более эффективным в смысле выхода термореактивного связующего представляется метод частичного де-

катионирования лигносульфонатов путем электродиализа. Отчасти диализированные лигносульфонаты в количестве 70–80% вводились в клеевую композицию при получении фанеры, которая отвечала всем требованиям при стандартном склеивании. Авторы считали, что применение таких лигносульфонатов экономически выгодно [141]. Возможность использования модифицированных лигносульфонатов (ЛСТ) в качестве эффективной добавки в клеевую композицию при склеивании фанерного шпона вместо немодифицированных была показана при предварительной холодной подпрессовки пакетов шпона. Если простые ЛСТ добавляли в количестве до 20% от массы клея и получали нестабильную склейку, то введение большего процента модифицированных ЛСТ обеспечивало улучшение качества холодной подпрессовки пакетов шпона, что интенсифицировало процесс производства фанеры. Одновременно снижалось количество токсических веществ в воздухе рабочих зон [142]. Области модификации свойств лигносульфонатов и соответственно их использования очень широки. Например, в производстве кож известно использование лигносульфонатов как дубителей, но качество их оставляло желать лучшего [143, 144]. Для применения их в качестве дубителей с улучшенными свойствами производили отщепление сульфогрупп путем воздействия на упаренный сульфитный щелок с 55% содержанием сухих веществ 45% раствором NaOH или суспензией гидроксида кальция при 145–150 °С. Модифицированный лигнин выделяли путем высаливания, и его дубящие свойства значительно превосходили исходный лигнин [143]. При наполнении хромовых кож обычно использовали водные дисперсии полиакрилатов, но они плохо связываются с кожей, особенно в кислой среде. Лигносульфонаты, как отмечалось, реагируют с коллагеном кожи, но придают ей хрупкость. В ходе экспериментов было установлено, что привитый сополимер ЛСТ с акриловыми полимерами устойчив во всех средах. Реакцию сополимеризации проводят в водной среде между ЛСТ и метилакрилатом при pH 3–5 в присутствии перекиси водорода. Сополимеры хорошо сохраняются, из них легко получить водную эмульсию, и после высушивания они образуют однородную пленку. Применение указанного сополимера в качестве наполнителя придает коже ряд ценных свойств [144]. О многообразии областей применения сульфитных щелоков можно судить хотя бы по тому, что ЛСФ могут вводиться в состав моющих растворов в качестве анионогенного поверхностно-активного вещества с пассивирующим эффектом к водным растворам полифосфата при очистке поверхности металлов от масел и жиров [145]. Как поверхностно-активное соединение лигносульфонаты натрия могут в полной мере в латексных композициях заменить биологически неразлагаемый диспергатор НД [146].

Доступность и поверхностно-активные свойства лигносульфонатов были использованы в композициях, предупреждающих слипание резиновых смесей, и показана перспективность их применения в этом направлении [147].

Широчайший спектр областей применения лигносульфонатов представлен в монографиях [49, 67]. Несмотря на многообразие сфер применения сульфитных щелоков, производство целлюлозы в целом на указанных катионах как кислым, так и бисульфитным способом во многих странах сведено на нет вследствие сложности и в конечном итоге недостаточной экономической эффективности способов регенерации. Стоимость исходных и модифицированных лигносульфонатов ни в коей мере не покрывала расходы на их приведение в товарный вид, не говоря уже о расходах на химикаты и энергетические затраты, относимые полностью на производство собственно целлюлозы. До сих пор отсутствуют разработки по производству из лигносульфонатов продукции, пользующейся широким спросом, стоимость которой оправдывает все указанные выше затраты.

5.2. НЕКОТОРЫЕ РАЗРАБОТКИ ИНСТИТУТА ЛЕСА КарНЦ РАН В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

5.2.1. Состав моносахаридов производственных щелоков при проведении кислой сульфитной варки

Достоверные знания состава любой технологической среды являются необходимым условием ее успешного использования. Не являются исключением в этом отношении сульфитные щелока от различных вариантов этого способа. Наиболее простым видом анализа представляется метод бумажной хроматографии. Однако выяснилось, что на разделение смеси моносахаридов влияет много факторов, в том числе присутствие в щелоке солей органических и минеральных кислот, состав элюирующей смеси, качество бумаги, температура хроматографирования и др. Сульфитный щелок от любого вида варки, как уже неоднократно отмечалось, представляет собой сложную смесь органических и минеральных соединений различной природы, что сказывается на качестве разделения присутствующих в щелоке моносахаридов. В частности, для анализа их состава в сульфитных щелоках предлагались варианты нисходящего способа с использованием в качестве разделяющего раствора верхнего слоя смеси этилацетат : пиридин : вода = 5 : 1 : 5 [148, 149]. При проведении анализа 5 сахаров оптимальной температурой признана 18–22 °С. С повышением ее разделение сахаров ухудшается [149]. Кроме того, рекоменду-

ется выдерживать указанную смесь в течение нескольких часов для насыщения верхнего рабочего слоя водой. Продолжительность анализа для разделения пяти сахаров составляет не менее 72 часов [149]. Зависимость качества разделения, особенно галактозы и глюкозы, от температуры, большая продолжительность анализа и обусловленная этим размытость пятен сахаров являлись основанием для разработки более эффективных методов их подготовки и проведения собственно определения. Так, было предложено предварительно обеззоливать щелока, пропуская их через колонки с катионитом [150]. Полученные растворы хроматографировали в двух системах. В одной из них разделяли галактозу, глюкозу и ксилозу, в другой маннозу, арабинозу и ксилозу [150]. В этом варианте повышение качества разделения достигается за счет существенного усложнения подготовки пробы и проведения анализа. Еще более сложная в техническом отношении методика была использована при анализе щелоков от варки древесины при получении целлюлозы для химической переработки и бумаги методом двухстадийной варки. Вначале очищали исходный щелок от лигносульфоновых кислот на анионообменной колонке, затем катионы натрия заменяли на катионы лития, далее следовал ряд других операций, которые заканчивались использованием автоматического анализатора [151]. Как видно, такие анализы можно проводить в специализированных лабораториях. Не менее сложные методы анализа смеси сахаров были разработаны за счет перевода их в различные производные. Так, было предложено определять состав сахаров после перевода их в альдитолацетаты, чему предшествовали операции по нейтрализации кислоты гидролизата путем ионообмена водорода на натрий, упаривание раствора в вакууме, восстановление альдогексоз и альдопентоз в спирты боргидродом натрия, удаление ионов натрия путем ионообмена на ион водорода, вновь упаривание в вакууме, но уже досуха; затем ацелирование спиртов укусным ангидридом в пиридине и, наконец, анализ производных методом ГЖХ [152, 153]. Несколько другой вариант был использован при анализе моносахаридов сульфитного щелока. Авторы отделяли сахара от лигносульфонатов и минеральных кислот с помощью гидроксида бария при добавлении его в щелок до pH 10–10,5. Образовавшийся осадок отцентрифугировали, к центрифугату добавляли этиловый спирт в определенных соотношениях, в результате чего осаждали сахара, которые восстанавливали до полиолов боргидридом натрия. Затем следовал целый ряд операций по очистке их, упариванию досуха, ацелированию, выделению ацетатов полиолов и их очистке и, наконец, анализ методом ГЖХ [154]. В литературе известны и другие производные, которые можно анализировать методом ГЖХ. Это, например, триметилсилильные эфиры моносахаридов [155]. При подготовке пробы к получению этих производных необ-

ходимо выделение сахаров из гидролизата и их исчерпывающее обезвреживание. Хотя сам процесс силилирования протекает за короткое время, в итоге возникают изомерные формы одного и того же исходного моносахарида. Авторы отмечают, что удовлетворительное разделение наблюдается только для смеси из трех сахаров – глюкозы, маннозы и ксилозы. В присутствии галактозы и арабинозы разделение производных резко ухудшается (наложение пиков) [155]. В отличие от триметилсилильных производных ацетоальдонитрилы дают один пик каждого исходного сахара, что упрощает проведение анализа и расчетов [156]. Одним из преимуществ этого метода авторы видят получение летучих производных и дисахаридов (мальтоза, лактоза) и их ГЖХ-анализ [156]. Из приведенного материала следует, что многооперационность, применение дорогих и дефицитных реагентов и сложных приборов зачастую приводит к усложнению интерпретации получаемых данных, их неоднозначности. Кроме того, многочисленные операции, связанные с изменением состава среды, очисткой, сушкой, необходимостью количественного перевода в производные неизбежно приводят к потерям и изменению соотношения между исходными составляющими.

На наш взгляд, большое практическое значение имеют методы, которые просты по исполнению и в минимальной степени изменяют исходный состав анализируемого образца. Кроме того, следует применять наименее токсичные соединения, особенно при проведении массовых анализов. Исходя из этого, нами в свое время были проведены эксперименты по выбору варианта бумажно-хроматографического анализа, как наиболее простого, при котором в достаточной степени происходило бы разделение пяти моносахаридов, характерных для сульфитных щелоков и древесных гидролизатов. На основании ряда серий опытов был выбран базовый вариант, состоящий в предварительной пропитке хроматографической бумаги буферным раствором с $\text{pH} = 5$. При этом за основу были взяты результаты опытов, согласно которым пропитка бумаги из стекловолна однозамещенным фосфорнокислым натрием позволила разделить сложную смесь, включавшую галакто- и глюкуроновую кислоту, ряд продуктов неполного гидролиза углеводов и пять моносахаридов – галактозу, глюкозу, маннозу, арабинозу и ксилозу [157]. Указанная подготовка бумаги и оптимизация разделяющего раствора ($\text{n-бутанол} : \text{ацетон} : \text{вода} = 2 : 7 : 1$) сокращает время анализа смеси из пяти сахаров до 16–18 часов. Это позволяет начать разделение пробы в конце рабочего дня, а утром следующего довести анализ до конца, т. е. получить количественную оценку содержания каждого моносахарида. Причем следует подчеркнуть, что подготовка исходного гидролизата состоит только в осторожной нейтрализации раствора до $\text{pH} 4,5\text{--}4,8$. Щелока от кислой сульфитной варки вообще не требуют никакой

предварительной подготовки, так как при нанесении пробы на бумагу свободная сернистая кислота улетучивается. Аналогичная ситуация имеет место и при анализе щелоков бисульфитной варки. Предложенный вариант бумажно-хроматографического анализа сульфитных щелоков и гидролизатов позволяет за относительно короткие сроки провести большой объем анализов [158]. В частности, нами впервые было проведено сравнение состава щелоков производственных варок по ходу протекания процесса при получении двух различных видов целлюлоз, одна из которых предназначалась для химической переработки, другая – для производства бумаги [159]. Пробы щелока при варке еловой древесины для получения вискозной целлюлозы отбирались на Приозерском целлюлозном заводе (Ленинградская обл.) (одна варка). Щелок при варке еловой древесины для бумаг отбирали на Камском ЦБК (Пермская обл.) (две варки). На рис. 5.2 приведены температурные графики варки обоих видов целлюлоз и точки отбора проб. Они довольно близки между собой. Некоторые отличия имеются на стадии заварки – на Камском ЦБК этот этап проходил при более быстром подъеме температуры – за 2 часа нагрева она достигла 105 °С, тогда как при варке вискозной целлюлозы содержимое котла было нагрето до 97 °С. При достижении конечной температуры вискозная целлюлоза варилась при постоянном превышении на 2–3 °С по сравнению с бумажной. Анализ состава моносахаридов по мере протекания варочного процесса проводили методом бумажной хроматографии (табл. 5.5 и 5.6). Первые пробы (1К и 1П) характеризуют кислоту, закачиваемую из системы регенерации в котел. Они имеют относительно невысокую концентрацию моносахаридов. Характерным для них является следовое присутствие глюкозы и превышение концентрации арабинозы над маннозой. Проба 2К совпала с «перепуском» щелока из другого котла, где содержимое имело температуру, близкую к конечной, о чем говорит высокая концентрация всех сахаров, в том числе глюкозы. Однако после смешения перепускной жидкости с варочной кислотой концентрации моносахаридов вновь снизились. Определенные закономерности в изменении состава щелока стали проявляться после достижения температуры 104 °С. Следующая проба (4К), взятая при 112 °С – начало подъема температуры до конечной, – отличается повышением концентрации галактозы, арабинозы и ксилозы, тогда как глюкоза присутствует в небольших количествах, а концентрация маннозы не возрастает. При достижении конечной температуры в 140 °С за 1,5 часа (проба 5К) в щелоке произошли существенные изменения: концентрации всех моноз резко возросли, за исключением арабинозы, – галактозы в 4,8 раза, маннозы в 11 раз, ксилозы в 6,5 раза, а концентрация глюкозы превысила содержание галактозы. Дальнейшая стоянка при конечной температуре привела к существенному повышению концентрации маннозы и глюкозы. Содер-

жание галактозы и ксилозы несколько возросло, тогда как арабинозы снизилось. В самом конце варки имело место некоторое увеличение количества глюкозы и ксилозы, а галактозы и особенно арабинозы заметно уменьшилось. В конечном щелоке основным компонентом является манноза, ксилозы содержится в 1,6 раза меньше, а глюкозы в 2,44 раза (табл. 5.5). Галактозы в конечном щелоке больше, чем арабинозы в 2,6 раза, тогда как вплоть до достижения конечной температуры ее концентрация была ниже.

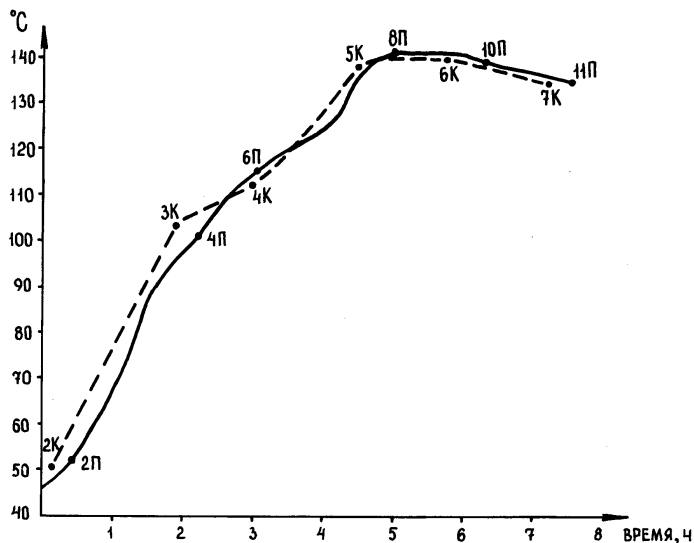


Рис. 5.2. Температурные графики кислой сульфитной варки и точки отбора проб: П – щелок Приозерского завода, К – щелок Камского ЦБК

Таблица 5.5. Изменение содержания моносахаридов в щелоке при кислой сульфитной варке еловой древесины при получении целлюлозы для бумаг, г/л

Индекс пробы	Галактоза	Глюкоза	Манноза	Арабиноза	Ксилоза	РВ, %	Примечание
1К	0,18	присут.	0,23	0,31	0,40	—	Варочная кислота из системы регенерации
2К	2,37	2,6	7,33	4,8	6,06	—	Перепускной щелок из другого котла
3К	0,44	присут.	1,12	2,2	1,14	—	Начало первой стоянки. Температура 104 °С
4К	0,95	присут.	0,95	2,4	1,75	—	Начало подъема (112 °С) до конечной температуры
5К	4,42	4,79	11,15	2,41	11,4	3,62	Достижение температуры 140 °С
6К	5,1	8,8	23,0	2,1	12,6	4,64	Окончание варки. Начало конечной сдвухи
7К	4,2	9,2	21,9	1,6	13,7	4,69	Конец сдвухи

Таблица 5.6. Изменение содержания моносахаридов в щелоке при кислой сульфитной варке еловой древесины при получении вискозной целлюлозы, г/л

Индекс пробы	Галактоза	Глюкоза	Манноза	Арабиноза	Ксилоза	РВ, %	Примечание
1П	0,18	присут.	0,44	0,45	0,28	–	Варочная кислота из системы регенерации
2П	0,77	присут.	1,36	1,15	1,13	–	Начало пропитки – заварка
4П	1,03	присут.	1,31	2,4	1,45	–	Начало первой стоянки. Температура 105 °С
6П	1,62	присут.	2,44	4,25	3,58	–	Начало подъема до конечной температуры
8П	4,70	5,85	20,1	2,8	7,7	3,57	Начало стоянки на конечной температуре
10П	4,22	9,04	25,0	2,83	8,33	4,17	Конец варки
11П	4,44	9,95	26,0	1,89	8,94	4,1	После конечной сдувки – отбор крепкого щелока

Однако таблица не передает всей сложности процессов гидролиза гемицеллюлоз, происходящих в процессе варки, что иллюстрируют хроматограммы, отражающие реальное присутствие в щелоке моносахаридов и других продуктов гидролиза (рис. 5.3, а). В пробе щелока 2К, представляющей собой перепускную жидкость из другого котла, температура которой была близка к 140 °С, характерно присутствие значительного количества продуктов неполного гидролиза гемицеллюлоз, перешедших в раствор. По крайней мере, между галактозой и стартом расположено четыре отчетливо различных пятна разной степени интенсивности. В пробах 3К и 4К часть пятен (продукты неполного гидролиза) выглядит менее отчетливо вследствие сильного разбавления перепускной жидкости и пониженной температуры (ниже 112 °С), когда переход в раствор гемицеллюлоз и их гидролиз идут в недостаточной степени. Об этом свидетельствуют вид хроматограмм и данные табл. 5.5. Основным компонентом щелока в этих пробах является арабиноза, но в конце первой стоянки (проба 4К) заметно возрастание ксилозы и галактозы. По мере стоянки на конечной температуре, судя по хроматограммам, в щелоке происходят существенные изменения: резко снижается содержание промежуточных продуктов гидролиза и арабинозы, возрастает количество глюкозы. Перед выдувкой массы продукты промежуточного гидролиза не исчезают, но их становится крайне мало (проба 7К). Судя по литературным данным [157], в конце стоянки в щелоке присутствует галактуроновая кислота, количество которой после конечной сдувки заметно снижается. Обращаясь к анализу образцов проб щелока от варки вискозной целлюлозы

(рис. 5.3, б), можно отметить, что в целом изменение состава щелока аналогично тому, как это происходило при варке целлюлозы для бумаг. В частности, имеет место большое сходство состава щелоков 4П и 3К (рис. 5.3, б и 5.3, а). Эти щелока хотя и двух совершенно разных предприятий, но они характеризуют одну и ту же стадию варки – начало первой стоянки (температура 104–105 °С). За исключением галактозы концентрации других моносахаридов не отличаются существенно друг от друга, и в обоих щелоках преобладает арабиноза. Хотя абсолютные величины, естественно, различаются, но тенденции в изменении аналогичны. Так, содержание галактозы и арабинозы закономерно снижается при стоянке на конечной температуре, а глюкозы возрастает. Общим является наличие промежуточных продуктов гидролиза, максимум которых достигает при температуре 138 °С и 142 °С (пробы 5К и 8П). Однако сдвиг температуры на 4 °С в сторону повышения и увеличение воздействия на 30 мин. привели к четкой картине снижения продуктов неполного гидролиза гемицеллюлоз в пробе 8П по сравнению с 5К. Визуальная оценка хроматограмм говорит о меньшем их содержании при варке вискозной целлюлозы на конечных стадиях процесса (пробы 10П и 11П рис. 5.3, б).

В связи с «загрязнением» варочной кислоты продуктами гидролиза гемицеллюлоз качественные и количественные оценки картины хроматографического анализа все же позволяют считать, что в первую очередь (до 105 °С) в растворе появляется арабиноза, а затем галактоза и ксилоза. Манноза и глюкоза обнаруживаются в заметных количествах при более высоких температурах. Первые из названных моноз в наибольшей степени подвергаются деструкции. В основном полученные данные согласуются с известными из литературы. Однако в ряде работ, например [57], указывалось, что варка при 140 °С приводит к полному разрушению арабинозы, что не подтверждается нашими данными.

Одновременно необходимо подчеркнуть, что предложенный вариант бумажно-хроматографического анализа позволяет разделить не только моносахариды, но и целый ряд продуктов неполного гидролиза, а также и галакт- и глюконовую кислоты.

Выше отмечалось, что в начальном периоде кислой сульфитной варки гемицеллюлозы переходят в раствор в полимерной форме и при гидролизе дают ряд промежуточных продуктов [55–58]. Более того, эти продукты выделяли и анализировали. Было выделено 5 различных соединений неполного гидролиза гемицеллюлоз [55]. Анализ показал присутствие в них различных моносахаридов, но преобладала среди них манноза [55]. Автор отмечал, что не удалось достигнуть полного разделения фракций.

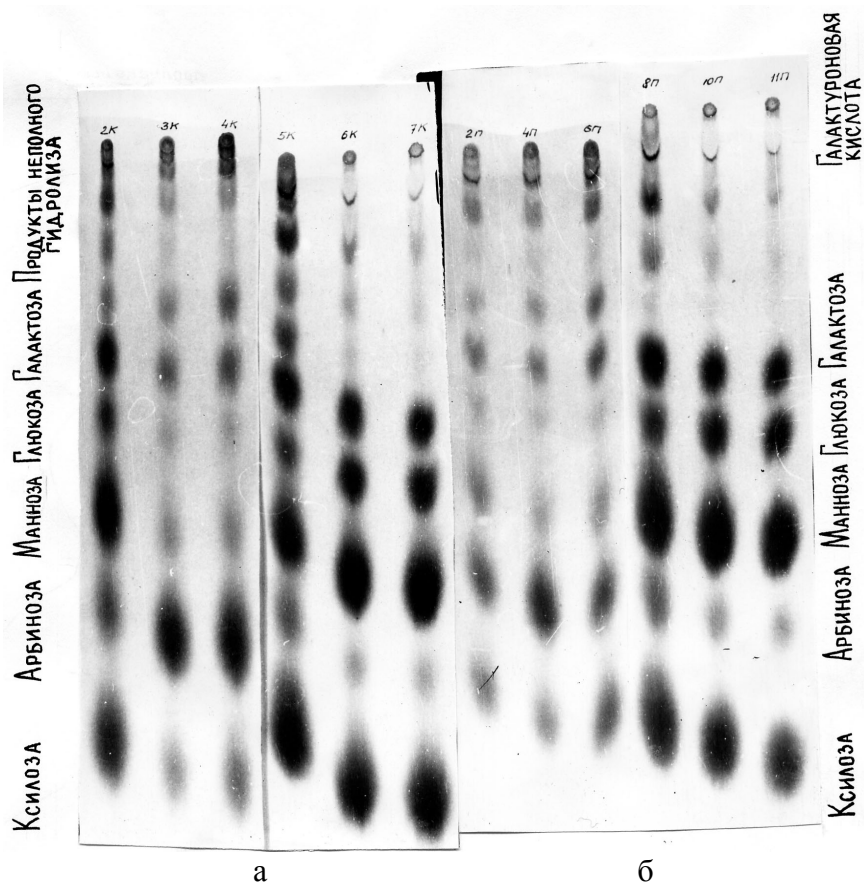


Рис. 5.3. Хроматограммы моно- и олигосахаридного состава щелоков кислых сульфитных варок за период проведения процесса:

а. К – щелока Камского ЦБК, б. П – щелока Приозерского завода

При бумажно-хроматографическом анализе моносахаридов можно одновременно достигнуть приемлемого разделения отдельных фрагментов гемицеллюлоз (рис. 5.3). Для подтверждения этой возможности был получен щелок при лабораторной варке древесины ели сразу после стоянки при 110 °С. Бумажно-хроматографический анализ показал, что между галактозой и стартом располагается целый ряд продуктов промежуточного гидролиза гемицеллюлоз, пять из которых были соответственно отмечены (рис. 5.4).

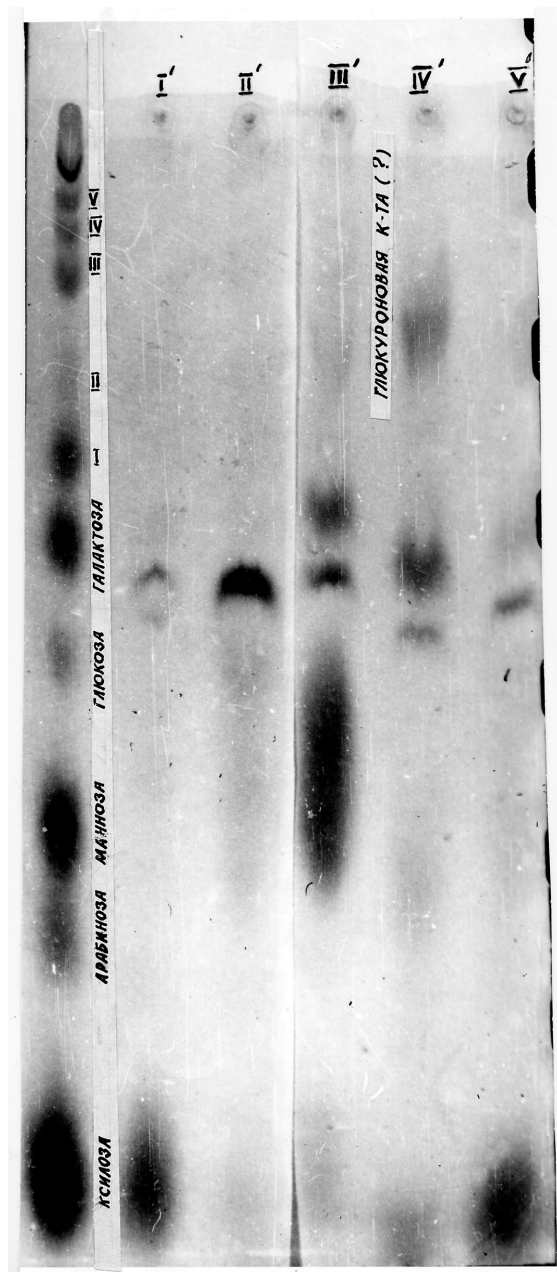


Рис. 5.4. Хроматограмма моносахаридов, промежуточных продуктов гидролиза гемицеллюлоз и их углеводного состава при сульфитной варке ели (проба взята при 110 °С) (комментарии в тексте)

При увеличении времени хроматографирования до 22–24 часов степень разделения их улучшается, что позволяет выделить каждую фракцию. В связи с этим решено было проследить за качественным составом сахаров отдельных фракций. Для этого щелок наносили в виде сплошной полосы в количестве $0,1 \div 0,2$ мл. После хроматографирования в течение указанного времени листы хорошо просушивали при комнатной температуре и по краям вырезали полоски, которые проявляли анилинфталатом. Накладывая эти полоски на листы, проводили разграничительные линии и вырезали соответствующие продукты неполного гидролиза, которые растворяли в воде. Водные растворы упаривали в вакууме при температуре 40–45 °С досуха. Сухой остаток растворяли в 2% соляной кислоте и затем гидролизовали в течение 3 часов. Гидролизаты после нейтрализации до pH 4,5–4,8 хроматографировали обычным способом. Они обозначены теми же цифрами, что и продукты неполного гидролиза, но с добавлением штриха. Из рис. 5.4 следует, что каждый продукт промежуточного гидролиза характеризуется своим особым составом моносахаридов. Фракция I содержит в основном ксилозу и некоторое количество глюкозы. Для фракции II характерно присутствие глюкозы при незначительной примеси маннозы и ксилозы. Фракция III содержит моносахариды, которые образуют полимер галактоглоукоманнан. Вместе с тем в ней обнаруживается небольшое количество ксилозы. Фракция IV содержит галактозу, глюкозу и маннозу, но в совсем других соотношениях, чем фракция III. Во фракции IV среди гексоз доминирует галактоза, а манноза присутствует в незначительном количестве. Кроме того, в этой фракции обнаружена ксилоза и, по-видимому, глюкуроновая кислота. В V фракции преобладает ксилоза, но одновременно в ней содержатся галактоза и глюкоза. В целом можно отметить, что состав любой фракции не соответствует известным из литературы гемицеллюлозам хвойных – галактоглоукоманнану, глюкоманнану и 4-0-метилглюкуроноарабосилану. При оценке данных следует учесть, что углеводный состав определяли не у исходных полимеров, а их фрагментов. К тому же нельзя исключить неполноту разделения различных осколков исходных гемицеллюлоз. Тем не менее, эти эксперименты показали совершенно различный состав каждого олигомера и возможность разделения их, не прибегая к сложным многооперационным процессам. В то же время общим для всех фрагментов является присутствие ксилозы. Очевидно, этот метод изучения расщепления гемицеллюлоз может найти применение особенно в случае определения оптимальной стадии их гидролиза на олигомеры. Выше отмечалось, что при бисульфитной варке процесс гидролиза гемицеллюлоз происходит в меньшей степени, а реакции превращения моносахаридов протекают более интенсивно, нежели при кислой сульфитной варке. Кроме того, углеводный состав щелоков бисульфитной варки изучен в меньшей степени, в том числе при варке на Mg-основании. В связи с этим решено было в неко-

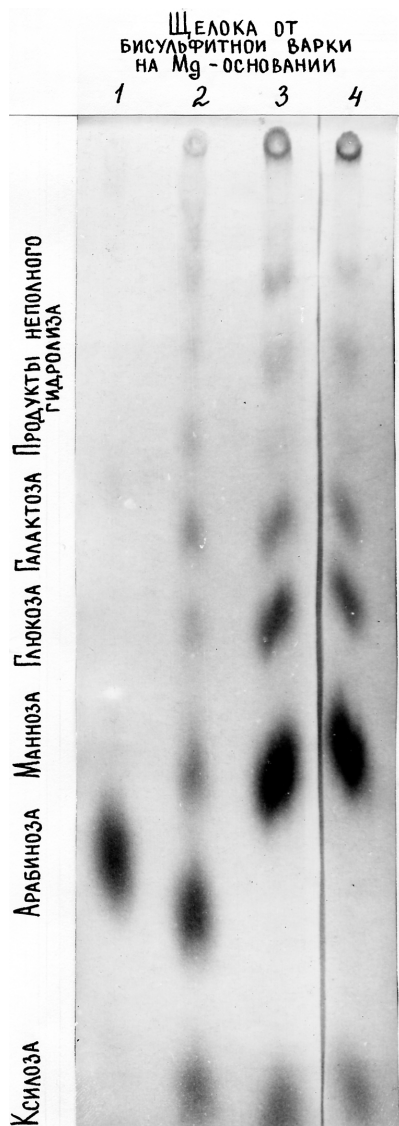
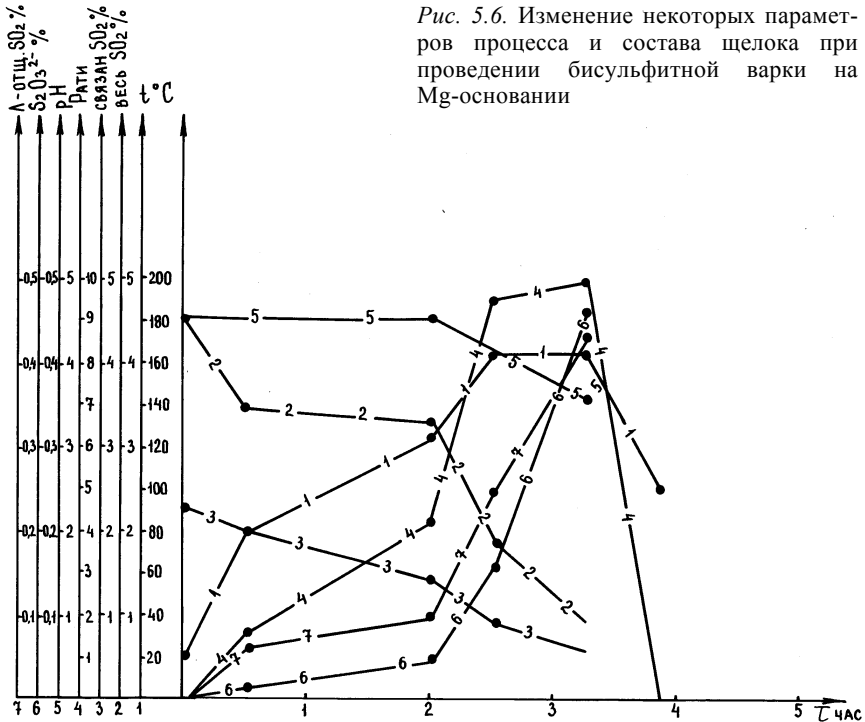


Рис. 5.5. Хроматограммы моносахаридов щелоков бисульфитной варки на Mg-основании. Пробы:

1 – отбор при 135 °С; 2 – при 165 °С; 3 – конец варки; 4 – конечный щелок

торой степени восполнить этот пробел. Варке подвергалась производственная щепка из древесины ели [160]. Общее содержание SO_2 в варочном растворе составляло 4,5%, связанного SO_2 2,25%, начальное значение pH равнялось 4,5; конечная температура варки составляла 165 °С, конечное pH 3,9. Общий выход целлюлозы колебался от 48,4 до 53,3% при непроваре от 3,1 до 6,3%. Бумажно-хроматографический анализ щелоков бисульфитной варки показал, что до температуры 135 °С в растворе присутствует в основном арабиноза; галактоза и ксилоза обнаруживаются только в незначительном количестве (рис. 5.5, проба 1). При повышении температуры до 165 °С в растворе были идентифицированы все пять моносахаридов и ряд продуктов неполного гидролиза (рис. 5.5, проба 2). Однако гексозы присутствуют в небольшом количестве. К концу варки в составе щелока происходят существенные изменения: полностью исчезает арабиноза, манноза становится основным сахаром, содержание глюкозы больше нежели галактозы, сохраняются олигомеры (рис. 5.5, проба 3). Обращает на себя внимание отсутствие пятен, характеризующих присутствие уруновых кислот. В конечном щелоке соотношение между моносахаридами примерно такое же, но интенсивность пятна ксилозы несколько снижается (рис. 5.5., проба 4). Очевидно, при бисульфитной варке пентозы подвергаются деструкции быстрее нежели гексозы, и более интенсивно развиваются побочные реакции, ведущие к повышенному расходу серы (рис. 5.6) – уже в самом

Рис. 5.6. Изменение некоторых параметров процесса и состава щелока при проведении бисульфитной варки на Mg-основании



начале процесса (температура 120 °C) резко возрастает содержание тиосульфата (кривая 6) и легкоотщепляемого SO_2 (кривая 7). Начиная с температуры 130 °C значительно снижается в растворе количество всего SO_2 , а связанный SO_2 начинает уменьшаться с самого начала процесса варки. При достижении концентрации всего SO_2 ниже 0,5% происходит очень быстрое разложение бисульфит-иона, и целлюлоза становится темной. При нормальном ходе процесса белизна целлюлозы составляла 56–62% белого. Приведенные экспериментальные данные в целом согласуются с известными из публикаций. Уже отмечался повышенный расход химикатов при варке и крайне ограниченные возможности эффективного использования растворенных гемицеллюлоз. При сульфитной варке существенную часть серы можно регенерировать при сдвухах и подготовке щелока за счет его продувки, что в гораздо меньшей степени имеет место при бисульфитной. С точки зрения комплексного использования углеводов древесины, кислый сульфитный вариант имеет неоспоримые преимущества перед другими видами сульфитного способа. Бисульфитная варка позволяет перерабатывать больше древесного сырья и, очевидно, целесообразна при наличии системы регенерации.

5.2.2. Сосна как сырье при производстве сульфитной целлюлозы

Сосна является основной лесообразующей породой таежной зоны. Ее ареал охватывает самые различные природные регионы, начиная с северной границы лесов и кончая южной лесостепью. По своему лесохозяйственному значению сосна занимает ведущее место [161]. Лесовосстановление ведется также преимущественно сосной. Из 22 тыс. га лесосеменных плантаций, созданных и предполагаемых, на сосновые приходится 18 тыс. га, на еловые только 5 тыс. га [161, с. 181]. В Карелии сосновые леса доминируют, составляя 63% покрытой лесом площади, тогда как на еловые приходится только 26%. Более того, сосна – основная порода при лесовосстановлении, так как возобновляется на 72–83% площадей вырубок. Ель же возобновляется только на 15% площадей вырубок [162]. Поэтому сосна как сырьевой ресурс занимает, несомненно, первое место как в настоящее время, так и в перспективе, и использование ее при производстве сульфитной целлюлозы имеет большое практическое значение. Выше отмечалось, что применение для этих целей древесины в возрасте технической спелости сталкивается со значительными трудностями.

Древесина от рубок промежуточного пользования, в частности от рубок прореживания, рассматривалась как дополнительный ресурс в сфере химической переработки древесины и производства древесноволокнистых плит. Вследствие этого в Институте леса КарНЦ РАН в свое время проводились комплексные исследования тонкомерной древесины от рубок прореживания (возраст 30–40 лет) основных лесообразующих пород Северо-Запада РФ, уделяя особое внимание древесине сосны. Основная направленность исследований по этой проблеме состояла в выяснении возможности полной или, что более реально, частичной замены ели в производстве сульфитной целлюлозы с тем, чтобы еловую древесину использовать в производстве различных видов древесной массы, где она перерабатывается с наибольшим эффектом. При проведении работ был охвачен широкий круг вопросов, начиная с заготовки древесины в различных типах леса, характеристики ее плотности и макроструктуры, параметров трахеид, определения химического состава и др. Основные результаты лабораторных опытов проверялись в опытно-промышленном масштабе на Красногородском ЭЦБЗ (г. Ленинград). Полученные данные нашли отражение в ряде публикаций [163–167], где освещены различные стороны проведенных исследований. Результаты анализов показали, что плотность древесины сосны в возрасте прореживаний ниже нежели технически спелой; несколько меньше содержится в ней целлюлозы и экстрактивных веществ, но больше пентозанов. В среднем длина трахеид и толщина их стенок уступают аналогичным показателям древесины в воз-

расте технической спелости. При сульфитной варке целлюлоза из тонкомерной древесины получается с меньшим содержанием непровара, но сохраняет высокую смолистость. Физико-механические свойства по одним показателям не уступают, по другим ниже, чем у целлюлоз из балансовой древесины. В частности, разрывная длина, сопротивление продавливанию и излому не уступают соответствующим показателям целлюлоз из спелой древесины, тогда как сопротивление раздиранию ниже, что обусловлено длиной трахеид и толщиной их стенок, т.е. морфологическим фактором. Из других отличий следует выделить такой важный показатель, как выход целлюлозы. По нашим данным он связан с повышенным содержанием маннана в спелой древесине, что предопределяет несколько больший выход целлюлозы. Следует отметить, что основные результаты были получены при использовании тонкомерной древесины, где свое влияние оказывает ювенильная зона. Технически спелая сосна была в основном до 100 лет, когда ядровая часть выражена не столь значительно (содержание ядра в комле не превышало 32%). При использовании древесины в 120 лет и более доля ядра возрастает, и соответственно увеличивается контраст и по другим показателям.

Возможность сульфитной варки молодой и широкослойной быстрорастущей сосны с пониженным содержанием смолы была известна давно [48а, с. 323, 48б, с. 326–327], но отсутствовала количественная характеристика ее белизны. Вместе с тем отмечалось, что небеленая целлюлоза из сосны содержит повышенное количество смолы, в том числе «вредной», что негативно сказывается на дальнейшей ее переработке. В качестве одного из мероприятий по снижению общего ее содержания и особенно «вредной» смолы была предложена пропарка щепы с удалением летучих веществ перед варочным процессом. Однако указанная операция должна проводиться при температуре не выше 130 °С, чтобы избежать конденсационных процессов в лигнине. Авторы считают, что при этом из древесины хвойных, в том числе сосны, будут удалены терпены, способные отгоняться с водяным паром, и это решит в основном проблему влияния смолы [168].

При варках тонкомерной древесины сосны было обращено внимание на высокую белизну получаемых небеленых сульфитных целлюлоз. В связи с этим проведены специальные опыты по влиянию содержания ядровой древесины на выход, степень делигнификации и белизну небеленых сульфитных целлюлоз в сравнении с аналогичными показателями из безъядровой сосны. Количественные подтверждения высокой белизны небеленых целлюлоз – дополнительный аргумент для использования древесины сосны от прореживания в этом направлении.

Для опытов заготавливали деревья в возрасте прореживания и дерево в возрасте 160 лет. Стволики деревьев были окорены вручную, щепу из

них получена на промышленной рубительной машине. Из перестойного дерева сосны в комлевой части на разных высотах были отобраны шайбы, имевшие соответственно разный процент ядра, из которых вручную готовили щепу. Варка всех образцов древесины проводилась в батарейных автоклавах по одному температурному режиму и с одной и той же варочной кислотой. Данные анализов свидетельствуют, что величина ядровой части определяет количество непровара, белизну и степень делигнификации получаемой целлюлозы (табл. 5.7). При содержании ядра в 27,4% была получена небеленая целлюлоза практически без непровара и с белизной, превышающей образцы с большей долей ядра. Из древесины от прореживания целлюлоза имела наибольшую белизну и минимальное содержание остаточного лигнина.

Таблица 5.7. Характеристика древесины и результаты кислой сульфитной варки спелой и тонкомерной древесины сосны (содержание всего SO₂ 6,75%, конечная температура 140 °С, продолжительность стоянки 1 ч. 20 мин.)

Индекс варки	Исходное сырье		Выход, % от исх. абс. сух. дрв.			Степень делигнификации	Белизна, %
	возраст, лет	содержание ядра, %	сорт. масс	непровар	общий выход		
381 ₁₋₂	135	38,9	48,7	5,2	53,9	57,5	50,2
381 ₄	87	34,6	47,7	3,4	51,1	56,5	51,9
381 ₃	67	27,4	51,5	—	51,5	45,3	57,1
381 ₅₋₆	34	отсут.	50,2	0,2	50,4	15,1	63,4

Опыт был повторен при варках древесины молодой (средний возраст 27 лет) и 86-летней сосны с содержанием ядра 29%. Небеленые сульфитные целлюлозы из молодой сосны имели степень делигнификации от 17,6 до 18,5 при непроваре 0,25% и белизну 65,5–66,2%, а из более старшего возраста была получена целлюлоза с непроваром 4,0%, степенью делигнификации 32,6 и белизной 58,9%. Такие показатели по белизне и содержанию остаточного лигнина послужили обоснованием для сравнительных варок тонкомерной сосны с елью. Результаты кислой сульфитной варки средней пробы щепы из тонкомерных деревьев сосны (средний возраст 27 лет) и трех деревьев ели (средний возраст 78 лет) показали, что в одинаковых условиях варки (температурный режим, один и тот же состав кислоты, время варки) небеленые сульфитные целлюлозы из тонкомерной сосны имеют меньший выход, меньшее содержание остаточного лигнина и более высокую белизну (табл. 5.8). Целлюлозы из сосны содержат больше экстрактивных веществ нежели из ели. Эта серия опытов позволяет заключить, что древесина тонкомерной сосны лучше делигнифицируется, чем вторичная ксилема приспевающей ели и чем ниже значение показателя степени делигнификации, тем выше белизна. Для устранения возможного влияния большой разницы в возрасте были заготовле-

ны образцы примерно одновозрастных деревьев этих пород в двух разных местах. Из стволиков после ручной окорки была получена щепка на промышленных рубительных машинах. Для варки были использованы нормальные фракции. Из результатов варок древесины ели и сосны, проведенных в одинаковых условиях, следовало, что не только разновозрастная древесина (табл. 5.8), но и примерно одновозрастная тонкомерная сосна проваривается лучше ели, так как содержит меньше остаточного лигнина и имеет выраженную тенденцию повышения белизны по мере снижения его количества.

Таблица 5.8. Характеристика небеленых сульфитных целлюлоз из тонкомерной сосны и приспевающих елей в зависимости от продолжительности варки на конечной температуре (140 °С)

Индекс варки	Порода древесины	Средний возраст, лет	Время стоянки на конеч. темп. пер. мин.	Выход целлюлозы, % от исх. абс. сух. др.			Степень делигнификации	Белизна, %	Содержание ЭВ
				сортн. ров.	непр. вар	общий			
358 ₁₋₂	сосна	27	35	50,7	0,8	51,5	32,2	59,7	1,34
358 ₇	ель	78	50	52,9	—	52,9	32,8	52,9	0,81
363 ₁₋₂	ель	78	40	52,9	—	52,9	38,2	49,0	0,90
363 ₆	сосна	27	65	50,0	0,1	50,1	20,1	65,0	1,26
3638 ₅	ель	78	65	51,4	—	51,4	25,1	55,1	0,90
366 ₁₋₂	сосна	27	65	46,7	0,3	47,0	15,6	64,9	1,20
366 ₅₋₆	сосна	27	80	46,6	0,2	46,8	12,6	67,5	1,17
366 ₇	ель	78	80	50,5	—	50,5	21,9	55,6	1,28

В связи со стабильностью показателей лучшей делигнификации тонкомерной сосны по сравнению с разновозрастной елью, хотя имеются и др. данные [103], решено было проверить этот эффект на балансовой древесине ели и заболонной части сосны (щепка из отходов лесопиления). Виды щепы и полученные результаты кислой сульфитной варки свидетельствуют (табл. 5.9), что безъядровая древесина сосны (заболонная спелых деревьев, тонкомерная) в одинаковых условиях варки с елью дают целлюлозы с меньшим содержанием остаточного лигнина и повышенной белизны. Однако целлюлоза из древесины сосны приспевающего возраста (50–60 лет) имеет показатели по степени делигнификации и белизне, сравнимые с целлюлозой из ели.

Указанные выше результаты были получены при варке древесины разного вида при типичной кислой сульфитной варке. Как скажется на них изменение состава варочной кислоты при переходе, например, на бисульфитную варку? Для опытов была взята кислота ПО «Кондопогабумпром» с повышенным по сравнению с кислой варкой содержанием основания, что обусловило повышение конечной температуры варки до 153–155 °С. Полученные результаты свидетельствуют, что и при повышенном

содержании основания тенденции при равных условиях варки подобны кислым сульфитным варкам: тонкомерная сосна в возрасте до 40 лет дает небеленую целлюлозу с меньшим содержанием остаточного лигнина (показатель степени делигнификации имеет меньшее значение) и лучшими значениями белизны (табл. 5.10). Столь устойчивые значения степени провара и белизны не могли быть случайными, а, очевидно, обусловлены особенностями строения трахеид сосны и ели. В этой связи следует иметь в виду, что и в молодой тонкомерной древесине (до 40 лет), и в заболонной части трахеид отверстия окаймленных пор еще не перекрыты полностью торусами. У сосны вследствие наличия «бородавчатых» структур в окаймлении торус не так плотно перекрывает пору, как это имеет место у ели. Кроме того, у сосны отсутствует лигнификация первичных стенок в месте контакта трахеид с сердцевинными лучами. Эти обстоятельства являются, на наш взгляд, предпосылкой лучшей делигнификации трахеид сосны вне ядровой зоны. В свое время нами было показано, что остаточный лигнин у ели после сульфитной варки распределен между трахеидами разной степени делигнификации и определенная часть его содержится в торусах окаймленных пор [169]. Исходя из общности строения трахеид хвойных, можно было полагать, что в небеленых целлюлозах из древесины сосны имеется аналогичное распределение лигнина. У небеленых целлюлоз из ели и сосны с разным содержанием остаточного лигнина и белизной был подсчитан процент трахеид в соответствии с предложенной классификацией [169]. При этом выяснилось, что небеленые целлюлозы из сосны содержат пониженное количество фракций с максимальным содержанием лигнина и, наоборот, повышенный процент фракций с минимальным его присутствием [170].

Таблица 5.9. Вид щепы и результаты ее варки (содержание всего SO₂ 8,63%, конечная температура варки 140 °С, продолжительность варки 50–52 мин.)

Индекс варки	Вид щепы	Выход целлюлозы, % от исх. абс. сух. дрв.			Степень делигнификации	Белизна, %	ЭВ, % (спиртобензол)
		сортиров. массы	непровар	общий			
391 ₁₋₂	Технологическая щепа из сосны (Петрозаводской ДСК. 05.1992 г.)	46,9	1,4	48,3	13,8	67,9	1,55
371 ₃₋₄	Тонкомерная свежезаготовленная сосна, 40 лет	47,0	0,3	47,3	14,4	68,6	1,64
391 ₅₋₆	Тонкомерная свежезаготовленная сосна 38 лет (05.1991 г.)	45,7	1,0	46,7	19,2	60,4	1,20
392 ₁₋₂	Щепа ели ПО «Кондопогабумпром» (05.1991 г.)	50,4	1,0	51,4	19,2	60,4	–
393 ₁₋₄ *	Тонкомерная свежезаготовленная сосна, 40 лет	47,9	0,50	48,4	17,5	63,4	–

Примечание. *варка на кислоте с всего SO₂ 7,7%, время варки 60 мин.

Таблица 5.10. Характеристика небеленых сульфитных целлюлоз с повышенным содержанием натриевого основания

Индекс варки	Исходная древесина	Состав варочной кислоты		Конеч. тем-пер. варки, °C	Время стоянки на конеч. тем-пер., мин.	Выход целлюлозы, % от исх. абс. сух. древ.			Степень делигнификации	Белизна, %	ЭВ, % (спирто-бензол)
		весь SO ₂	связ. SO ₂			сортиров. массы	непровар	общий			
395 контроль	Тонкомерная сосна (05.1991). Ср. возраст 54 года	7,17	...	140	105	47,1	0,6	47,7	9,4	57,1	1,38
403	Сосна тонкомерная (ср. возраст 38 лет)	6,42	2,48	155	40	50,5	6,0	56,5	—	—	—
404	—“—	6,11	2,48	155	45	46,6	0,8	47,4	31,8	65,8	1,7
405 _{1,2}	—“—	6,43	2,29	153	45	51,5	1,0	52,5	44,8	59,0	—
405 _{3,4}	Ель тонкомерная (ср. возраст 35 лет)	6,43	2,29	153	45	54,0	0	54,0	49,6	53,3	—
406	Сосна тонкомерная (ср. возраст 38 лет)	6,20	2,29	155	45	47,7	1,2	48,9	30,0	61,3	1,50
407 _{4,5}	—“—	5,92	1,82	153	50	51,8	0,8	52,6	—	—	—
408	—“—	5,89	1,82	155	55	44,9	0,9	45,8	29,9	58,7	1,51

Таким образом, особенности морфологического строения трахеид сосны определенного возраста и состояния (тонкомерная древесина в возрасте до 40–45 лет, заболонная часть спелой сосны) обуславливают лучшую степень провара (меньшее содержание остаточного лигнина) по сравнению с древесиной ели при одинаковых условиях сульфитной варки. Кроме того, небеленые сульфитные целлюлозы из сосны имеют большую белизну нежели еловые. Это позволяет рассматривать небеленые сульфитные целлюлозы из сосны в качестве компонента ряда бумаг, в том числе газетной.

Трудности и недостатки при варке ядровой древесины сосны связаны не только с повышенной смолистостью и присутствием некоторого количества фенольных компонентов, но и, по-видимому, с химической модификацией лигнина, происходящей в процессе ядрообразования, что объясняет его повышенную склонность к конденсации в кислой среде.

5.2.3. Обессмоливание небеленых сульфитных целлюлоз – одна из возможностей повышения перспектив их использования в ЦБП

Многочисленные результаты анализов свидетельствуют, что небеленые сульфитные целлюлозы из сосны и лиственных пород характеризуются присутствием в них так называемой «вредной смолы», что является серьезным недостатком при их использовании [171–173]. На это неоднократно обращалось внимание ранее. Подобные проявления имеют место и при переработке небеленых сульфитных целлюлоз из ели, хотя и в несколько меньшей степени. Для снижения содержания «смолистых» веществ в древесине и получаемой из нее целлюлозы предлагались самые различные методы, начиная от выдержки балансовой древесины и кончая использованием различных реагентов. Широкое распространение нашло введение многих видов ПАВ (поверхностно-активных веществ) в процессе варки [174–176]. По вопросу применения ПАВ на стадии варки имеется достаточно обширная литература, включая патенты и авт. свид. (СССР), которые не рассматриваются. Использование ПАВ приводит к некоторому снижению смолистых веществ, но кардинально проблему не решает. Кроме того, введение ПАВ при варке негативно сказывается на стабильности моносахаридов [177], а их влияние на выход спирта и дрожжей, на работу биологических очистных сооружений практически не изучено. Для снижения смолистых веществ в целлюлозах после варки предлагается при промывке, в частности сосны, использовать различные добавки [178]. Наряду с указанными способами имеется еще и ряд других. Наиболее простой метод снижения смолы в небеленых сосновых целлюлозах состоит в ее обработке

щелочью [179]. Расход щелочи составляет 0,7–1% от абс. сух. массы при ее концентрации 2%, снижение смолистости достигает 30%.

Многочисленные эксперименты показали, что при сульфитной варке тонкомерной сосны получается небеленая целлюлоза не только с повышенной белизной, но и с повышенной смолистостью. Поэтому снижение содержания последней имеет практическое значение. В связи с этим были проведены эксперименты по щелочению небеленых сульфитных целлюлоз разного вида, включая образцы из ели, сосны и березы [180]. Эффект щелочения на количество смолистых веществ очевиден, особенно большой процент их снижения имел место у хвойных (табл. 5.11). У небеленых сульфитных целлюлоз из березы уменьшение «смолистых» произошло в меньшей степени. Однако наряду с указанным положительным эффектом наблюдалось снижение белизны, которая у некоторых образцов достигала величины 12,5 и 14,3% (табл. 5.11). Особенность щелочной обработки выразилась и в том, что у некоторых образцов целлюлоз произошло снижение содержания остаточного лигнина, что в большей степени проявилось у небеленых целлюлоз из сосны и березы. Следовательно, такая обработка должна привести к снижению расхода отбеливающих реагентов и в повышении белизны целлюлозы после отбелки.

Таблица 5.11. Влияние щелочения на содержание экстрактивных веществ и белизну небеленых сульфитных целлюлоз [180]

Вид целлюлозы	Производитель	Степень делигнификации	Содержание ЭВ, %	Снижение содержания ЭВ, %	Белизна, %	Снижение белизны, %
Еловая	Кондопожский ЦБК	<u>27,1</u> 27,0	<u>1,89</u> 0,77	59,2	<u>58,6</u> 50,2	14,3
Еловая от различных предприятий	Кондопожский ЦБК	<u>39,9</u> 37,9	<u>1,48</u> 0,80	45,9	<u>62,1</u> 58,6	5,64
	Выборгский ЦБЗ	<u>37,7</u> 37,3	<u>1,72</u> 0,60	65,1	<u>64,0</u> 60,4	5,62
	Лясельский ЦБЗ	<u>56,1</u> 50,6	<u>1,34</u> 0,74	44,8	<u>51,8</u> 51,2	1,16
		<u>20,7</u> 17,3	<u>1,29</u> 0,41	68,1	<u>60,8</u> 55,0	9,56
Сосновая	Лабораторные варки	<u>18,5</u> 14,9	<u>1,91</u> 0,73	61,8	<u>65,6</u> 63,4	3,36
		<u>20,2</u> 16,0	<u>1,61</u> 1,03	36,6	<u>45,5</u> 40,5	11,0
Березовая	Лабораторные варки	<u>25,1</u> 19,4	<u>1,86</u> 1,31	29,4	<u>40,1</u> 35,1	12,50

Примечание. В числителе приведены значения показателей у исходных целлюлоз, в знаменателе – после щелочной обработки.

Учитывая важность показателя белизны и противоположные эффекты, вызываемые щелочной обработкой небеленых целлюлоз, были проведены

опыты, целью которых являлось устранение или, по крайней мере, минимизация снижения белизны. Особенностью их являлся отказ от использования ПАВ или хлорсодержащих реагентов. Эксперименты, проведенные с введением на стадии щелочения некоторых добавок, дали в определенной степени положительные результаты: в одних случаях белизна снижалась только на 2,21–4,63%, в других она увеличивалась по сравнению с исходными значениями на 0,98–6,64% [180]. Однако достигнуть устойчивых положительных результатов в период их проведения не удалось.

При щелочении в раствор переходит некоторое количество смолистых и в гораздо меньшей степени лигносульфонатов (табл. 5.11); в нем сохранялся избыток щелочи. Это дало основание использовать его для получения варочного раствора, что потенциально сокращало расход свежих содопродуктов, свежей воды и нагрузку на очистные сооружения.

Результаты сопоставительных варок трех древесных пород, где в качестве варочного раствора использовали кислоту, полученную на сточной воде от щелочения, и кислоту обычного приготовления, показали, что использование кислоты, содержащей некоторые вещества от щелочной обработки небеленых целлюлоз, ведет к определенному улучшению процесса делигнификации, что более четко проявилось при варке ели и березы (табл. 5.12). В то же время заметна тенденция повышения в целлюлозах содержания ЭВ. Нужно отметить, что известны предложения, например [181], по использованию щелока от горячего облагораживания сульфитных целлюлоз для получения варочной кислоты. Предложенный вариант отличается от известного отсутствием продуктов хлорирования целлюлозы, которые могут привести к неконтролируемому повышению кислотности раствора в процессе варки и повышенной коррозии оборудования. В то же время следует отметить, что объем эксперимента совершенно недостаточен, чтобы сделать далеко идущие обоснованные выводы. Тем не менее, на наш взгляд, указанное направление заслуживает внимания.

Таблица 5.12. Результаты сравнительных варок [180]

Исходная древесина	Вид варки	Тип опыта	Выход массы, %		Степень делигнификации	РВ щелока, %	Содержание ЭВ, %	Белизна, %
			от исх. сортиров	абс. сух. дров. общий				
Тонкомерная сосна	Кислая сульфитная	Контроль	49,65	50,3	28,9	1,87	1,20	61,4
		сравнит.	48,3	49,5	27,0	1,97	1,44	60,8
	Бисульфитная	Контроль	50,3	51,0	40,5	—	1,09	56,4
		сравнит.	50,1	51,4	34,8	—	0,99	57,4
Балансовая ель	Кислая сульфитная	Контроль	51,7	53,2	34,6	1,58	0,74	51,1
		сравнит.	52,8	52,8	27,9	1,78	0,78	52,5
Тонкомерная береза	Кислая сульфитная	Контроль	54,8	54,8	26,5	—	1,24	43,8
		сравнит.	52,0	52,0	18,7	—	1,47	44,3

5.2.4. Некоторые новые возможности утилизации компонентов сульфитного щелока

Ранее отмечалось негативное влияние фенольных компонентов на результаты сульфитной варки вследствие конденсации лигнина. В легкой форме это проявляется в повышении количества непровара, снижении белизны целлюлозы, но может привести и к «черной» варке – щепе темного цвета неразделяемой на волокна. Одними из природных компонентов фенольного характера представляются дубильные соединения, содержащиеся в коре, в частности ели. При сплаве древесины в плотах и особенно водном хранении часть водозэкстрактивных веществ переходит в поверхностные слои заболонной древесины, что приводит к потемнению целлюлозы и возрастанию непровара [182, 183]. Наличие луба на древесине также вызывает ее потемнение и конденсацию лигнина при сульфитной варке [213]. Значительные объемы сточных вод, содержащих водозэкстрактивные вещества коры (ВЭВК), образуются при так называемой мокрой окорке балансовой древесины. Сточные воды от такой окорки составляют 10–12% общих стоков целлюлозно-бумажного производства, а по количеству органических загрязнений их доля достигает 20–25% и более [184]. Например, воды узлов окорки Кондопожского ЦБК содержали взвешенных веществ от 330 до 3600 мг/л, растворенных 140–1800 мг/л, БПК₅ колебалось от 108 до 2190 мг О₂/л [185]. Поэтому особую роль приобретают поиски возможной утилизации этих вод, так как при положительном решении данной проблемы резко бы снизилась нагрузка на биологические очистные сооружения, и соответственно уменьшилось загрязнение поверхностных вод. Проведенный большой объем экспериментов и полученные результаты позволили сделать вывод, что введение до 5% ВЭВК ели от массы щепы в состав варочной кислоты при варке хвойных и лиственных пород (береза, осина) приводит к увеличению выхода целлюлозы при сохранении механических показателей на уровне контроля. Увеличение выхода происходит за счет повышения содержания лигнина, очевидно, вследствие его конденсации с дубильными соединениями [186, 187]. Однако необходимо отметить, что добавка ВЭВК в варочную кислоту приводит к существенному снижению белизны получаемых небеленых целлюлоз [186]. Хотя сама варка, как отмечалось, проходила без затруднений, но оставалась проблема утилизации моносахаридов, так как известно негативное влияние дубильных веществ на подобный биохимический процесс [188]. С этой целью проводили варки ели и березы с добавлением различных количеств водозэкстрактивных веществ водных экстрактов (ВЭ) отходов окорки ели (ВЭ № 7 и 9) и луба отходов окорки ели (ВЭ № 11 и 22) Кондопожского ЦБК, а также из луба коры березы (ВЭ № 10 и 20). Все варки проводились кислым сульфитным спосо-

бом. Моносахаридный состав и другие показатели щелоков при введении водных экстрактов приведены в табл. 5.13.

Бумажно-хроматографический анализ показал, что добавка 3,5% сухих веществ ВЭ незначительно сказывается на изменении соотношения между моносахаридами (табл. 5.13). Вещества ВЭ № 11 (луба отходов окорки ели) сказались в основном на существенном увеличении арабинозы в щелоке. Более заметное влияние оказало введение в варочный раствор водозэкстрактивных веществ в количестве 8%, когда возросла концентрация почти всех моносахаридов. На состав сахаров щелоков при варке березы заметное влияние оказали 3,5% ВЭ веществ отходов окорки ели (ВЭ № 9). Однако в целом значительных изменений в составе моносахаридов щелоков не произошло, так как водная экстракция извлекает относительно мало полисахаридов. Для щелоков характерна высокая концентрация лигносульфонатов, к которым добавилось некоторое количество дубильных веществ. В связи с новизной сред их биологическую доброкачественность на первом этапе изучали на качалках [189]. В качестве микроорганизмов использовали различные штаммы, в том числе некоторые производственные культуры. Особенностью испытаний явилось применение низшего гриба КС-4, который был отселекционирован в качестве нового продуцента кормового белка при утилизации моносахаридов в таких тяжелых средах, как предгидролизаты и гидролизаты коры ели [190]. Как следовало из результатов испытаний большинство культур проявили в той или иной мере свою активность в новых средах, некоторые из них дали высокий выход абс. сух. биомассы от редуцирующих веществ (РВ). Например, штамм ВГИ-20 дал выход биомассы 63,0% от РВ, штамм Тал-1/86 – 72,7% от РВ (образец СФИ 285). Однако наилучшие результаты были получены при выращивании КС-4, который показал хорошие и даже отличные результаты в 6 средах из 9 и только в одной среде – отсутствовал рост.

Учитывая в целом положительные результаты выращивания низшего гриба КС-4, решено было проверить их в опытах непрерывного культивирования. Для этого были получены щелока в объеме 3–3,5 л каждый при введении в варочный раствор различного количества и вида водозэкстрактивных веществ. Результаты анализа щелоков после их предварительной подготовки показали, что добавка водозэкстрактивных веществ луба березы (ВЭ № 20) сдвинула соотношение в сторону повышения гексоз, тогда как добавка таких веществ из луба отходов окорки ели (ВЭ № 22) – в сторону увеличения пентоз (табл. 5.14). Обращает на себя внимание также очень высокое содержание в щелоках лигнофурановых веществ, которые применительно к конкретным растворам представляют смесь лигносульфонатов и дубильных соединений.

Таблица 5.13. Состав щелоков от кислой сульфитной варки древесины ели и березы при введении в варочную кислоту различного количества водозкстрактивных веществ [189]

Показатели	Номер варки, порода древесины, количество водозкстрактивных веществ, % от массы древесины, и номер ВЭ									
	282 СФИ	293 СФИ	298 СФИ	298 СФИ	288 СФИ	283 СФИ	294 СФИ	285 СФИ	287 СФИ	
	Ель, контроль	Ель, 3,5%, ВЭ 11	Ель, 3,5%, ВЭ 7	Ель, 8%, ВЭ 10	Ель, 8%, ВЭ 11	Береза, контроль	Береза, 3,5%, ВЭ 9	Береза, 8%, ВЭ 10	Береза, 8%, ВЭ 11	
РВ, %	3,59	2,83	2,90	4,70	4,70	3,59	3,69	3,40	5,31	
Концентрация моносахаридов, г/л: уруновые к-ты галактоза глюкоза манноза арабиноза ксилоза	одна	одна	одна	одна	одна	две	одна	две	—	
	5,26	3,15	4,20	6,25	6,00	2,28	2,20	2,75	—	
	4,39	3,50	3,45	6,74	5,62	1,44	2,80	3,56	—	
	15,30	12,10	10,87	18,38	15,50	2,36	2,30	3,37	—	
	2,53	6,50	2,32	4,50	5,37	2,48	3,10	2,62	—	
	6,45	4,15	4,28	9,50	8,00	22,7	20,00	27,75	—	
Фурфурол, %	0,034	0,040	0,028	0,033	—	0,035	0,057	0,039	—	
Летучие орган. к-ты (в пересчете на уксусную к-ту), %, в том числе:	0,357	0,328	0,405	0,443	—	0,92	0,776	1,218	—	
свободные	0,264	0,27	0,276	0,440	—	0,722	0,678	0,824	—	
связанные	0,093	0,058	0,129	0,003	—	0,198	0,098	0,394	—	
Лигносульфонные в-ва, г/л	—	7800	5800	—	—	—	4200	—	—	

Данные по опытам непрерывного культивирования подтвердили жизнеспособность штамма во всех трех средах, но с несколько разной эффективностью (табл. 5.15). Наиболее благоприятной средой оказался щелок с добавкой 8% водозэкстрактивных веществ луба березы – выход биомассы от РВ составил 53,6% при содержании в ней истинного белка 43,6%. На щелоке от варки березы с добавкой 4,5% водозэкстрактивных веществ луба отходов окорки ели выход биомассы равен 48,2% от РВ при содержании в ней истинного белка 42,4%. Наименее благоприятные данные были получены при использовании в качестве питательных среды щелока от варки ели с добавкой 4,5% водозэкстрактивных веществ луба отходов окорки ели.

Таблица 5.14. Состав моносахаридов сульфитных щелоков для опытов непрерывного культивирования

Показатели	Номер варки, порода древесины при варке, количество введенных сухих веществ ВЭ при варке		
	301 СФИ	302 СФИ	303 СФИ
	Ель, 8% веществ ВЭ № 20	Ель, 4,5% веществ ВЭ № 22	Береза, 4,5% веществ ВЭ № 22
РВ, %	1,68	1,95	1,78
Концентрация моносахаридов, г/л:			
уроновые к-ты	одна	одна	одна
галактоза	2,60	3,40	2,00
глюкоза	3,45	3,35	2,00
манноза	7,60	6,40	2,15
арабиноза	0,95	2,15	1,45
ксилоза	2,15	3,60	9,35
Сумма гексоз	13,85	13,15	6,15
Сумма пентоз	3,45	5,75	10,80
Соотношение гексоз и пентоз	80,6/19,4	70/30	36,3/63,7
Летучие органические к-ты (в пересчете на уксусную к-ту), %, в том числе:			
свободные	0,17	0,19	0,41
связанные	0,14	0,16	0,32
«Лигнофурановые» вещества, мг/л	0,03	0,03	0,09
	10500	10100	6500

Опыты по непрерывному культивированию показали, что несмотря на весомую добавку водозэкстрактивных веществ от массы абс. сух. щепы (8% в опыте 301 СФИ и 4,5% в опытах 302 СФИ и 303 СФИ) выход абс. сух. биомассы от РВ был вполне приемлемым, особенно в среде 301 СФИ, где он составил 53,6%. Даже в худшем варианте (среда 302 СФИ) содержание истинного белка в биомассе равнялось 42,0%, что позволяет отнести всех их ко второй группе кормовых дрожжей согласно ГОСТ 20083-74 [49, с. 277–278]. Учитывая, что это только первые опы-

ты по выращиванию низшего гриба КС-4 на таких сложных средах как сульфитные щелока с вышеуказанными добавками, полученные результаты нужно признать весьма перспективными. Анализ состава последрожжевых бражек (ПДБ) показал, что гексозные сахара присутствуют в следовых количествах, т. е. практически утилизированы нацело, за исключением образца 301 СФИ, где исходная концентрация маннозы равнялась 7,80 г/л, а в ПДБ 0,284 г/л. Таким образом, не утилизируемая часть в этом образце маннозы составила 3,6%. Пентозные сахара использованы в щелоках от варки ели менее эффективно, тогда как в щелоке от варки березы (образец 303 СФИ) осталось всего 4% ксилозы. Арабиноза утилизирована не так эффективно: ее осталось 22,3–32,6% от исходного количества (табл. 5.14, 5.16). Факт неудовлетворительной утилизации арабинозы известен давно [67, с. 157]. Использование низшего гриба КС-4 с такими адаптационными возможностями и способностями утилизации моносахаридов в присутствии высокой концентрации различных веществ может иметь большие перспективы, так как его промывка и концентрирование возможны с помощью зонных вакуум-фильтров, что гораздо проще и дешевле, нежели проведение указанных операций с помощью сепараторов или флотаторов. Более того, в специализированной организации – Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний – после соответствующих исследований сделан вывод о его непатогенности, он рекомендован к внедрению в производство кормового белка.

Таблица 5.15. Результаты опытов по непрерывному культивированию КС-4 при использовании щелоков с добавками экстрактивных веществ коры

Показатели	Номер образца сульфитного щелока		
	301 СФИ	302 СФИ	303 СФИ
РВ начальный, %	1,78	2,00	1,70
Скорость разбавления среды, ДИ ⁻¹	0,1	0,1	0,1
Время культивирования, ч.	24	24	32
Переработано субстрата, мл	2450	2550	3170
Переработано РВ, г	43,6	51,0	53,9
РВ остаточный, %	0,1	0,14–0,18	...
Получено биомассы (абс. сух.), г	23,4	21,9	26,0
Рабочая концентрация дрожжевой суспензии, г/л	52,4	43,8	41,0
Выход биомассы от РВ, %	53,6	43,0	48,2
Продуктивность, г/л ч	1,3	0,9	0,8
Содержание истинного белка в биомассе, %	43,6	42,0	42,4
Содержание в ПДБ остаточных, мг/л: Р ₂ О ₅	0,0	0,0	0,0
азота	577	760	700

**Таблица 5.16. Состав ПДБ после утилизации моносахаридов
в опытах непрерывного культивирования**

Показатели	Образцы ПДБ (номера соответствуют СФИ варкам)		
	301 ПДБ	302 ПДБ	303 ПДБ
РВ раствора, %	0,25	0,28	0,36
Компоненты и концентрация, г/л: продукты неполного гидролиза	присутствуют	присутствуют	присутствуют
уроновые к-ты	одна	одна	одна
галактоза	следы	следы	следы
глюкоза	следы	следы	следы
манноза	0,28	следы	следы
арабиноза	0,31	0,48	0,42
ксилоза	0,17	0,22	0,37
Концентрация, г/л:			
сухих веществ	34,61	42,33	45,36
зольных веществ	8,40	9,33	11,24
Зола, % к сухим веществам	24,3	22,1	24,8

Нужно отметить, что штамм *Raecilomyces carneus* KC-4 можно рассматривать как аналог штамма микрогрибков *Raecilomyces varioti*, лежащего в основе *pekilo*-процесса по производству пекило-протеина [191]. Авторы отмечали негативное отношение к филаментным микрогрибкам как продуцентам белка, когда считалось, что для этих целей пригодны в основном одноклеточные микроорганизмы-дрожжи. Проведя обширные и многосторонние исследования, авторы показали преимущество производства пекило-протеина перед традиционным процессом производства кормового белка дрожжами. Особо важно, что пекило-протеин получается в виде волокнистой массы, которую можно промыть и механически обезводить до содержания сухого вещества 35–40% перед непосредственной сушкой. При производстве пекило-протеина утилизируются уксусная и муравьиная кислоты, а также метанол, т. е. те компоненты, которые загрязняют конденсаты выпарки и соответственно сточные воды. Пекило-протеин, производство которого было начато в 1975 г., имеет преимущество перед дрожжами и в том, что не образует пыль, вызывающую аллергические расстройства у человека. Применение его дало положительный результат при скормливаниях животным. Более того, в 1983 г. пекило-протеин прошел испытание в качестве белково-витаминной добавки в пищевом рационе человека, и он был признан безопасным для человека и таким образом годным в качестве пищевого продукта [191].

Вышеизложенное позволяет высказать мнение, что работы, направленные на использование сильнозагрязненных сточных вод в основных технологиях, когда одновременно применяются энергосберегающие процессы, и в итоге выпускается высококачественная продукция, не только имеют право на существование, но и должны рассматриваться как приоритетные.

5.2.5. Лигносulьфонаты – основа катионообменных материалов (инициативно-самостоятельная разработка автора)

В СССР проблеме утилизации щелока как источника энергии и для производства ряда ценных продуктов, химикатов для варочного процесса, уделялось, на наш взгляд, недостаточно внимания. Начатое во время второй мировой войны производство этилового спирта и кормовых дрожжей вскоре после ее окончания было переведено на получение последних. На ряде предприятий не было организовано ни того, ни другого. В 1960 г. из щелока производилось около 200 тыс. т концентратов, в основном для цементной промышленности. Остальное его количество сбрасывалось в водоемы [192]. Рассматривая щелока только как топливо, автор совершенно не касается таких вопросов, как образование серосодержащих газов и зольных остатков. Проблемы утилизации продуктов сгорания и загрязнения окружающей среды им даже не упоминались. Он считал, что производство концентратов из сульфитных щелоков более выгодно, нежели их сжигание [192]. При тогдашнем уровне цен на энергоносители в СССР, по его мнению, сжигать щелока менее выгодно, чем покупать топливо. Такие взгляды можно объяснить дешевизной Са-основания (природный известняк), ценами на энергоносители и, очевидно, отсутствием соответствующих законодательных актов. Однако с переходом на растворимые основания, стоившие намного дороже, вопрос их регенерации стал актуальным. Тем не менее и спустя 30 лет положение в сульфит-целлюлозном производстве в корне не изменилось: около 50% отработанных варочных щелоков (около 1,5 млн т) сбрасывалось в водоемы [193, 194]. По этой и ряду других причин, в частности «... истощенности ресурсов древесины ели вблизи заводов...», производство сульфитной целлюлозы неуклонно сокращалось и в СССР [193]. В РФ в 1989 г. было произведено 2800 тыс. т сульфитной целлюлозы разного вида, а в 2002 г. только 730 тыс. т или 13% от общего ее производства [195]. Такое положение сложилось из-за отсутствия эффективных с экономической и экологической точек зрения систем регенерации щелоков на натриевом основании, что неоднократно уже отмечалось. Вместе с тем еще в 50-х гг. прошлого века в СССР была предложена оригинальная система регенерации лигносульфонатов – получение из них катионообменных материалов [19]. Авторы, регенерируя аммониевое основание ионообменным способом, пропускали отработанный щелок или барду через катионит в H^+ -форме и получали свободные лигносульфоновые кислоты, которые подвергали термообработке при 130 °С. В результате была получена катионообменная смола, обозначенная как КС-1. Авторы особо отмечали, что она образовалась без введения формальдегида, фенолов и специальных кислотных катализаторов.

Выход катионита составляет 65–70% от органических веществ щелока. Статическая обменная емкость катионообменной смолы из лигносульфоновых кислот (ЛСК) выше, чем у сульфогля и приближается к смоле КУ-1, выпускаемой промышленностью и относящейся к сильнокислотным катионитам [196]. В технических решениях по получению катионообменной смолы из отработанных растворов сульфитцеллюлозного производства отмечено, что указанные растворы освобождаются от основания и упариваются при температуре 90–100 °С до 50% содержания сухих веществ, затем их высушивают досуха и производят конденсацию при той же температуре для получения смолы с заданной степенью набухания [197]. Способ был модифицирован тем, что процесс конденсации ведут при постоянной относительной влажности 42–60% [198]. Нужно отметить, что сульфитные щелока еще в 40-е гг. прошлого века пытались использовать для получения катионитов, но было отмечено, что вещества щелоков не образуют с формальдегидом таких нерастворимых продуктов конденсации как фенолы и их гомологи. Однако после большого числа опытов был все же разработан способ получения синтетической смолы. Он состоял в том, что бралась в равных весовых долях смесь п-фенолсульфокислоты и сульфитного щелока, в которую добавляли 30%-ный раствор формалина. Полученную смесь выдерживали для созревания при 80–90 °С в течение 8 часов, а затем при 100–110 °С в течение 3–4 часов. После затвердевания масса дробилась, сортировалась и промывалась водой. Однако обменная емкость существенно уступала чистым сульфифенольным катионитам. Хотя авторы считали целесообразным продолжение работ с использованием сульфитных щелоков [199], но публикации их неизвестны. Как видно, разработанный во ВНИИБе способ так называемой постконденсации лигносульфоновых кислот (ЛСФК) в отсутствие каких бы то ни было сшивающих агентов и/или катализаторов [200] принципиально отличается от известного [199]. Однако попытки получить описанным способом из ЛСФК сульфитно-спиртовой барды Балахнинского ЦБК катионообменную смолу не увенчались успехом, так как образовавшаяся смола была механически непрочной и частично растворялась в воде. Поэтому проведение процесса конденсации осуществлялось в присутствии серной кислоты. Согласно автору, в этом случае смола обладала хорошей механической прочностью и имела статическую обменную емкость по CaCl_2 1,0–1,1 мг-экв/г. Полученную смолу планировали использовать для декатионирования ионов аммония из сульфитно-спиртовой барды с получением ЛСФК в H^+ -форме для последующего синтеза смолы, а обогащенный аммонием катионит – как высокоэффективное органоминеральное удобрение пролонгированного действия в сельском хозяйстве [201].

При изложении основных положений производства катионообменной смолы из ЛСФК как самодостаточного реагента особое внимание было обращено на следующие обстоятельства: 1) необходимо глубокое декатионирование – содержание остаточного количества растворимых оснований не должно превышать 0,02% от сухих веществ щелока; 2) необходимо предотвращать попадание в обеззоленный раствор ЛСФК ионов поливалентных металлов, что требует специальных материалов; 3) реакция постконденсации осуществляется при определенной влажности, что обеспечивает активную кислотность ЛСФК для завершения формирования катионита; 4) продолжительность процесса конденсации составляет 20–24 часа [202]. Указанный способ был модифицирован посредством предварительной грануляции декатионированного щелока или барды, что позволило сократить время постконденсации до 6–7 часов и проводить процесс по непрерывному способу [202]. В соответствии с внесенными усовершенствованиями была выработана опытная партия катионообменной смолы КС-1, которая по динамической обменной емкости и механической прочности превосходила сульфоуголь. Основные элементы модернизации процесса выразились в том, что упаренный до 55–60% раствор щелока, барды или бражки подвергался грануляции. Гранулы покрывались катионной пылью (отход тонкого дробления и сортирования гранул) для предотвращения слипания и подсушивались в «кипящем» слое. После чего они выдерживались в конденсационной камере 6–7 часов для завершения процесса образования смолы. После дробления и отсева смола с размером частиц 0,2–0,3 мм поступала на промывку свежей водой. Все низкомолекулярные продукты отмываются и согласно схеме направляются в сток. Количество их может составлять 30–35% от исходной массы сухих веществ. Учитывая, что в составе смолы зольные элементы практически отсутствуют, в канализацию направляется, следовательно, значительное количество органических веществ. Авторы отмечают, что в связи с низкой стоимостью катионообменной смолы ее можно использовать не только в системах водоподготовки различных технологических процессов, но и в тех случаях, когда не требуется регенерация катионита, а основную ценность представляет уловленный катион, который в концентрированном виде можно получить при сжигании системы сорбент-сорбат. Более того, предлагается использовать смолу КС-1 для дренирования солончаковых почв, использования ее при обмене иона водорода на калий, аммоний и/или на микроэлементы в качестве высокоэффективного удобрения [202, 203]. На наш взгляд, эти оригинальные разработки не были оценены по достоинству: они не упоминаются ни в обзоре [117], ни в монографии по переработке щелоков [49].

На наш взгляд, тезис о самодостаточности свободных ЛСФК в качестве единственного компонента катионообменных смол, рассматриваемый как основной исходный положительный фактор всей технологии, не может таковым считаться, так как резко ограничивает возможности технологии и свойства получаемого катионита. Кроме того, серьезным недостатком способа представляется необходимость практически полного удаления всех катионов (их остаточное количество не должно превышать 0,02% от сухих веществ). В одной из работ предполагалось использовать получаемую смолу КС-1 для декатионирования исходной барды [201], но в основной работе [202] не отмечена возможность такого применения, полностью отсутствуют данные об эффективности циклов катионообмен–регенерация–катионообмен и их числе, можно ли осуществить столь глубокое обеззоливание только смолой КС-1 или необходимо сочетание ее с синтетическими смолами. Отсутствуют результаты реального использования смолы КС-1 в системе водоподготовки или при очистке каких-либо сточных вод. Кроме того, технология получения катионообменной смолы испытана только на ЛСФК кислой сульфитной варки. В известных технологиях 20–35% органических веществ, как считается низкомолекулярных и не участвующих в реакции поликонденсации с образованием смол [19, 202, 206], попадают в стоки [202]. По крайней мере, ни в одной из цитированных работ по этому кругу вопросов не сказано, как можно и нужно их утилизировать. Отсюда следует, что предложенные варианты технологии получения из ЛСФК катионообменных смол неприемлемы с экологической точки зрения. Следовательно, их привлекательно низкая стоимость не представляется реальной.

В то же время следует отметить, что имеются многочисленные сточные воды, содержащие тяжелые металлы, например гальванического производства [204, 205], очистка которых ведется по устаревшим схемам, что ведет к загрязнению природной среды. Ионный обмен, представляющий собой один из самых эффективных методов очистки от тяжелых металлов, применяется крайне редко из-за дефицита и высокой стоимости синтетических ионитов.

Несмотря на указанные недостатки, сама идея – направление использовать фрагменты лигнина разной молекулярной массы, содержащие активные кислотные группы, способные к ионообмену, для получения катионообменных материалов представляется весьма перспективной. Другими словами, в ходе сульфитных варок в качестве отходов образуются водорастворимые макромолекулы с необходимыми функциональными группами, т. е. готовые «кирпичики», при связывании которых возникает твердая фаза – получается новый ценный и высокостойкий материал. Поэтому модификации технологий получения из ЛСФ катионообмен-

ных материалов с приданием им широкого диапазона свойств при существенном снижении нагрузки на очистные сооружения представляется актуальной проблемой. Более того, на сульфит-целлюлозных предприятиях имеются сильнозагрязненные сточные воды, содержащие различные органические вещества, подключение которых к получению катионообменных смол имело бы большое практическое значение. В качестве исходного материала при проведении экспериментов использовали лигносульфонаты технические (ЛСТ) ОАО «Кондопога» – продукт переработки бисульфитных щелоков на натриевом основании от варки еловой древесины. Для декатионирования ЛСТ применяли синтетический катионит КС-2 (сильнокислотный катионит). На первом этапе исследований основной задачей являлось выяснение действительной необходимости глубокого обеззоливания. В процессе проведения экспериментов было установлено, что для осуществления реакции поликонденсации не требуется исчерпывающая декатионизация ЛСФ до ЛСФК. Испытание различных добавок, в том числе из отходов и сточных вод предприятия показало, что в присутствии некоторых из них образование нового полимерного материала происходило за 1–2 часа при условии, что содержание зольных компонентов не превышало определенных пределов. В ходе экспериментов было установлено, что на выход катионита и его свойства влияет соотношение между лигносульфонатами и введенными добавками. Процесс поликонденсации происходил в твердой фазе и ускорялся при повышении температуры. Более того, опыты показали, что разные добавки в отдельности или при совместном присутствии оказывают существенное влияние на процесс поликонденсации и свойства получаемых катионитов. На основании результатов проведенных исследований был сделан вывод, что в зависимости от вида вводимой добавки можно получать катионообменную смолу разной степени сшивки [207]. Катиониты редкой сшивки обладают очень высокой условной влагоемкостью, сильно набухают и трудно обезвоживаются. Выход их от органической части (ЛСФ плюс добавки) исходных веществ ниже, чем при получении смол частой сшивки (см. табл. 5.17). Существенным преимуществом последних представляется высокий выход от исходной органической массы (табл. 5.17). Одним из важнейших показателей катионитов является их обменная способность. Для ее характеристики у катионообменных смол разной степени сшивки была определена так называемая статическая обменная емкость (СОЕ), выраженная в мг-экв/1 г абсолютно сухой массы (асм) сорбента [199, 208]. Как следует из полученных данных (табл. 5.17), сорбенты редкой сшивки обладают более высокой СОЕ, нежели частой. Значение их СОЕ превосходит аналогичные величины катионных смол КС-1 и синтетического катионита КУ-1 (5,34–6,22 мг-экв/г против 3,5–4,5 мг-экв/г и

4,0–5,0 мг-экв/г соответственно [206]). Сорбенты редкой сшивки различных опытов были объединены в среднюю пробу, которая стала использоваться для декатионирования исходных растворов ЛСТ. По мере их применения в циклах декатионирование–регенерация–декатионирование возрастало водопоглощение и затруднялась водоотдача, что приводило к значительному росту времени на их подготовку к включению в рабочий цикл. Для устранения указанных негативных свойств катиониты средней пробы подвергались термообработке, что позволяло их вновь использовать по целевому назначению. Следует отметить, что указанная средняя проба была использована в 15 циклах ионообмен–регенерация–ионообмен. Эти опыты прямо показали возможность применения полученных из лигносульфонатов и др. соединений катионообменных смол в качестве рабочего материала при подготовке ЛСТ к получению поликонденсатов. При принятом режиме регенерации серной кислотой с ростом числа циклов у катионитов снижалась обменная емкость, так что в последних четырех–пяти циклах из пятнадцати основной процесс декатионирования исходного ЛСТ проводился синтетической смолой КУ-2. Причиной подобного явления следует признать, очевидно, накопление зольных элементов в полимерах из ЛСФ. Для проверки этого мнения были проведены опыты по значительному снижению зольного остатка, когда вместо серной кислоты применили соляную при регенерации катионитов из ЛСФ. Результаты анализов показали, что у катионитов редкой сшивки (средняя проба) зольность действительно резко снижается (с 5,64 до 0,37% – табл. 5.17, 5.18), но все же остается на достаточно высоком уровне. Снижение содержания минеральных компонентов привело к необычно значительному росту СОЕ, которая достигла 14,26 мг-экв/г (табл. 5.18), т. е. возросла в 2,39 раза, что согласуется с резким увеличением зольности, составившей 13,97% от асм (табл. 5.18) после определения СОЕ. Нежелательные изменения в свойствах катионитов редкой сшивки по мере их эксплуатации побудили к дальнейшей модификации поликонденсатов из ЛСФ. Для стабилизации структуры поликонденсатов был введен сшивающий агент, в результате чего была получена катионообменная смола частой сшивки. Об этом свидетельствуют значения условной влагоемкости, которые в 3,67–6,4 раза ниже, чем у катионитов редкой сшивки. Примечательным представляется и выход катионообменной смолы частой сшивки, превышающий 80% от органической части ЛСТ. Поликонденсат частой сшивки более технологичен в том смысле, что требует меньше времени и воды для промывки на стадии регенерации. Вместе с тем катионит этого типа обладает меньшей СОЕ и большей остаточной зольностью. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при одном и том же режиме регенерации соляной кислотой в катионите частой сшивки остается намного

Таблица 5.17. Характеристика образцов катионитов редкой и частой шпикви

Образец	Вид шпикви	Условная влагоемкость, г $H_2O/1$ г сорбента	Зольность, % от асм	Содержание серы, % от асм	СОЕ по 0,1 н $NaOH$, мг-экв/г сорбента	Выход сорбента, % от исходной органической массы	УФ-спектр промывных вод, характерный для ЛСФ	Примечание
Обр. 4	Редкая	8,4	4,83	4,05	5,34	44,3	Да	После получения
Обр. 5	Редкая	7,9	6,74	4,43	6,22	69,0	Да	“-
Средняя проба	Редкая	4,8	5,64	–	5,96	–	Да	После использования
Обр. 9	Частая	1,33	6,25	4,27	3,68–4,53	86,2	Нет	После получения
Обр. 10	Частая	1,31	6,46	4,47	3,68–4,05	81,4	Нет	“-

Таблица 5.18. Характеристика катионитов редкой и частой шпикви после регенерации их соляной кислотой [208]

Образец	Вид сшивки	После перевода катионитов в H ⁺ -форму			Зольность после определения СОЕ, % от асм
		зольность, % от асм	содержание серы, % от асм	СОЕ по 0,1 н NaOH, мг-экв/г	
Средняя проба	Редкая	0,37	5,12	14,26	13,97
	Частая	1,86	4,36	6,82	6,11
Обр. 10	Частая	2,27	4,78	7,44	7,54

больше минеральных веществ, но даже при этой зольности СОЕ значительно возросла и превысила значение, характеризующее этот показатель для катионообменных смол КС-1 и КУ-2. Соответственно с ростом СОЕ увеличилась и зольность этих сорбентов (табл. 5.18). Обращало на себя внимание различие при определении СОЕ у катионитов редкой и частой сшивки. Для первых характерно четкое окончание титрования выделившейся соляной кислоты, у вторых этот процесс растягивался во времени: после кажущегося конца определения через некоторое время приходилось дотитровывать дополнительные порции кислоты. Возможно, это связано с различной доступностью и/или присутствием групп разной степени кислотности. Дискуссия о кислотных группах как в ЛСФ, так и в образующихся катионообменных смолах не привела к определенным результатам [200, 206, 209, 210].

Следует также отметить, что у катионитов редкой и частой сшивки после регенерации их соляной кислотой несколько возросло содержание серы, определяющее количество сульфоксильных групп. Очевидно, при действии кислоты в раствор перешли некоторые балластные вещества. Можно полагать, что при разработке режима регенерации, т. е. при обмене ионов металлов на H^+ -ион с достижением существенно меньшей зольности возрастет обменная емкость катионитов частой сшивки. Высокая остаточная зольность катионитов связывалась с наличием в ЛСТ ионов тяжелых металлов, обусловленных коррозией оборудования. Однако спектральный анализ показал, что основными катионами зольных остатков являются кальций и магний с преобладанием первого. Очевидно, при подготовке отработанных растворов сульфитной варки перед упариванием следует предварительно удалить из них ионы поливалентных металлов, в том числе кальция и магния, как рекомендовалось [202, 211], что улучшит как сам процесс выпарки, так и свойства получаемых смол.

Часть органических веществ ЛСТ не вступает в реакцию поликонденсации с образованием катионообменного материала (табл. 5.17). Особенностью процесса получения смол частой сшивки является то, что таких веществ значительно меньше, но главное отличие состоит в их составе: промывные воды катионитов редкой сшивки имеют темную окраску, типичную для разбавленных растворов ЛСФ, и спектр в УФ-области, характерный для ЛСФ (рис. 5.7). Сточные воды от промывки катионных смол частой сшивки желто-коричневого цвета, и содержащиеся в них органические соединения отличаются от ЛСФ – у них отсутствует максимум поглощения при 280 нм, в этой области спектра кривая поглощения характеризуется горизонтальным участком (см. рис. 5.7) [212]. По-видимому, в процессе конденсации не

вступающая в реакцию часть ЛСФ претерпевает глубокие изменения, связанные со значительной деструкцией ароматических структур. Из этого следует, что наряду с существенно меньшим по сравнению с известными способами количеством органических веществ в сточных водах, они, очевидно, должны лучше ликвидироваться ценозом биологических очистных сооружений.

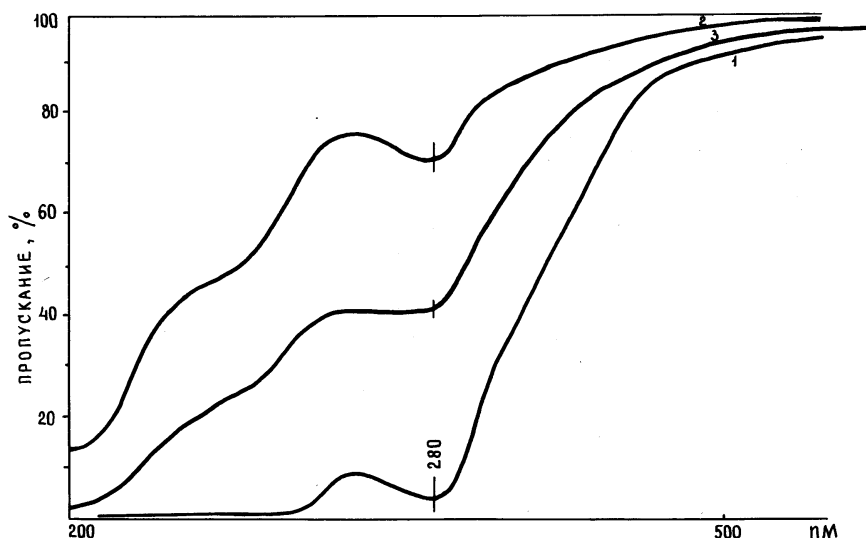


Рис. 5.7. УФ-спектры веществ в растворе:

1 – исходных ЛСТ, 2 – промывных вод катионитов редкой сшивки, 3 – промывных вод катионитов частой сшивки

Таким образом, впервые доказана возможность включения в процесс получения катионообменных смол из лигносульфонатов различных соединений, содержащихся в сточных водах того же сульфит-целлюлозного предприятия и получения катионообменных смол из лигносульфонатов с широким диапазоном свойств, обусловленным различиями в строении поликонденсатов.

Полученные результаты следует рассматривать как начало создания нового вида катионообменных материалов из отходов сульфитной варки древесины.

5.3. ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

5.3.1. Скоростная сульфатная варка и некоторые отличия между натронным и сульфатным способами

Ранее неоднократно отмечалось господствующее положение производства сульфатной целлюлозы в мировой целлюлозно-бумажной промышленности. Основным видом ее к концу XX в. стала беленая целлюлоза. Только в США имеют место сопоставимые объемы производства небеленой и беленой целлюлозы. Как будет показано далее, такое положение привело к серьезным кризисным явлениям в этой области. Однако соотношение между ними в середине прошлого века было иным: преобладало производство небеленой (см. табл. 2.4). Важное внимание тогда уделялось разработке режимов варки и оборудования, направленных на повышение выхода целлюлозы и производительности варочной системы. Так, например, сообщалось о создании оборудования и определения основных параметров технологического процесса непрерывной скоростной сульфатной варки в паровой фазе. Весь процесс получения целлюлозы длится всего 41 мин. Варке предшествует пропарка в течение 6 мин. с последующей пропиткой варочным раствором в течение 20 мин. при температуре 151 °С. Белый щелок отличается 100% сульфидностью, тогда как обычно она не превышает 30%. Пропитанная щепа без избытка жидкости поступает в зону варки, которая ведется при температуре 186 °С в течение 15 мин. при давлении 10,2 атм. После чего следует выдувка. В результате получается небеленая целлюлоза с пониженным содержанием остаточного лигнина, непровар составляет 1,5–2,5%. Механические свойства такой целлюлозы превышают показатели масс, получаемых при периодическом и других непрерывных способах варки. Скорая варка ведет к экономии химикатов, воды и др. [214, 215]. Непрерывные быстрые сульфатные варки находили многостороннее обоснование. В особенности отмечалось проведение варки при высоких температурах (выше 186 °С), что обеспечивало краткое пребывание древесины в зоне варки за счет высокой скорости делигнификации, тогда как углеводный комплекс в меньшей степени разрушался и переходил в раствор. За счет такого проведения процесса достигался больший выход целлюлозы, сдувочные газы не содержали или в них присутствовало гораздо меньше дурнопахнущих серосодержащих компонентов, снижался расход химикатов и энергии. Быстрые варки проводились в аппаратах гораздо меньшего размера, т. е. снижались капитальные затраты [216, 217, 218]. В одной из работ отмечалось, что передовые предприятия ставят задачу сократить время варки до 5 мин. [217]. Можно отметить, что начальное высокотемпературное воз-

действие рассматривалось как эффективный этап, ведущий к преимущественному удалению лигнина из древесной ткани с последующей варкой при более низких температурах. Такой способ варки ведет к повышению выхода волокна примерно на 5%, снижает количество непровара, улучшает комплекс свойств получаемой целлюлозы [219]. Более подробно высокотемпературная, а значит и быстрая, варка рассматривалась в работе [220], где отмечалась необходимость осуществления определенных условий для ее успешной реализации. Особо подчеркивалось значение равномерной пропарки и пропитки щепы, необходимость быстрого нагрева до температуры 180–190 °С, которая превышает традиционные ее значения (168–172 °С). По мнению автора, варку следует вести при такой температуре до момента, когда удаляется лигнин, связанный с углеводами, а затем необходимо удалить избыток щелока и вести дальнейший процесс в паровой фазе при более низкой температуре. При этом получается целлюлоза с большим выходом и лучшими свойствами. Для древесины хвойных пород варки на втором этапе следует вести в течение 20 мин., лиственных – около 10 мин. При таком способе варки экономятся химикаты, пар; черный щелок имеет повышенную концентрацию (до 25% сухих веществ), что снижает расход пара на выпарку, сдучочные пары не содержат меркаптанов [220]. Нужно отметить, что переход от периодической к непрерывной варке дал большой технологический и экономический эффект. Особо четко это проявилось при проведении непрерывной варки в аппаратах системы Камюр, когда наряду с экономией химикатов, пара на варку и выпарку черных щелоков повысились физико-механические свойства целлюлозы за счет диффузионной промывки, обеспечившей охлаждение массы перед выдувкой [221, 222]. На основании пятилетнего сравнительного анализа данных о качестве целлюлозы, полученной в котлах периодического действия и непрерывной варки системы Камюр, был сделан вывод, что при одном сырье, режиме варки и составе варочного раствора механические свойства снижаются при выдувке с конечной температуры. Поэтому варочный котел системы Камюр подвергался неоднократной реконструкции с тем, чтобы выходящая из аппарата масса имела температуру не выше 100 °С. Это было достигнуто за счет подачи холодного черного щелока при противоточной промывке в нижнюю часть котла [222]. При этом подчеркивалось, что устранить снижение прочностных свойств можно только путем охлаждения выходящей массы.

Следует отметить, что именно сульфатная варка стала преобладающим видом химического воздействия на древесину, а не просто щелочная среда, которая давно известна как натронный способ получения волокнистых масс. Некоторые сравнительные данные при варке сосны, ели и березы по сульфатному и натронному способам показали, что при равном

расходе активной щелочи в ед. Na_2O от асм древесины и конечной температуре варки при натронном способе была получена целлюлоза с большим содержанием остаточного лигнина несмотря на увеличение продолжительности стоянки на конечной температуре по сравнению с сульфатным способом. Натронная варка березовой древесины при увеличении расхода активной щелочи до 15,0% от асм древесины, конечной температуры варки до 170 °С и продолжительности выдержки на 20 мин. дала целлюлозу с повышенным количеством лигнина по сравнению с сульфатной варкой (табл. 5.19). Это значит, что процесс делигнификации при сульфатной варке проходит более эффективно, нежели при натронной, хотя оба способа основаны на взаимодействии щелочи с древесиной. Очевидно, что такие существенные различия связаны с присутствием в сульфатном варочном растворе другого действующего компонента – сульфида натрия (Na_2S). Таким образом, если в натронной варке основным компонентом является NaOH , то при сульфатной варке наряду с ней большую роль играет Na_2S .

Таблица 5.19. Результаты варок древесины сосны, ели и березы по сульфатному и натронному способам [223]

Порода древесины	Основные факторы и результаты варки							
	Расход щелочи в ед. Na_2O , % от исх. абс. сух. дрв. (асд)	Сульфидность белого щелока, %	Конечн. темпер. варки, °С	Стоянка на конечн. темпер., мин.	Выход, % от исх. асд			Степень делигнификации по ГОСТ 10070-74
					сор-тиров. массы	не-про-вар	об-щий	
Сульфатная варка								
Сосна	16,0	28–30	170	90	50,2	1,15	51,35	49,8
	16,0	28–30	170	90	44,2	6,2	50,4	48,9
Береза	14,5	28–30	165	90	47,3	4,2	51,5	29,4
	14,5	28–30	165	90	50,4	отс.	50,4	26,4
Натронная варка								
Сосна	16,0	нет	170	110	49,8	0,6	50,4	88
Ель	16,0	нет	170	110	51,6	1,9	53,5	78
Береза	15,0	нет	170	110	48,4	0,7	49,1	37,2

При обосновании различий между этими двумя видами варок отмечалось, что при равных условиях варки натронная целлюлоза содержит примерно в 2 раза больше лигнина чем сульфатная. Это объяснялось авторами отсутствием при натронной варке восстановителя, в качестве которого при сульфатной варке выступает Na_2S . Поэтому при натронной происходит конденсация лигнина, что выражается в осаждении его на целлюлозных волокнах. При введении в натронный щелок различного рода восстановителей происходит гидрогенолиз продуктов конденсации с образованием щелочерастворимых фенольных соединений [224]. Таким образом, роль сульфида натрия была сведена не к его взаимодействию с лигнином с

образованием нового соединения – тиолигнина, растворимого в щелочной среде, а к участию в окислительно-восстановительных процессах. Авторы считали, что в лигнине, перешедшем в раствор при сульфатной варке, химически связанная сера практически отсутствует [224]. К подобным выводам пришли и другие авторы, определявшие баланс серы при варке ели с сульфидом натрия [225]. Для объяснения присутствия некоторого количества серы в лигнине, осаждаемого из черного щелока, было высказано мнение о замуравывании ее в коллоидах лигнина [226]. Однако такие взгляды не разделяют многие авторы. Например, в специально проведенной работе (ответ на статью [224]) по взаимодействию сульфида натрия с лигнином реакцию осуществляли между этой солью и сосновыми опилками при $\text{pH} = 7$ и температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 72 часов. Из полученного раствора были выделены две фракции тиолигнина, в которых после тщательной очистки от серы и серосодержащих солей была установлена органически связанная сера в количестве 1,7%. Также специальными опытами не был подтвержден гидрогенолиз сульфидом натрия п-дигваяцилметана (модельное соединение) в условиях сульфатной варки [227]. При рассмотрении процессов, происходящих на разных этапах сульфатной варки, было обращено внимание на необходимость введения в α -положение пропанового звена тиофильной группы, иначе будет происходить реакция конденсации с ароматическим кольцом, так как это самое реакционно активное положение в элементарном звене лигнина [228]. О том, что при сульфатной варке конденсация лигнина происходит в меньшей степени по сравнению с натронной, было показано при определении их молекулярных весов [229]. Несколько иные взгляды на роль сульфида натрия высказаны в ряде работ [230, 231], где ему отводится роль «ускорителя» расщепления β -алкил-арильных простых эфирных связей, что выражается в увеличении содержания фенольных гидроксидов. С этим связана определенная деполимеризация исходных макромолекул лигнина и переход таких фрагментов в раствор. Такие представления были высказаны на основании различных данных. Так, при изучении содержания фенольных гидроксильных групп не было обнаружено значительной разницы у натронного и сульфатного лигнинов. Кроме того, было установлено, что значительной конденсации лигнина при натронной варке, по мнению авторов, не происходит [230]. На основании изучения продуктов, образующихся при натронной варке некоторых модельных соединений, был сделан вывод о том, что может иметь место параллельная прямая атака SH^- -иона по α - и β -положениям. Как известно, отдельные гваяцилпропановые звенья связаны между собой β -алкил-арильной простой эфирной связью, которая в результате воздействия разывается [231], т. е. происходит деструкция макромолекул с дальнейшим переходом их в раствор.

5.3.2. О причинах низкой белизны сульфатной целлюлозы

Особо следует отметить, что существенным недостатком небеленых сульфатных целлюлоз является их низкая белизна – обычно они имеют неприятный визуально темно-коричневый цвет. В среднем она оценивается в 25% белого [232]. Неоднократно предпринимались попытки найти научное объяснение этого явления, так как с ним связывались трудности отбелки – многоступенчатость процесса, повышенный расход реагентов и энергии, пониженный выход беленых целлюлоз. Исходя из строения лигнина и наиболее вероятных его превращений в щелочной среде, было высказано мнение, подтвержденное затем экспериментами о возникновении в нем хромофоров в виде о-хиноидных группировок. Они образуются при отщеплении метоксильной группы, находящейся в о-положении к свободному фенольному гидроксилу [233, 234]. Общеизвестен факт отщепления метоксильных групп во время натронной и сульфатной варки из лигнина, что было показано, например, на древесине и модельных соединениях лигнина [235]. О-хиноидная природа хромофоров щелочных лигнинов доказывалась путем их выделения из натронных и сульфатных целлюлоз и их достаточно быстрым обесцвечиванием в щелочной и кислой среде при введении восстановителей [233, 234]. Кроме того, были получены производные, характерные для веществ, имеющих о-хиноидные группировки. Однако авторы никак не комментируют тот факт, что сульфатная целлюлоза, получаемая в присутствии восстановителя, имеет более темный цвет нежели натронная, получаемая в его отсутствии и содержащая больше остаточного лигнина. Несколько иные представления о причинах возникновения потемнения сульфатных целлюлоз были получены при проведении проточных и периодических варок [232]. При первом виде в растворе поддерживалось постоянное значение активной щелочи, и продукты реакции отводились непрерывно. При таком способе варки содержание лигнина в щелоке и в массе было ниже по сравнению с периодической варкой, и максимальная белизна получаемых целлюлоз достигала 68,2% белого, т. е. выше значений стандартной небеленой сульфитной целлюлозы. Авторы обращают особое внимание на то, что лигнин, остающийся в массе при варке, и растворившийся лигнин, но затем осаждающийся на волокнах, очень сильно различаются по белизне. Осаждение лигнина при периодической варке они связывают с понижением в конце ее концентрации активной щелочи. Объяснений столь значительной разницы нерастворившегося и осажденного лигнина авторы не приводят [232]. Роль концентрации активной щелочи на белизну сульфатных целлюлоз как главного фактора отмечалась при изучении влияния различных параметров на указанный показатель [236]. Авторы считают,

что чем ниже содержание остаточного лигнина, тем выше белизна, хотя целлюлоза имеет темно-коричневый цвет. Они отмечают, что добавка 20% черного щелока к белому щелоку (свежий варочный раствор) негативно сказывается на белизне, тогда как дальнейшее добавление его уже не влияет на ее значение.

На белизну целлюлоз при варке в щелочной среде оказывают влияние дубильные вещества, содержащиеся в коре. В частности, компоненты гидролизуемых таннидов – эллаготанниды, галловая и эллаговая кислоты [237, с. 380] – были предметом специальных исследований [238]. Авторы установили, что указанные кислоты в условиях натронной и сульфатной варки подвергаются декарбоксилированию с последующим образованием темно-коричневых продуктов, часть которых сорбируется волокном. Галловая кислота может в результате декарбоксилирования давать пирогаллол, который также способен взаимодействовать с лигнином с образованием темноокрашенных содинений, негативно влияющих на цвет целлюлозы. Поэтому неудивительно, что в окоренной щепе, полученной в США и Канаде [239] на лесосеке для ЦБП, содержание коры составляет всего 0,6–0,9%, а в некоторых случаях достигает 0,4% в щепе из лиственных пород и 0,1% из сосны [240]. И это при господстве сульфатного способа, тогда как в СССР для этого вида варки согласно ГОСТ 15815-70 содержание коры в щепе I сорта допускалось до 1,5%, а в щепе II сорта – до 3,0%.

Однако на цвет щелочных целлюлоз могут оказывать влияние продукты превращений различных экстрактивных веществ ядровых пород, среди которых присутствуют красящие, дубильные и др. фенольные компоненты, наличие которых в древесине сосны почему-то игнорировалось авторами, хотя о пиносилвине и его монометиловом эфире в ядре сосны широко известно. Подобные соединения могут реагировать с лигнином с образованием темноокрашенных веществ, часть которых может осаждаться на волокнах.

На основании приведенных данных можно отметить, что не решена в полной мере основная проблема сульфатной варки – роль сульфида натрия – образуются ли органические соединения лигнина с двухвалентной серой, т. е. тиолигнин, в какой степени протекает эта реакция и ее роль в процессе делигнификации или сульфид натрия участвует в основном в окислительно-восстановительных процессах.

Предложенный механизм реакции взаимодействия сульфид-иона с замещением α -спиртовой группы на первом этапе и образованием эписульфида на втором после разрыва β -алкиларильной простой эфирной связи с последующим его отщеплением и восстановлением до элементарной серы [255, с. 241] представляется односторонним.

Исходный варочный раствор (белый щелок) при сульфатной варке содержит наряду с NaOH , Na_2S в небольшом количестве и другие минеральные соли – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 , Na_2SO_3 . После варки образуется так называемый черный щелок, состав которого очень сложен, так как наряду с минеральной частью в нем содержатся производные лигнина, различные серосодержащие, в том числе дурнопахнущие соединения, соли низкомолекулярных кислот, оксикислот различного строения, смоляных и жирных кислот, нейтральные вещества и т. д. В среднем элементный состав черного щелока состоит в расчете на сухой остаток (%) из С – 38,2, Н – 3,4, О – 31,1, N – 0,1, S – 5,2, Na – 19,8, К – 0,1, Cl – 0,2, другие элементы (Ca, Si, Fe, Mg, Mn) – 0,2 [241]. В черном щелоке снижается содержание сульфида по сравнению с первоначальным его количеством в белом щелоке, но возрастает процент тиосульфата и др. серосодержащих минеральных солей (табл. 5.20).

Таблица 5.20. Соотношение между различными серосодержащими соединениями в черном щелоке, % [241]

Соединение, содержащее серу	Процент серосодержащего вещества от общего их количества
Сульфид, S^{2-}	11,0
Тиосульфат, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	36,0
Сульфит, SO_3^{2-}	13,0
Сульфат, SO_4^{2-}	5,0
Органическая сера (по балансу)	35,0
Итого	100,0

Так как при щелочных варках, в том числе сульфатной, система регенерации в том или ином виде была использована практически одновременно, то затраты на выпарку черного щелока для последующего его сжигания сразу стали играть большую роль. В этом процессе важное значение имеет начальная концентрация сухих веществ в черном щелоке. Ее можно повысить разными способами, в том числе понижением гидромодуля, непрямым нагревом и повышением концентрации веществ в начальном варочном растворе путем смешения белого щелока с черным. Поэтому влияние добавок черного щелока к белому на ход варки и свойства получаемых целлюлоз издавна привлекало к себе внимание. Еще в работе, опубликованной в 1932 г., обсуждался этот вопрос с привлечением ранее полученных данных [242]. На основании проведенных экспериментов авторы пришли к выводу, что добавка черного щелока незначительно влияет на скорость делигнификации древесины сосны; добавка до 50% черного щелока к белому не влияет на наивысший выход дефибрируемой (разделяющейся на волокна) массы; не установлены различия в содержании лигнина и прочности целлюлоз при одном и том же выходе,

полученных варкой белым щелоком и смеси 50% черного и белого щелоков; черный щелок, добавленный к белому, вызывает потемнение целлюлозы и чем больше его добавлено, тем она темнее; повышение сульфидности варочного раствора с 16 до 29% увеличивает сопротивление изгибу, но несколько понижает разрывную длину целлюлоз [242]. Результаты опытов при варке листовенных пород показали целесообразность добавок черного щелока к белому именно при получении целлюлоз, подлежащих отбелке [243]. Предварительная пропитка щепы черным щелоком оказала положительное влияние на последующую сульфатную варку, так как позволила повысить выход целлюлозы и улучшить ее свойства [244]. При проведении опытов было установлено, что добавка черного щелока от варки березы к белому при сульфатной варке сосны привела к повышению ее выхода [245]. Можно отметить, что, очевидно, введение черного щелока в состав варочного раствора при сульфатной варке оказывает положительное влияние на некоторые механические показатели, но понижает белизну и без того темных масс.

5.3.3. Дурнопахнущие и другие летучие соединения при сульфатной варке

К недостаткам сульфатной варки следует отнести образование разнообразных дурнопахнущих летучих веществ. К ним относятся метилмеркаптан (CH_3SH), диметилсульфид (CH_3SCH_3), диметилдисульфид (CH_3SSCH_3), H_2S . Метилсодержащие серопроизводные называются меркаптанами. Наряду с ними среди летучих органических соединений присутствуют метиловый и этиловый спирты, ацетон и целый ряд других. Наиболее полная сводка различных классов и индивидуального состава летучих веществ дана в табл. 5.21 [246]. Авторы приводят исходные вещества и механизмы их превращений в условиях щелочной среды и высокой температуры, а также реакции, протекающие под влиянием кислорода воздуха. Единственным классом соединений, механизм образования которых не был предложен, оказались тиофены. Среди летучих органических соединений преобладает метиловый спирт, концентрация которого в конденсатах сдвучных газов может достигать 0,5% [246]. Образование его связывается с гидролизом простой эфирной связи в 4-0-метилглюкуроноарабоксилане у хвойных и 4-0-метилглюкуронооксилане у листовенных. Особого внимания заслуживают серосодержащие соединения, обладающие крайне неприятным запахом с соответствующим токсическим действием. Выше отмечалось, что в условиях щелочной среды происходит омыление алкил-арил простых эфирных связей у третьего углеродного атома бензольного кольца с отщеплением метоксильной группы, тут

же реагирующей с сульфид-ионом с образованием метилмеркаптана – (лигнин) $R-OCH_3 + S^{2-} \leftrightarrow R-O^- + CH_3S^-$, где ион S^{2-} представляет собой продукт диссоциации: $Na_2S \leftrightarrow NaS^- + Na^+ \leftrightarrow S^{2-} + 2Na^+$. Меркаптид-ион далее реагирует с лигнином с образованием диметилсульфида: $R-OCH_3 + CH_3S^- \leftrightarrow (CH_3)_2S + R-O^-$.

Такая схема предложена при изучении образования меркаптанов и продуктов их окисления при сульфатной варке [247]. Согласно автору в результате реакции диспропорционирования из метилмеркаптана образуется диметилсульфид и сероводород по схеме:

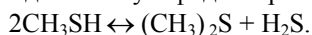
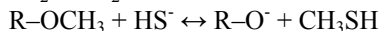
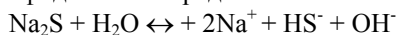


Таблица 5.21. Органические компоненты в конденсатах сульфатного производства [246]

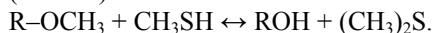
Класс соединений	Индивидуальные вещества	мг/кг
Спирты	Метанол	400–7500
	Этанол	60–1500
	1-пропанол	
	2-пропанол	
	Бутанол	
	2-метил-1-пропанол	
	4-(p-толил)-1-пентанол	
Кетоны	Ацетон	2–200
	2-бутанон	
	3-пентанон	
	3-метил-2-бутанон	
	4-метил-2-пентанон	
Фенолы	Гваякол	2–200
	Фенол	
	0-крезол	
	m-крезол	
	p-крезол	
	Ванилин	
	ацетованилон	
Серосодержащие	Метилмеркаптан	2–250
	Диметилсульфид	10–800
	Диметилдисульфид	2–140
	Тиофены и др.	
Терпены	α -пинен	
	Камфен	
	β -пинен	
	Мирцен	
	Δ^3 -карен и др.	
Другие	2-метилфуран	
	Толуол	

В присутствии кислорода в щелочной среде из метилмеркаптана образуется диметилдисульфид: $2CH_3SH + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow (CH_3)_2S_2 + H_2O$.

Нужно отметить, что метиловый спирт и меркаптаны образуются на разных стадиях варки. Первый – в начале варки путем омыления метоксильных групп от глюкуроновой кислоты, содержащейся в ксилане, вторые – в основной период из метоксильных групп лигнина. Поэтому одним из преимуществ быстрой варки считалось предотвращение образования дурнопахнущих компонентов, что уже отмечалось. При изучении влияния конечной температуры варки на скорость образования меркаптанов подчеркивалось, что увеличение ее со 160 °С до 190 °С приводит к росту скорости делигнификации в 10 раз, тогда как количество меркаптанов возрастает только в 2,3 раза. Повышение сульфидности варочного раствора ведет к увеличению их образования. Авторы считают, что количество меркаптанов прямо пропорционально концентрации ионов гидросульфида [248]. Поэтому схему образования метилмеркаптана и диметилсульфида можно представить несколько иначе:



(лигнин)



(лигнин)

Соль Na_2S хорошо диссоциирует на ионы натрия и сульфид-ион. Сероводородная кислота относится к слабым кислотам, что, по-видимому, определяет присутствие в растворе некоторого количества бисульфид-иона, который взаимодействует с метоксильными группами лигнина.

Нужно отметить, что при натронной варке вследствие отсутствия сульфида натрия не образуются меркаптаны. С точки зрения белизны целлюлозы, которая у натронных целлюлоз может достигать 40% белого и более, и выделения токсичных дурнопахнущих веществ натронная варка имеет преимущества перед сульфатной.

По-видимому, для уменьшения образования меркаптанов на предприятиях Сев. Америки сульфидность варочных растворов ниже, нежели на заводах Скандинавских стран, что характеризуется отношением $\text{S} : \text{Na}_2\text{O}$, которое у первых составляет $0,2 \div 0,3$, тогда как у вторых – $0,35 \div 0,5$ [241].

В ходе варочного процесса проводятся сдвукки, при которых удаляются вещества, различающиеся по составу и в количественном отношении. Эти сдвукки охлаждаются, неконденсируемые вещества улавливают в той или иной мере. Очистке и утилизации серосодержащих и др. веществ, уходящих с газовыми выбросами на сульфат-целлюлозных предприятиях, посвящено множество разработок, значительная часть которых используется в производстве [249–254]. Первая, так называемая терпентинная сдвукка проводится при пропарке щепы и подъеме температуры

(нагрев массы щепы и щелока). Наряду с терпенами в газовой фазе содержатся метилмеркаптан и диметилсульфид [247] с преобладанием второго. Далее следуют сдувки после и/или в ходе варки, характер которых зависит от способа варки – периодическая или непрерывная – и метода промывки массы. В этих сдुвках присутствуют все три представителя меркаптанов с преобладанием метилмеркаптана [247]. Третьим основным потоком газовых сдувок являются пары от выпарных установок при концентрировании черных щелоков. Количественный и качественный состав сдувок на разных стадиях зависит от многих факторов, в частности, от вида сырья – хвойные или лиственные породы, режима проведения операций, сульфидности и содержания активной щелочи, конечной температуры варки, способа опорожнения варочных котлов и т. д.

Так, например, в неконденсируемых газах терпентинных сдувок от варочных установок Камюр завода № 1 ПО «Братский ЛПК» содержание метилмеркаптана и диметилсульфида составляло соответственно 200 и 400 г в расчете на 1 т целлюлозы [249]. В самом же терпентинном конденсате количество их составляло соответственно 190 и 115 г на 1 т целлюлозы. С учетом производительности только этого потока авторы считают целесообразным внедрить технологическую схему производства одоранта сульфана мощностью до 900 т в год [249]. Содержание в газовых сдुвках варочных установок Камюр на другом крупном предприятии РФ – ПО «Сыктывкарский ЛПК» составляло (в г/нм³): метилмеркаптана 10–20, диметилсульфида 30–50, сероводорода 15–25, метанола 57, ацетона 1,5–2,0, метилэтилкетона 1–2, скипидара 65–75, этанола 15–20 [254].

Нужно учесть, что при парогазовых сдुвках уходит только часть летучих веществ, некоторое их количество остается в черном щелоке, которое окончательно удаляется при его упаривании, так что количество летучих из варочных и выпарных установок характеризует их общую сумму. Однако некоторая часть токсических, в особенности дурнопахнущих соединений, попадает в окружающую атмосферу. Поэтому методам улавливания и утилизации веществ газовых выбросов сульфат-целлюлозных заводов уделяется большое внимание, что отмечено ранее [249–254].

Усредненный состав конденсатов варочных и выпарных установок, по данным Скандинавских предприятий, при варке сосны и березы [247] показывает, что основное количество летучих соединений, в первую очередь меркаптанов, выделяется при проведении сдувки из варочной установки (табл. 5.22). Можно было ожидать, что в сдувочных парогасах от варки березы будет содержаться больше меркаптанов по сравнению с варкой сосны, так как лиственный лигнин состоит большей частью из синрингильных группировок и соответственно содержит больше метоксилов, нежели гваяцильные хвойных. Конечно, это концентрации, а не итоговые

количественные характеристики. Последние в кг/т абс. сух. древесины для сосны и березы свидетельствуют о существенных колебаниях в содержании основных компонентов газовых потоков от варки к варке (табл. 5.23). Из них следует, что при варке березы действительно образуется больше метилмеркаптана, нежели от варки сосны (в два раза). Количество же диметилсульфида примерно равно. Суммарное количество этих меркаптанов у березы составляет 0,69 кг из 1 т исходной абс. сух. древесины, тогда как при варке такого же количества сосны образовалось 0,60 кг. Таким образом, сульфатная варка лиственных пород менее приемлема с точки зрения опасности загрязнения атмосферы такими дурнопахнущими и специфически высокотоксичными для человека веществами как метилмеркаптан и диметилсульфид.

Таблица 5.22. Характеристика химического состава конденсатов варочных и выпарных установок [247]

Показатели	Концентрация	Конденсат от установок, порода древесины			
		варочные		выпарные	
		сосна	береза	сосна	береза
H ₂ S	мг/л	120	3,5	35	235
CH ₃ SH	-“-	100	5,6	0,2	5,2
(CH ₃) ₂ S	-“-	450	13	5	11
(CH ₃) ₂ S ₂	-“-	70	62	2	2
Метанол	-“-	9100	1900	940	280
Этанол	-“-	830	260	10	26
Ацетон	-“-	78	16	16	10
pH	—	9,8	9,8	8,2	6,7
БПК ₅	г/л	9,22	3,31	1,80	1,67

Таблица 5.23. Итоговый химический состав газовых сдувок при сульфатной варке сосны и березы, кг/т абс. сух. древ. [247]

Условный номер варки	Порода древесины	Компоненты				
		CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	Ацетон	Метанол	Этанол
1	Сосна	0,18	0,72	0,02	1,02	0,03
2	-“-	0,07	0,42	0,02	0,22	0,02
3	-“-	0,15	0,27	0,02	0,27	0,02
Среднее		0,13	0,47	0,02	0,503	0,023
1	Береза	0,12	0,47	0,01	0,35	0,05
2	-“-	0,52	0,46	0,02	0,05	0,02
3	-“-	0,14	0,37	0,01	0,49	0,01
Среднее		0,26	0,43	0,013	0,30	0,027

Из количественной характеристики содержания легколетучих веществ конденсатов сдувок варочных и выпарных установок двух крупных предприятий РФ – Архангельского и Соломбальского ЦБК [274], перерабатывающих древесину хвойных пород, следует, что сероводород содержится в основном в конденсатах выпарных установок (табл. 5.24). Это согла-

суется с положением о влиянии рН на количество выделяемого H_2S . Из табл. 5.22 видно, что при $\text{pH} = 6,7$ сероводорода в конденсате выпарки почти в 10 раз больше, чем при $\text{pH} 8,2$. Это значит, что в первом случае упаривался щелок с рН, близким к нейтральному, а во втором – черный щелок имел щелочную среду. Основное количество сероводорода выделяется на стадии упаривания щелоков, где он составляет 75 и 76% от общего его количества соответственно на Архангельском и Соломбальском ЦБК (табл. 5.24). Если взять средние значения из приведенных крайних для меркаптанов этих двух предприятий, то можно признать, что они выделяются в основном из черных щелоков варочных отделов при сдвухах разного вида. Следует также отметить, что принципиальных различий в количестве обнаруженных меркаптанов в расчете на 1 т древесины между различными предприятиями не имеется, если учитывать особенности исходного сырья, режимы варок и выпарных установок, а также системы конденсации. Во всяком случае, необходимо отметить, что без улавливания 500–600 г меркаптанов, образующихся из 1 т древесины хвойных, т. е. 0,06%, будет нанесен серьезный ущерб окружающей среде из-за их высокотоксического действия.

Таблица 5.24. Содержание легколетучих серосодержащих соединений, метанола и этанола в конденсатах, образующихся в варочных и выпарных установках Архангельского и Соломбальского ЦБК, в расчете на 1 т небеленой целлюлозы [274]

Компонент	Архангельский ЦБК				Соломбальский ЦБК			
	варочный цех		выпарной цех		варочный цех		выпарной цех	
	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%
Сероводород	65,0 ... 117,0	25,0	130,0 ... 523,0	75,0	64,0 ... 115,0	24,0	136,6 ... 616,7	76,0
Метилмеркоптан	75,0 ... 115,0	80,0	4,5 ... 77,5	20,0	54,0 ... 155,0	71,0	21,6 ... 564,7	29,0
Диметилсульфид	93,0 ... 195,0	92,0	2,0 ... 33,0	8,0	180,0 ... 312,0	71,0	20,7 ... 292,5	29,0
Диметилдисульфид	9,3 ... 23,4	92,0	0 ... 4,2	8,0	25,0 ... 51,0	70,0	5,4 ... 36,9	30,0
Итого	242,3 ... 450,4		136,5 ... 637,7		323 ... 633		184,3 ... 1510,8	
Метиловый спирт	418,0 ... 566,0	13,0	1464 ... 7430	87,0	204,0 ... 250,0	5,5	2921 ... 5229	94,5
Этиловый спирт	42,0 ... 58,7	12,0	225 ... 634,0	88,0	25,7 ... 65,1	6,3	378,0 ... 1113	93,7

К потенциально летучим органическим веществам следует отнести муравьиную и уксусную кислоты. Первая представляется продуктом окисления, а вторая образуется в результате омыления ацетильных групп у глюкоманнана хвойных и ксилана лиственных. На основании неодно-

кратных определений было установлено, что в среднем в черном щелоке содержится 2,41% муравьиной и 1,93% уксусной кислоты [256]. В связи с тем, что среда в конце варки остается щелочной, эти кислоты присутствуют в черном щелоке в виде солей. При недостатке щелочи, когда рН переходит в слабокислую среду ($\text{pH} < 7$), возможен их частичный переход в газовую фазу. Ранее отмечалось, что с понижением рН черного щелока возрастает количество сероводорода, уходящего со сдвухами и обнаруживаемого в конденсатах. Так, например, в конденсате выпарных установок (см. табл. 5.22) с понижением рН до 6,7 концентрация его составила 235 мг/л.

5.3.4. Реакции полисахаридов древесины в щелочной среде

В процессе сульфатной и натронной варок в раствор переходят гемицеллюлозы подобно тому, как это имеет место при сульфитной варке. Однако если при сульфитной варке происходит их гидролиз до моносахаридов, то в щелочных растворах сохраняется в основном полимерное состояние. Заметное растворение гемицеллюлоз происходит при температуре выше 100 °С. Два основных фактора определяют этот процесс: температура и концентрация активной щелочи. Сульфидность варочного щелока не оказывает влияния на скорость перехода гемицеллюлоз в раствор. Указанные особенности были установлены при сульфатной варке буквой древесины [257]. В серии работ [258–260] изучался состав гемицеллюлоз сосны и березы, растворяющихся на разных стадиях сульфатной варки. При варке сосны из черного щелока были выделены две фракции гемицеллюлоз. Первая из них была получена после осаждения лигнина и обеззоливания щелока путем пропускания его через Н-катионит. Из очищенного таким образом раствора гемицеллюлозы осаждали этиловым спиртом. Вторая фракция была выделена из осажденного лигнина при его переосаждении. Остатки лигнина в надосадочной жидкости разрушали двуокисью хлора, а гемицеллюлозы осаждали спиртом [258, 259]. В начальных стадиях варки преобладала фракция свободных гемицеллюлоз. С повышением температуры варки росло количество осаждаемых вместе с лигнином. Однако обе эти фракции имели примерно равное значение степени полимеризации (СП), а именно СП составляло 85–90, тогда как у исходных гемицеллюлоз СП обычно 180–250. По химическому составу гемицеллюлозы состояли в основном из ксилана (52,9–73,8%). Однако в них была обнаружена галактоза в количестве 7,8–21,3% и арабиноза 15,3–21,1%. Автор отмечает, что среди полимерных гемицеллюлоз отсутствовали глюкоманнан и галактоглюкоманнан [259]. Подобная методика была использована при изучении гемицеллюлоз в щелоке при варке бере-

зы [260]. В этом случае основная масса гемицеллюлоз состояла также из ксилана. Во фракциях конечных стадий варки были обнаружены галактоза и арабиноза [260]. При изучении влияния содержания активной щелочи на растворение гемицеллюлоз и выход технической целлюлозы при варке березы было установлено, что при температуре около 100 °С практически в растворе нет ни гемицеллюлоз, ни лигнина, хотя количество щелочи в растворе снижается на 40–50%. При повышении температуры до 150 °С в щелок переходят гемицеллюлозы и некоторое количество целлюлозы. Лигнин растворяется только начиная со 140 °С. При 170 °С процесс делигнификации существенно ускоряется. При повышенном содержании активной щелочи количество ксилана в целлюлозе сокращается при одновременном снижении выхода целлюлозы. Авторы определили, что при расходе 15% активной щелочи и конечной температуре 170 °С потери соответственно целлюлозы достигают примерно 6% при варке березы [261]. Сравнительные сульфатные варки березы и сосны показали различия в стадиях делигнификации и растворении гемицеллюлоз. Березовая древесина проваривается быстрее сосновой. Согласно полученным данным делигнификация березы заканчивается после непродолжительной выдержки на конечной температуре, тогда как для сосны требуется значительно больше времени. Эти породы различаются и по характеру растворения гемицеллюлоз. У сосновой древесины переход в раствор гемицеллюлоз аналогичен процессу делигнификации, т. е. он протекает в течение всего процесса варки, хотя и с разной скоростью. При варке березы процесс растворения гемицеллюлоз, в основном ксилана, происходит вначале с большей скоростью, но затем сводится к минимуму [262].

Изучались не только гемицеллюлозы, перешедшие в раствор, но и оставшиеся в целлюлозах. Более того, исследовали поведение специально выделенных фракций гексозных и пентозных полиоз под действием щелочных растворов. Так, например, определяли состав и СП фракций гемицеллюлоз, выделенных из сульфатной целлюлозы сосны. Они были разделены на две группы, в одну из них вошли полиозы с преобладанием маннозы, во вторую – с преимущественным содержанием ксилозы. СП этих фракций составляло 80–90, т. е. было примерно в 2 раза ниже, чем у исходных гемицеллюлоз. Основным представителем гексозных полиоз был галактоглоукоманнан при соотношении Гал : Гл : Ман = 0,21 : 1 : 3. По составу выделенного ксилана авторами был сделан вывод, что исходный 4-0-метилглюкуроноарабоксилан при сульфатной варке теряет примерно 60–70% метилированной глюкуроновой кислоты и около 10% арабофуранозы, т. е. в целлюлозе присутствует уже глюкуроноарабоксилан с иным содержанием уроновой кислоты и арабинозы [263]. Как отмечалось, уже в начальный период варки происходит омыление метоксильных

групп с образованием метанола. При сульфатной варке березы отщепление уроновой кислоты происходит в период подъема температуры, и в оставшемся в целлюлозе ксилане ее содержится только 10–30% от первоначального количества. На конечное содержание уроновой кислоты влияет расход активной щелочи при варке и ее продолжительность. В противоложность данным др. авторов СП выделенного из целлюлозы ксилана составляло 140–160 [264]. Поведение ксиланов, выделенных из лиственных пород (береза, тополь, вяз), изучалось также при щелочной обработке в отсутствие сульфида натрия. При температуре 170 °С отщепление метоксильных групп от глюкуроновой кислоты происходит быстро, а ее самой от цепи ксилана значительно медленней. Автор считает, что у 25% оставшейся в ксилане глюкуроновой кислоты сохраняются метоксильные группы [265]. Интересные данные были получены при изучении превращений арабо-4-0-метил-D-глюкуронооксиана, выделенного из холоцеллюлозы западного гемлока (*Tsuga heterophylla*), и других ксиланов из целлюлоз лиственных и хвойных пород при щелочной обработке в диапазоне температур 100–170 °С. Для снижения деструкции ксилана вводили в раствор боргидрид натрия (NaBH_4), о действии которого будет сказано особо. Оказалось, что стабилизирующий эффект этот реагент оказывает в основном в начальный период обработки щелочью. При увеличении времени воздействия и повышении температуры эффект добавки боргидрида сводится на нет. Более того, под его влиянием происходит более глубокий распад ксиланов. Авторы пришли к выводу, что в условиях щелочной среды и высоких температур происходит декарбоксилирование глюкуроновой кислоты [266]. Из приведенных данных, представляющих естественно только часть имеющейся информации, следует, что независимо от породы древесины и вида щелочной варки в черном щелоке содержится некоторое количество гемицеллюлоз, хотя и модифицированных, но с достаточно высоким значением СП (80–90). При щелочном воздействии от привитых полимерных молекул гемицеллюлоз отщепляются боковые звенья, хотя некоторая их часть все же остается. Так, из гексозных полиоз отщепляется галактоза и ацетильные группы, из ксиланов – метилированная глюкуроновая кислота, арабиноза, ацетильные группы. Такая модификация основной цепи полисахарида создает предпосылки для их физической сорбции. Это явление было обнаружено достаточно давно и было высказано мнение, что сорбция ксилана связана с его кристаллизацией на целлюлозных упорядоченных участках (кристаллитах). Этому способствует снижение концентрации активной щелочи в конце варки. Количество сорбируемого ксилана зависит от многих факторов, в том числе от его концентрации в щелоке, вида целлюлозы, температуры и др. [267, 268]. Изучение сорбции исходного ксилана, выделенного из древесины березы,

и полученных из него препаратов хлопковой целлюлозой показало, что при 50 °С этот процесс протекает в незначительной степени. При повышении температуры сорбция возрастает, и при 170 °С максимум ее достигается за 30 мин. Дальнейшая выдержка при этой температуре приводит к деструкции сорбированных ксиланов [268]. Процесс сорбции ксилана, перешедшего в раствор при щелочной варке белой березы, изучали с помощью радиоактивного водорода (трития). Ксилан осаждали и в него вводили тритий, а затем этот меченый полисахарид добавляли в варочный раствор. Авторы результатами своих экспериментов подтвердили данные других исследователей о том, что растворившийся вначале ксилан затем вновь осаждается на волокнах. На сорбцию его влияют температура и концентрация щелочи, что уже отмечалось [269]. Аналогичным способом изучали сорбцию глюкоманнана и ксилана, выделенных соответственно из холоцеллюлозы ели и древесины березы. В них также вводили тритий. В качестве сорбентов использовали α -целлюлозу из различных хвойных древесных пород, а сам процесс сорбции вели из щелочных растворов при температуре 5–40 °С. Анализы показали, что скорость сорбции глюкоманнана в среднем в 2 раза выше нежели ксилана [270]. Более подробные исследования сорбции не только гемицеллюлоз, но и других соединений из черных щелоков были проведены на сульфатных целлюлозах и хлопковом пухе. Полученные данные подтвердили, что сосновая сульфатная целлюлоза и хлопок в условиях реальной варки (температура 172 °С и различные значения pH) поглощают из черных щелоков натронных и сульфатных варок лигнин, полисахариды и различные окрашенные вещества. Причем сорбция носит отчасти необратимый характер, т. е. полностью сорбированные вещества десорбировать не удастся – некоторое их количество удерживается волокном. Величина сорбции определяется концентрациями сорбируемых соединений и величиной pH – чем меньше pH, тем больше сорбция, что уже отмечалось ранее. Ксилан сорбируется лучше лигнина. Чем выше концентрация лигнина и продуктов его распада в щелоке, тем больше их сорбция и темнее целлюлоза. Чем меньше концентрация активной щелочи в черном щелоке, тем больше равновесие сдвигается в сторону сорбции указанных компонентов щелока. Автор отмечает, что в ходе варки имеется «опасная вершина варки», когда сорбция приводит к ухудшению качественных показателей целлюлозы. Максимум сорбции имеет место при pH = 6. Негативное влияние продуктов деструкции древесины при сульфатной варке было показано при сравнительных варках на чисто белом щелоке и смеси белого и черного щелоков, содержащей 25% органических веществ; жесткость целлюлозы составила соответственно 89 и 131 единиц по Бьеркману, содержание лигнина 1,8 и 3,9%, пентозанов – 6,3 и 9,1%. Подобные различия имели

место при других вариантах варок [271]. Автор считает, что удаление черного щелока с основным количеством растворенных веществ с заменой его на свежий белый щелок позволяет получать целлюлозу с повышенной белизной, с пониженным содержанием лигнина и пентозанов [271]. К подобным выводам привели результаты другого исследования, когда по ходу варки часть черного щелока заменялась на белый. Варки проводились при различных температурах. Результаты анализов показали, что происходит сорбция ксилана [272].

О конденсации лигнина при сульфатной варке и осаждении его по всей массе вторичных стенок трахеид свидетельствовали микроскопические исследования продуктов гидролиза волокон небеленых сульфатных целлюлоз, когда лигнин представлял собой аморфные, тонко распределенные частицы небольших размеров, тогда как у сульфитных сохранялись совершенно определенные элементы морфологической структуры [273].

Из приведенных данных можно заключить, что сохранение гемицеллюлоз в полимерной форме в щелочных растворах и сорбционные процессы продуктов конденсации лигнина и модифицированных полиоз на целлюлозных волокнах должны привести к высокому выходу технических целлюлоз. Однако это далеко не так. В приведенных источниках вопросы глубоких химических превращений как самой целлюлозы, так и гемицеллюлоз, по существу, не рассматривались, хотя в некоторых работах отмечалась потеря целлюлозы без указания причин этого явления.

В щелочной среде при повышенных температурах происходят своеобразные процессы деструкции самой целлюлозы и гемицеллюлоз, в корне отличающиеся от реакций, характерных для кислой среды. Для последней типично образование моносахаридов как конечных продуктов гидролиза полиоз, тогда как в черном щелоке обнаруживается крайне незначительное присутствие глюкозы и арабинозы [275]. Из низкомолекулярных кислот было показано присутствие солей муравьиной, уксусной, молочной, гликолевой, леволиновой [256, 276]. Уже в 30-е гг. XX в. было высказано мнение, что в щелочной среде деструкция полисахаридов начинается с одного из концов макромолекулы, а именно с концевго звена, способного к свободному переходу от пиранового кольца к альдегидной группе. При этом рассматривалось несколько вариантов механизма превращения сахаров в сахариновые кислоты, которые являются результатом изомеризационных процессов [277, с. 132–163]. В итоге, концевое звено отщепляется в основном в виде изосахариновой кислоты (рис. 5.8, а) и вновь возникает звено, у которого разрывается полуацетальная связь $1 \rightarrow 5$ с переходом пиранозной формы в раскрытое звено с образованием альдегидной группы. Это звено вновь подвергается атаке гидрокил-иона с дальнейшей изомеризацией, заканчивающейся его отщеплением. Такой

процесс происходит до тех пор, пока в качестве конечного звена не образуется метасахариновая кислота (рис. 5.8, б), которая не имеет свободной карбонильной группы. Этот процесс постепенного отщепления, так называемый «пилинг» [255, с. 142], приводит к некоторому снижению степени полимеризации целлюлозы. Эти реакции, согласно [277, с. 158], протекают в щелочной среде при температуре не выше 150 °С. Однако при 170 °С, которая типична для сульфатной варки, происходит щелочной гидролиз макромолекул с существенным снижением СП. При этом возникают новые концевые звенья со свободными альдегидными группами, что ведет к развитию процесса «пилинга» и соответствующих потерь целлюлозы. На щелочную деструкцию целлюлозы оказывает влияние ее надмолекулярная структура – чем больше аморфная составляющая, тем интенсивнее снижается СП [278]. Подобно отщеплению концевых звеньев глюкозы в макромолекуле целлюлозы происходит «пилинг» у гемицеллюлоз. Однако отмечается, что у глюкоманнанов и галактоглюкоманнанов скорость отщепления конечного звена зависит от вида моносахарида. Если в качестве его выступает манноза, то это несколько тормозит процесс. Природные ксиланы также деструктируются несколько медленнее целлюлозы [277, с. 143].

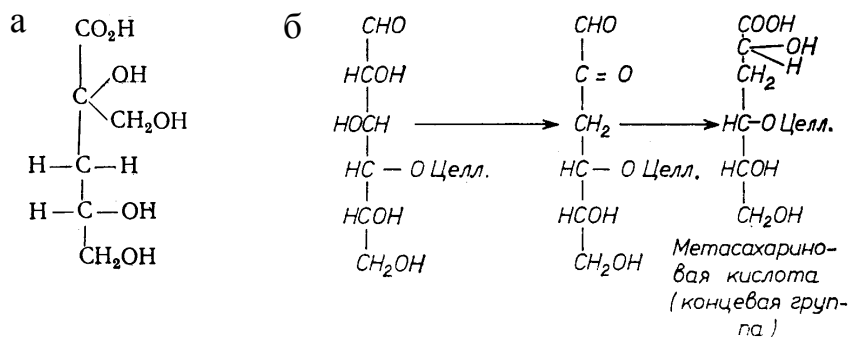


Рис. 5.8. Реакция стабилизации процесса ступенчатого отщепления концевой группы целлюлозы:

а – изосахариновая кислота, б – метасахариновая кислота

Щелочное воздействие не ограничивается образованием изосахариновой кислоты, которая наряду с другими кислотами присутствует в черном щелоке, но в большем количестве, нежели иные соединения.

При изучении оксикислотно-лактонной части сульфатного черного щелока Светогорского ЦБК, составившей 18% от его абс. сухих ве-

ществ, было установлено присутствие в ней 26 компонентов. Нужно отметить, что на предприятии при сульфатной варке используется в основном сосна. Большая часть компонентов была идентифицирована. Основным представителем оксикислот была 2-метилол-2,4,5-триоксипентановая (C_6 -изосахариновая) кислота, составлявшая 40,4% от общей их массы или 7% от абс. сух. массы щелока. Следующие позиции в количественном отношении занимали 2,5-диоксипентановая и 2-оксипропановая кислоты (по 2% от абс. сух. массы щелока) [279]. При сульфатной варке другой хвойной породы – пихты – в той же оксикислотно-лактонной фракции было обнаружено 22 компонента. Однако и здесь большая доля (34,5% от указанной фракции) приходилась на 2-метилол-2,4,5-триоксипентановую (C_6 -изосахариновую) кислоту. В пересчете на исходную древесину количество ее составило 2,4%. Из других оксикислот следует выделить 2,5- или 4,5-диоксипентановую и 2-оксипропановую кислоты, составлявших соответственно 14,1 и 12,3% от проанализированной части веществ черного щелока [280]. Анализ водорастворимых веществ черного щелока от варки лиственных пород (Котласский ЦБК), составлявших 30,7–35,8% от массы его органической части, показал несколько иной состав: преобладали моно- и диоксикарбоновые кислоты C_2 – C_5 , составившие 55,6% от этой части щелока. Среди них преобладали молочная и α -оксимасляная кислоты. Фракция полиоксикарбоновых C_5 – C_6 кислот составила 32% от нелетучих водорастворимых веществ. В ней основными компонентами были α - и β -глюкоизосахариновые кислоты и ксилоизосахариновая кислота. Причем в производственном щелоке преобладал β -изомер, а в щелоке лабораторной варки березы α -глюкоизосахариновая кислота. Особенностью приведенных данных следует считать обнаружение присутствия только одной двухосновной карбоновой кислоты – щавелевой – и таких моносахаридов как ксилоза, глюкоза и арабиноза [281].

Планомерное изучение изменения состава оксикислот по мере развития варочного процесса (натронная и сульфатная варка сосны и ели) показало сложный характер протекающих реакций [282]. В итоге было идентифицировано 20 монокарбоновых и 16 дикарбоновых кислот, хотя на разных этапах процесса качественное и количественное соотношение между ними существенно менялось. Уже при температуре 100 °С и общем времени нагрева 70 мин. количество органических кислот составило 5% от исходной древесины. Через 100 мин. варки, включавшей в том числе десятиминутную выдержку при конечной температуре 168–170 °С, из древесины сосны образовалось 8,6% монокарбоновых оксикислот, а из ели – 6,9%. При полном времени варки 160 мин., когда стоянка на конечной температуре 170 °С составляла 70 мин., количество образовавшихся указанных соединений достигло 9,9 и 10,5% соответственно от исходной древесины сосны и ели.

Одновременно в щелоке было обнаружено 2,3–2,5% муравьиной и 1,9–2,0% уксусной кислоты от массы исходной древесины. Согласно данным авторов общее количество всех видов органических кислот в конечном щелоке может достигать 16–18% от массы древесины, и соответственно потери углеводов могут быть весьма значительными. Как уже отмечалось, среди монокарбоновых оксикислот преобладает глюкоизосахаринаовая кислота (β -глюкоизосахаринаовая и α -глюкоизосахаринаовые изомеры). Следующее место в количественном отношении занимают молочная и гликолевая кислоты, а также 3,4-диоксипентоновая кислота [282]. Из дикарбоновых кислот, общее количество которых составляет 0,9–1,2% от массы древесины, преобладают щавелевая, янтарная и ряд других. При натронной варке сосны в присутствии антрахинона (0,2% от массы древесины) каких-либо заметных различий в составе монокарбоновых оксикислот по сравнению с сульфатной варкой не обнаружено.

Качественный и количественный состав карбоновых оксикислот изучался при проведении сульфатной варки березовой древесины без и с добавкой антрахинона [283]. Условия варки были довольно жесткие: расход активной щелочи 20%, конечная температура 168 °С. Заметное количество кислот было обнаружено при температуре 126 °С – 3,7% от древесины. При достижении 156 °С их количество составило 5,9%, максимальный выход оксикислот достиг 11,4% при варке на конечной температуре в течение 70 мин. Всего было идентифицировано 26 монокарбоновых кислот, в том числе 24 оксикислоты. В противоположность варке хвойных пород доминирующей кислотой выступала 2-гидроксипентановая, далее в количественном отношении следуют молочная, ксилоизосахаринаовая кислота и только затем глюкоизосахаринаовая и гликолевая кислоты.

Введение при варке 0,15% антрахинона от массы исх. древесины не изменило соотношение между указанными выше монокарбоновыми оксикислотами, хотя абсолютные величины несколько иные. Общий качественный состав карбоновых оксикислот был одинаков как без, так и с добавкой антрахинона, но в его присутствии их количество стало несколько меньше. Это связывается с его тормозящим действием.

В качественном составе дикарбоновых кислот изменений также не произошло, тогда как в количественном отношении оно имело место. Так, например, возросло содержание щавелевой кислоты в присутствии антрахинона, и она стала основным компонентом. 16 дикарбоновых кислот без антрахинона составляли 1,1%, а при его введении 1,5% от массы древесины.

Общий выход сульфатной целлюлозы в отсутствии антрахинона равнялся 52,2%, при его введении – 53,4% от исходной древесины березы.

В целом при сульфатной варке березы потери целлюлозы и глюкуроноксилана могут составлять 10–15% и 40–50% соответственно [283].

5.3.5. Влияние некоторых добавок на процесс делигнификации и выход целлюлозы при сульфатной варке

На потери углеводной части при щелочных варках, в том числе сульфатной, было обращено внимание давно, и разработке методов ускорения делигнификации с целью сокращения времени воздействия на полисахаридный комплекс и/или защите его путем модификации концевых альдегидсодержащих звеньев стали придавать большое практическое значение. Например, было испытано 22 различных реагента (солянокислый гидроксилламин, гидразин, тиорезорцин, тиомочевина, гидрохинон и т. д.). Из них 6 повышали выход целлюлозы, среди этих соединений 4 содержали аминогруппы, способные реагировать с альдегидами. Из них наиболее эффективным оказался гидроксилламин. Для проявления его положительного эффекта требовалось добавлять довольно значительное количество (до 10%), но при варке ели и березы повышение выхода было существенно ниже чем при варке хлопковой гидроцеллюлозы [284].

В качестве катализатора процесса делигнификации при щелочных варках был предложен антрахинон и его производные, что позволяло получать за одинаковое время варки по сравнению с традиционной целлюлозой с меньшим содержанием остаточного лигнина, или за счет сокращения времени варки повышать ее выход при равном содержании лигнина с контролем. Например, было показано, что введение 1% антрахинона при сульфатной варке сосны приводит к снижению содержания лигнина в целлюлозе при одинаковом выходе в обоих вариантах [285]. В опытно-промышленном масштабе были проведены натронные варки осины с добавкой стабилизатора на основе антрахинона в количестве 0,05% от массы древесины и для сравнения – обычные сульфатные целлюлозы такой же степени делигнификации. При отбелке указанных целлюлоз массы имели примерно равные качественные показатели. Однако расчеты показали, что из-за высокой стоимости добавки на основе антрахинона себестоимость опытной целлюлозы несколько выше стандартной сульфатной. Нужно отметить, что в расчете не были учтены затраты по очистке газовых выбросов и конденсатов от серосодержащих токсичных соединений, которые отсутствовали в случае натронной варки. Как известно, натронная целлюлоза труднее отбеливается и имеет худшие механические свойства нежели сульфатная. Данными опытами было показано, что более экологически приемлемым способом варки с введением катализатора можно получить целлюлозу, равную по свойствам сульфатной, т. е. избежать загрязнения атмосферы токсическими дурнопахнущими веществами [286]. Высокая эффективность малых добавок антрахинона (0,02–0,08% от массы древесины) на выход целлюлозы и время процесса была показа-

на при сульфатной варке лиственных пород [287]. Нужно отметить, что проводились обширные исследования по выявлению каталитических свойств различных органических соединений на процесс щелочной делигнификации. Всего было испытано 300 веществ. На основании полученных результатов авторы пришли к выводу, что наиболее действенным среди них является сам антрахинон [288].

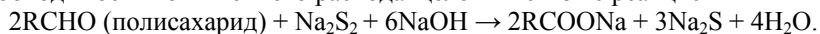
В одном из обзоров отмечается слишком большой разброс данных о величине добавки – от 0,02 до 1% от массы щепы, влияющей на процесс щелочной варки. Аналогичное положение в публикациях о выходе и степени делигнификации. Кроме того, автор отмечает высокую стоимость и дефицит антрахинона, а также негативное влияние его на сопротивление раздиранию [289]. Тем не менее этот реагент рассматривается как образец по влиянию на процессы делигнификации. Учитывая его высокую стоимость, неоднократно предпринимались шаги по поиску более дешевых и доступных каталитических добавок при щелочных варках. В частности, было показано, что при определенной модификации выделенного сульфатного лигнина и самих черных щелоков от варки древесины лиственных пород их можно использовать в качестве каталитических добавок при сульфатной варке хвойного и лиственного сырья [290].

Определенный интерес, на наш взгляд, представляет использование соединений природного происхождения, являющихся производными антрахинона. Известно, что кора крушины содержит, в частности, эмодин и хризофановую кислоту [291, с. 41], которые относятся к указанным веществам. Для получения добавок кору крушины подвергали щелочной, водной и спиртовой экстракции (СП-1). Кроме того, получали спиртовой экстракт после извлечения водорастворимых компонентов (СП-2). Из результатов натронных и сульфатных варок древесины сосны с добавками спиртового экстракта (СП-1), рандомизированных во времени, следовало, что при натронной варке наиболее эффективной оказалась добавка 1,5% спирторастворимых веществ коры крушины. Разница в общем выходе массы составляла несколько более 1,5%, и она статистически значима. Более того, при такой добавке степень делигнификации даже несколько ниже, чем в контроле. Это значит, что повышение выхода связано не с увеличением содержания в целлюлозе остаточного лигнина, а с реальной стабилизацией углеводного комплекса. При сульфатной варке этой же древесины были получены аналогичные результаты – наиболее эффективной оказалась добавка 1,5% веществ коры крушины, экстрагируемых этиловым спиртом. В этом случае разница в общем выходе массы между опытным вариантом и контролем превышает 1,5%, хотя следует отметить, что при добавке несколько возросло содержание остаточного лигнина.

Результаты сравнительных варок древесины ели, когда в качестве добавок использовались вещества коры крушины, растворимые в воде, щелочи и этиловом спирте после водной экстракции показали, что все виды экстрактов оказали положительный эффект на показатели целлюлозных масс при натронной варке. Спиртовой и водный экстракты приводили к некоторому повышению общего выхода волокнистой массы без существенного изменения степени ее делигнификации. В отличие от них щелочной экстракт оказал заметное влияние на снижение содержания остаточного лигнина при примерно равном выходе волокна. Указанный эффект дает основание высказать мнение, что именно щелочной экстракт по своему действию наиболее близок, по сравнению с другими, к антрахинону. Эти поисковые опыты указывают на перспективность выявления природных соединений, способных оказывать каталитически-стабилизирующее влияние на основные компоненты древесины при щелочных варках. На наш взгляд, не исключается модификация таких соединений для повышения того или иного эффекта. Как уже отмечалось, снижение выхода углеводной части древесного сырья при щелочных варках обусловлено образованием альдегидной группы за счет размыкания пиранозного кольца у 1 → 5 углеродных атомов одного из конечных звеньев макромолекул. Альдегидная группа в щелочной среде подвергается атаке гидроксил-иона, в результате чего происходят процессы изомеризации, заканчивающиеся отщеплением этого звена в виде оксикислоты. Это послужило обоснованием положения, согласно которому перевод альдегидной группы конечного звена в спиртовую или карбоксильную или блокирование ее путем образования определенных соединений, например продуктов конденсации с аминами [284], предотвратит дальнейшее отщепление концевых звеньев.

В качестве одного из перспективных способов стабилизации полисахаридов древесины путем окисления концевых карбонильных групп в карбоксильные был предложен полисульфидный вариант. Это стало целым направлением при щелочных способах получения целлюлозы. Основой способа является замена значительной части сульфида натрия (Na_2S) на полисульфид (Na_2S_x), где $x = 2 \div 4$. Полисульфид получают разным образом. Одним из них является добавление элементарной серы к белому сульфатному щелоку. Другим вариантом является окисление сульфатного варочного раствора, содержащего черный щелок, кислородом. Окисление проходит успешно при высоком начальном содержании лигнина и сульфида натрия [293]. Полисульфид ускоряет процесс делигнификации, который начинается уже при 80–90 °С. Скорость его возрастает существенно, начиная с 115 °С, тогда как при обычной сульфатной варке удаление лигнина происходит в основном при конечной температуре, равной обычно 170 °С. Наряду с ускорением делигнификации происходит, как

отмечалось, стабилизация полисахаридов. Как показали анализы, возрастает в основном содержание в целлюлозе глюкоманнана, что ведет к повышению выхода массы. При варке ели максимальное повышение выхода может составлять 8% при расходе до 4% серы от массы древесины. Небеленая полисульфидная целлюлоза легче размалывается, имеет высокую разрывную длину, но пониженное сопротивление раздиранию [293]. При сравнительных варках по сульфатному и полисульфидному способам древесины западного гемлока было показано, что выход целлюлозных масс был выше при введении в варочный раствор 2–7% элементарной серы от исх. древесины. Повышение его связано с большим сохранением глюкоманнана и частично самой целлюлозы [294]. При рассмотрении реакций, происходящих при полисульфидной варке, отмечалась необходимость повышенного расхода щелочи в связи с реакцией



Это основной процесс, прерывающий пилинг и повышающий выход волокнистой массы за счет полисахаридов. Как отмечалось, в окислении альдегидных групп до карбоксильных с образованием альдоновых кислот состоит суть полисульфидного процесса. Щелочь расходуется одновременно при взаимодействии с полисульфидом, в результате чего образуется тиосульфат и сульфид: $2Na_2S_2 + 6NaOH = 4Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$.

Автор отмечает, что повышение выхода у хвойных связано с увеличением содержания глюкоманнана, а у лиственных – ксилана, так как изначально у этих представителей гемицеллюлоз больше концевых альдегидных групп вследствие значительно меньшей СП по сравнению с целлюлозой. Общее повышение выхода связано также с меньшими потерями самой целлюлозы. Автор указывает также на увеличение скорости делигнификации при более низкой температуре по сравнению с сульфатной варкой, что связывается с начальной повышенной концентрацией активной щелочи [295]. В работе отмечается, что максимального прироста выхода волокнистой массы можно достигнуть при введении 7% серы от массы древесины, но даже при добавке 5–6% ее в варочный щелок, сульфидность плава при сжигании получаемого черного щелока будет достигать 80–90%, что будет вызывать трудности в регулировании состава варочного раствора для полисульфидной варки [295]. Согласно имеющимся данным в реальном производстве расход серы составляет 20–30 кг на 1 метрическую тонну целлюлозы для мешочной бумаги. Сера растворяется в белом щелоке. Из этого следует, что серы вводится в варочный раствор в количестве примерно 1,5% от массы древесины, а не 5–6%, как в лабораторных опытах [296]. Автор особо отмечает, что для улучшения хода процесса и его регулирования варка проводится в одном котле, а промывка в другом – в двоянных котлах непрерывного способа системы Камюр

[296]. Причем температура полисульфидной варки ниже нежели сульфатной и составляет всего 153 °С. Меняя расход серы, можно регулировать повышение выхода целлюлозы. Как известно, особенностью полисульфидной целлюлозы является пониженное значение у нее сопротивления раздиранию, хотя высокая величина его необходима качественной целлюлозе для мешочной бумаги. Очевидно, этим объясняется низкий расход серы при полисульфидной варке.

Для получения высокопрочной целлюлозы высокого выхода с использованием полисульфида была предложена двухступенчатая варка, когда на первой ступени древесина пропитывается и варится с раствором указанного состава, а во второй ступени она подвергается варке белым сульфатным щелоком или раствором щелочи (процесс PSA). Особенность процесса состоит в практическом отсутствии щелочи на первой ступени, когда расход полисульфида составляет 5% от массы щепы, температура обработки 130 °С. Вторая ступень проходит по режиму обычной сульфатной или натронной варки. Причем существенных различий в свойствах целлюлоз при разных составах на второй ступени варки не установлено. Выход целлюлозы повышается на 5–6% [297]. Если в описанном способе первая стадия представляла собой, по существу, пропитку (отсутствие щелочи, краткое воздействие), то в другом варианте двухступенчатой варки на первой из них наряду с полисульфидами в растворе присутствует активная щелочь – 7,3% в расчете на Na_2O от массы древесины. Проведенные исследования показали, что наибольший стабилизирующий эффект из полисульфидов оказывает Na_2S_4 . При использовании его достигается увеличение выхода при варке во второй ступени сульфатным способом сосны на 5,5%, бука – на 4,9% [298]. Полисульфидный способ продолжает привлекать к себе внимание, что выражается в модификации методов получения активного действующего начала. Например, на заводе Shirakawa фирмы Мицубиси (Япония), вырабатывающим целлюлозу с использованием полисульфидов, разработан новый способ их получения. Особенностью его является окисление сульфида натрия кислородом в присутствии катализатора, в качестве которого служит специальным способом приготовленный активный уголь [299]. В одной из работ изучалось влияние степени окисления сульфида натрия на процесс варки и свойства получаемых целлюлоз [300]. При окислении кислородом воздуха сульфид натрия переходит в полисульфид. Для достижения его 50% степени окисления в белый щелок следует добавлять не менее 1% черного щелока. При этом окисляются органические вещества черного щелока, которые, по мнению авторов, играют роль катализаторов делигнификации при последующей варке древесины. Оптимальным количеством вводимого черного щелока считается 1–25% от объема белого. При окислении 50% исходного сульфида натрия варка может проходить по

обычному режиму, но выход целлюлозы повышается. При 100% переводе сульфида натрия в полисульфид требуется дополнительный расход активной щелочи.

По вопросу влияния полисульфидной варки на образование летучих серосодержащих соединений имеются разные мнения – согласно одним при этой варке их количество возрастает [301], по другим данным меркаптанов по сравнению с сульфатной варкой становится меньше [302].

Другим направлением увеличения выхода за счет предотвращения пилинга является перевод альдегидных групп в спиртовые при действии восстановителя, в качестве которого обычно выступает боргидрид натрия (NaBH_4). При сульфатной варке сосны с добавлением 1,25% этого реагента была отмечена стабилизация гексозанов, т. е. глюкоманнана и собственно целлюлозы, что привело к повышению выхода волокнистой массы на 5–6% по сравнению с обычным процессом. Вследствие этого образуется меньше органических кислот, а в растворе больше сохраняется активной щелочи, что увеличивает степень делигнификации. Вместе с тем отмечается, что в присутствии боргидрида более полно удаляются пентозаны, а полученная целлюлоза имеет пониженные значения разрывной длины и сопротивление раздиранию [303]. Эффект стабилизации полисахаридов имел место при сульфатной варке древесины березы в присутствии боргидрида натрия. Автор также отмечает повышенное извлечение ксилана из волокнистой массы, причем растворенный ксилан стабилизировался в меньшей степени, нежели оставшийся в целлюлозе [304].

О стабилизирующем действии боргидрида натрия на углеводный комплекс сообщалось в работе, где изучалось его влияние на процесс сульфатной варки древесного сырья. Авторы пришли к заключению, что указанный реагент способствует повышению выхода и гемицеллюлоз, и самой целлюлозы, не влияя непосредственно на процесс делигнификации [305]. Наряду с восстановлением концевых альдегидных групп боргидрид натрия в щелочной среде способствует разрыву основных, 1,4-β-глюкозидных связей в макромолекулах целлюлозы, т. е. ее деполимеризации, хотя образующиеся концевые альдегидные группы тут же восстанавливались до спиртовых. О снижении СП макромолекул целлюлозы свидетельствовали данные по определению вязкости получаемых целлюлоз. Нужно отметить, что щелочная обработка велась при 180 °C и использовалась хлопковая целлюлоза [306]. Хотя сульфатная варка ведется обычно при более низких температурах (170 °C), тем не менее не исключается получение целлюлозы с пониженным значением СП в присутствии боргидрида натрия. В обзоре по влиянию боргидрида натрия на результаты сульфатной варки отмечался эффект повышения

выхода целлюлозы за счет полисахаридов. Вместе с тем указывалось на необходимость снижения расхода щелочи в присутствии этого реагента при варке древесины березы. Боргидрид натрия оказался наиболее действенным среди других испытанных добавок. Авторы показали, что указанное соединение повышает выход целлюлозной массы, если древесная щепка пропитывается его раствором перед сульфатной варкой. Они рекомендовали вести пропитку при 80 °С в течение 30 мин. с расходом боргидрида 1% от массы древесины. Несмотря на его положительное действие, авторы не считали целесообразным использовать этот реагент в промышленных масштабах [307].

Из краткого рассмотрения традиционных способов модификации сульфатной варки следует, что использование боргидрида нецелесообразно из-за его высокой стоимости и повышенного расхода (не менее 1% от массы исх. древесины). Кроме того, отмечалось снижение таких важных механических показателей как сопротивление разрыву и раздиранию при сульфатной варке с применением боргидрида. Возможно, это связано с деструкцией макромолекул, усиленной в присутствии указанного реагента.

Относительно полисульфидной варки следует отметить, что ее потенциал полностью использоваться не может, так как при введении 5–6% серы от массы древесины сульфидность варочных растворов от сжигаемого черного щелока достигает 90–100%, тогда как обычно она не превышает 30%. Очевидно, серы можно вводить при варке в количестве, примерно равном ее потерям на всех стадиях процесса, т. е. заменить сульфат натрия, используемый при сжигании черных щелоков. Тем не менее сера гораздо дешевле, стабилизационный эффект ее многократно подтвержден, и она может снова фигурировать в виде полисульфида при окислении сульфида натрия. Однако и в этом случае необходимо принять во внимание снижение сопротивления раздиранию, что играет важное значение при производстве сульфатной целлюлозы для мешочной бумаги.

Выше отмечалось, что было разработано оборудование и технологические режимы скорой сульфатной варки. Однако они не нашли широкого практического применения, так как трудно добиться равномерного провара всей массы древесины и получить целлюлозу высокого качества. Такие режимы требуют повышенных температур варки и увеличенного расхода щелочи. Тем не менее, даже не форсированные режимы варки значительно короче продолжительности сульфитного способа. Полный оборот сульфатного варочного процесса зависит от вида оборудования – котлы периодического или непрерывного действия, конечной температуры варки и расхода активной щелочи, а также породы древесины. Для

периодической варки при конечной температуре 170 °С и расходе активной щелочи (в ед. Na_2O) 17–18% от исх. древесины общее время варки составляет 4 ч. 30 мин. – 5 ч. и более [308]. При варке в котлах большого объема периодического действия полный оборот процесса может достигать 7 ч. [309, с. 152] и более [309, с. 150], что определяется конечной температурой. Однако на ряде предприятий температура варки превышала 170, достигая 174 °С и выше, что вело к снижению времени полного оборота процесса до 3 ч. [309, с. 158]. В котлах непрерывного действия системы Камюр конечная температура варки составляет обычно 170–172 °С и общее время прохождения – около 3 ч. [309, с. 892]. Выход целлюлозы при сульфатной варке хвойных пород в зависимости от породы и качества древесины, а также назначения целлюлозы обычно ниже 50%. Целлюлоза для изделий, не требующих отбели, имеет несколько больший выход нежели волокнистая масса, предназначенная для писчих и печатных бумаг, т. е. подлежащая отбелке. Между общим выходом цел-

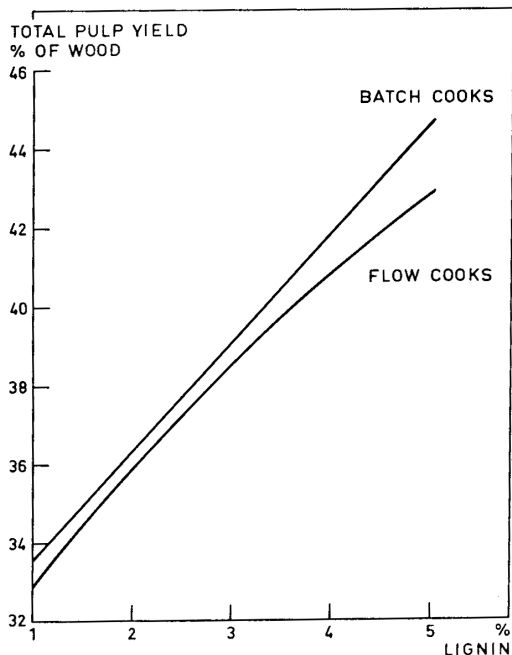


Рис. 5.9. Зависимость выхода небеленой сульфатной целлюлозы от содержания остаточного лигнина и способа варки. Batch cooks – периодические варки; Flow cooks – непрерывная варка

люлозы из исх. древесины и содержанием в ней лигнина имеется определенная зависимость. На основании данных финских предприятий при периодическом и непрерывном способах получения небеленой целлюлозы сульфатной варкой эта связь обусловлена способом варки: при периодической при одном и том же содержании лигнина, что и при непрерывной, выход массы несколько выше (рис. 5.9.) [232]. Эта разница увеличивается при получении жестких целлюлоз, при пониженном содержании остаточного лигнина она несколько сглаживается. С точки зрения выхода способ варки в котлах периодического действия имеет преимущества пе-

ред непрерывным. Так, например, при содержании 5% лигнина в небеленой целлюлозе периодического способа варки выход ее составляет около 45%, тогда как при непрерывной варке он ниже – всего 42% [232].

5.3.6. Модифицированные режимы сульфатной варки

Нужно отметить, что режимы варки, в особенности ускоренные, приведенные выше, относились к периоду, когда преобладал выпуск небеленой целлюлозы, предназначенной для тароупаковочных видов бумаг и картонов различного назначения. Начиная с 1975 г. производство беленой сульфатной целлюлозы стало превышать выработку небеленой, и эта разница с годами все больше возрастала. Так, если в 1975 г. мировой выпуск небеленой сульфатной целлюлозы составил 27858 тыс. метрических тонн, а беленой 28072 тыс. т, то в 1996 г. производство их достигло соответственно 34494 тыс. т и 72098 тыс. т. Таким образом, производство беленой сульфатной целлюлозы стало превышать выработку небеленой более чем в 2 раза.

Нужно отметить, что до середины 80-х гг. прошлого века отбелка небеленой сульфатной целлюлозы велась с широким использованием элементарного хлора и хлорсодержащих реагентов. При этом в поверхностные водоемы поступало значительное количество хлорорганических веществ, среди которых были обнаружены производные диоксинов. Это привело к необходимости коренного изменения процесса отбелки с тем, чтобы резко сократить сбросы производных лигнина, в особенности его хлорпроизводных. В свою очередь это обусловило модификацию варочного процесса с тем, чтобы получать небеленую сульфатную целлюлозу с минимально возможным содержанием остаточного лигнина. К проведению таких мероприятий побуждали принятые нормативные акты, которые существенно ограничивали сбросы органических веществ, в первую очередь хлорорганических соединений.

Одно из направлений в модификации варочного процесса выразилось в разработке процесса так называемой продолженной делигнификации, которая, в свою очередь, имеет различные варианты. Например, один из них предусматривает предварительную обработку щепы раствором сульфида натрия. Эта операция обосновывается созданием условий, отдающих приоритет реакции делигнификации с сохранением полисахаридов, так как отсутствует сильная щелочная среда. На стадии предварительной обработки раствором сульфида натрия концентрацией 15–30 г/л при температуре 140–150 °С происходит процесс избирательной делигнификации без заметной деструкции целлюлозы. Такой вывод авторы делают на основании определения вязкости получаемых сульфатных целлюлоз, кото-

рая оказалась выше по сравнению с ее значениями при других вариантах проведения продолженной делигнификации [310]. Обосновывая необходимость изменения процесса сульфатной варки, отмечалась потребность снижения числа Карра с 30–35 при традиционной варке до 10–15 единиц, чтобы стоки дальнейшей отбелки удовлетворяли требованиям природоохранных органов. При этом считается, что такое супернизкое содержание остаточного лигнина в сочетании с высокой прочностью целлюлозы может быть получено на стадии варки. Разработанный SuperBatch вариант предусматривает глубокую пропитку древесной щепы теплым черным щелоком при слабощелочной среде, что создает оптимальные условия для предварительной делигнификации. Затем следует быстрое введение белого щелока и глубокая пропитка им щепы. SuperBatch способ основывается на следующих основных положениях: 1. Концентрация гидроксид-иона должна быть ниже в начальной фазе делигнификации по сравнению с обычной варкой и поддерживаться ровной по возможности в течение всего процесса. 2. Начальная концентрация гидросульфид-иона по возможности должна быть высокой и такой оставаться в начале периода делигнификации древесины. 3. Концентрация растворенного лигнина и иона натрия по возможности должна быть низкой, особенно во время фазы конечной делигнификации. 4. Температура должна быть «низкой», специально в начале и в конце делигнификации массы. По мнению авторов, это реализуется следующим образом: процесс начинается с последовательной пропитки щепы в два этапа – на первом теплым черным щелоком и на втором – горячим черным щелоком. Далее начальные условия варки были так оптимизированы, чтобы целлюлоза имела остаточный лигнин на уровне 10–12 ед. Карра. При таком содержании лигнина отбелка может проводиться по упрощенной схеме. В то же время отмечается, что такая беленая целлюлоза при размоле требует на 10–15% больше энергии [311]. При изучении влияния предварительной пропитки черным щелоком с последующей сульфатной варкой было показано, что при такой последовательности удастся снизить число Карра у небеленой сульфатной целлюлозы из сосны с 32,6 при обычном способе до 23,5 и 21,3 при температуре 90 ° и 140 °С соответственно [312]. Увеличение щелочности черного щелока на указанной стадии улучшает процесс делигнификации. Изменение щелочности на предварительной стадии не влияет на выход целлюлозы. Обработка щепы черным щелоком перед варкой дает лучший эффект, нежели чистым сульфидом натрия. Авторы отмечают, что механические свойства небеленой сульфатной целлюлозы, полученной из щепы с предварительной пропиткой черным щелоком, лучше нежели контрольной. В работе указывается, что удлиненная делигнификация при обычной сульфатной варке ведет к ухудшению селективности.

Добавка черного щелока к белому была известна давно. В указанных вариантах продолженной делигнификации он выступает как специальный реагент, состав и соответственно эффект действия которого можно регулировать в определенных пределах. Однако введение этой операции приводит к усложнению всего процесса и удлинению оборота варки, т. е. снижению производительности имеющегося или установки дополнительного оборудования.

В противоположность концепции начальной мягкой делигнификации, что, как считается, происходит при предварительной пропитке щепы раствором сульфида натрия или черным щелоком перед собственно варкой, выдвигается положение, согласно которому древесина с самого начала должна подвергаться воздействию основными реагентами, но при определенных условиях [313–315]. Так, обращалось внимание на то, что более равномерную по качеству провару целлюлозу можно получить при уменьшении толщины щепы или при предварительной пропитке стандартной щепы белым щелоком с повышенной концентрацией реагентов и при последующей варке уже с низкой концентрацией активной щелочи. Получение равномерно проваренной небеленой сульфатной целлюлозы позволяет на стадии отбелки увеличить выход на 2–3%. Однако это возможно, если небеленая хвойная сульфатная целлюлоза имеет степень провару около 10 ед. Карра. Одновременно целлюлоза характеризуется высокими прочностными показателями [313]. Проведя сравнительные варки, авторы получили такие результаты: при обычной сульфатной варке выход небеленой целлюлозы составил 42,2%, а после отбелки 40,8% от исходной древесины, тогда как по предлагаемому режиму выходы имели величину соответственно 45,5 и 43,6% [313]. На основании имевшихся и полученных данных в производство был внедрен режим варки при следующих основных положениях: 1. Начальная концентрация активной щелочи высокая и остается желательным поддержание ее концентрации на определенном уровне в конце варки. 2. Концентрация бисульфид-иона (HS^-) должна быть высокой, особенно в начальной фазе варки. 3. Концентрация растворенного лигнина и ионов натрия в растворе должна быть низкой, это особенно важно в финальной фазе варки. 4. Температура должна быть по возможности относительно низкой в начале и конце варки. Авторы рассматривают поддержание повышенной концентрации активной щелочи в конце варки в качестве гаранта получения целлюлозы с пониженным содержанием остаточного лигнина, что особенно важно для последующей отбелки во избежание превышения сброса продуктов деструкции лигнина, особенно его хлорпроизводных. Авторы приводят данные, согласно которым при определенном уровне активной щелочи в конце варки существенной потери в выходе целлюлозы не наблюдалось [314]. Те же принципы проведения сульфатного

варочного процесса обосновывают селективность делигнификации перед деградацией полисахаридов. При этом автор отмечает повышенный расход щелочи по сравнению с традиционной варкой [315]. Рассматривая снижение содержания остаточного лигнина в небеленой сульфатной целлюлозе как предпосылку сохранения окружающей среды в соответствии с требованиями Environmental Protection Agency's Cluster Rule, особенно от хлороорганических соединений на стадии отбелки, авторы отмечают многообразие методов достижения такого эффекта. В частности, они указывают, что улучшение делигнификации достигается при введении в варочный раствор известных реагентов – антрахинона и/или полисульфидов. Согласно их данным наиболее эффективной оказалась добавка совместно антрахинона в количестве 0,1% и полисульфида 1,3% от исх. древесины – при одном и том же режиме варки значение Карра снизилось с 29 до 22 единиц [316].

Приведенные крайне ограниченные материалы показывают, какие огромные усилия должны приложить специалисты, начиная от организаторов разных областей деятельности общества, научных работников и кончая производственным персоналом, чтобы производство сульфатной целлюлозы стало более приемлемым с точки зрения сохранения природной среды, а значит и общества.

5.3.7. Некоторые сравнительные характеристики сульфатного и сульфитного способов производства целлюлозы

Основные показатели того или иного процесса производства небеленой целлюлозы можно подразделить условно на две группы. К первой следует отнести характеристики самого волокнистого полуфабриката: выход (%) от исходной древесины; химический состав, особо выделяя содержание остаточного лигнина, как фактора, определяющего технологическую схему отбелки; белизну; способность к размолу; показатели физико-механических свойств; размеры волокон и их морфологию. Это более узкая группа показателей. Она не раскрывает весь потенциал способа и его перспективы.

Вторая группа характеризует более широкий круг показателей, давая общее представление о способе и его потенциале. К этой группе относятся: сырьевая база, т. е. возможности использования тех или иных древесных пород, материально-энергетические затраты на производство единицы продукции, возможности получения и использования побочной продукции, способы регенерации отработанных щелоков и/или получения из них товарной продукции, себестоимость и стоимость всех производимых продуктов и др. При сравнении усредненных показателей сульфитных и сульфатных технических целлюлоз, по данным финских авторов [255, с. 237–247], обращает на себя внимание различие в углеводном составе не-

беленых целлюлоз из хвойной древесины. При равном содержании суммы глюкоманнана и ксилана в этих целлюлозах разница в выходе обусловлена существенно меньшим количеством целлюлозы именно в сульфатной (табл. 5.25). Эта разница весьма значительна – 6%. Несмотря на пониженный выход сульфатная целлюлоза содержит больше остаточного лигнина, что предопределяет дальнейшую разницу в пользу сульфитной при их отбелке. Обращаясь к небеленым целлюлозам из березы, видно, что хотя выход собственно целлюлозы при сульфатной варке ниже, чем при сульфитной, общий выход волокнистой массы оказывается выше за счет существенно большего присутствия ксилана (табл. 5.25). Поэтому при равном содержании остаточного лигнина общий выход сульфатной целлюлозы из березы превышает его у сульфитной. Показатели, характеризующие перешедшие в раствор компоненты древесины при этих варках, свидетельствуют, что даже при получении небеленой сульфитной целлюлозы для бумаг (выход 52%) в раствор переходит 19% полисахаридов от исх. древесины (табл. 5.26). Следовательно, с учетом побочных реакций не менее 13–14% моносахаридов можно утилизировать методами биотехнологии, но не 5–6%, как это заявлялось при «обосновании» перехода на натрийбисульфитную варку [87, 88]. Потери полисахаридов при сульфатной варке выше нежели при сульфитной.

Результаты кислых сульфитных и сульфатных лабораторных варок древесины основных лесообразующих пород Карелии по многим показателям отличаются от вышеприведенных, особенно это касается углеводного состава сульфитных целлюлоз (табл. 5.25, 5.27). Эти и другие различия, в том числе в составе сульфатных целлюлоз, можно объяснить более жесткими условиями проведения варочных процессов, когда довлеет такой показатель как производительность, что побуждает повышать температуру варки и расход активной щелочи. Эти факторы при проведении лабораторных варок поддерживались на нижних уровнях.

Таблица 5.25. Характеристика небеленых сульфитных и сульфатных технических целлюлоз из основных древесных пород, % от исх. сух. древесины [255]

Компоненты	Порода, вид варки			
	Кислая сульфитная		Сульфатная	
	Ель	Береза	Сосна	Береза
Целлюлоза	41	40	35	34
Глюкоманнан	5	1	4	1
Ксилан	4	5	5	16
Полисахаридный комплекс	50	46	44	51
Лигнин	2	2	3	2
Смола	0,5	1	0,5	0,5
Выход технической целлюлозы	52,0	49	47	53

Таблица 5.26. Количество компонентов древесины ели, перешедших в раствор при кислой сульфитной варке (выход целлюлозы 52%) и сульфатной варке сосны (выход целлюлозы 47%), % от исх. сух. древесины [255]

Показатели	Способ варки	
	Кислая сульфитная	Сульфатная
Лигнин	25,0	24,0
Глюкоманнан	13,0	13,0
Ксилан	4,0	3,0
Прочие полисахариды	2,0	2,0
Экстрактивные вещества	2,0	4,0
Целлюлоза	–	5,0
Итого полисахариды	19,0	23,0

Таблица 5.27. Сравнительная характеристика небеленых сульфитных и сульфатных целлюлоз лабораторных варок из спелой древесины [164, 166]

Показатели	Вид варки, древесная порода				
	Кислая сульфитная			Сульфатная	
	Сосна	Береза	Осина	Сосна	Береза
Общий выход целлюлозы, % от исх. абс. сух. дерев.	54,7	53,7	60,8	50,3	54,4
Степень делигнификации	16,9	27,8	31,4	37,7	13,6
Содержание в целлюлозе в-в, экстрагируемых спирто-бензолом, %	1,90	1,57	1,62	...	1,22
В расчете на исходную абс. сух. древесину, %					
Полисахариды по РВ	50,3	46,44	51,68	...	...
«Глюкан»	45,4	38,57	47,0	39,16	38,79
«Маннан»	4,52	1,87	2,47	3,44	следы
Ксилан	1,97	8,93	5,30	3,91	11,83
Арабан	отс.	отс.	отс.	0,78	отс.
Итого полисахаридов	51,89	49,37	54,77	47,28	50,62
Лигнин (кислотонерастворимый)	1,74	1,83	2,47	2,19	0,87
Вещества, экстрагируемые спиртобензолом	1,04	0,84	0,99	...	0,66

Анализируя вещества из растворенной части древесины, необходимо подчеркнуть принципиальную разницу в составе образующихся продуктов. Ранее отмечалось, что при кислой сульфитной варке из гемицеллюлоз образуются моносахариды – наиболее универсальное сырье для биотехнологий. В большинстве случаев при этом не требуется вносить каких-либо существенных изменений в состав щелока. Утилизация моносахаридов проходит в присутствии лигносульфонатов. В этой сфере имеются отработанные технологии селективного использования определенных составляющих щелоков, в том числе возможность получения из моносахаридов различного рода энергоносителей. Особое место среди них занимает этиловый спирт, который находит применение в са-

мых разных отраслях производственной деятельности. Если раньше считалось, что этанол можно производить только из гексозных сахаров, то в настоящее время найдены такие штаммы микроорганизмов, которые способны утилизировать пентозы с выработкой этанола [317–320]. Это придает биотехнологиям переработки сульфитных щелоков большую гибкость и универсальность. Получая из моносахаридной части разнообразные высокоценные продукты, оставшиеся лигносульфонаты могут также использоваться в разных направлениях, в том числе для регенерации химикатов и утилизации их энергетического потенциала. Не исключаются варианты, когда вся органическая масса сульфитных щелоков может быть направлена на получение энергии с регенерацией химикатов.

Для сульфатного щелока характерно присутствие разнообразных моно- и дикарбоновых оксикислот. Моносахариды и продукты неполного гидролиза гемицеллюлоз присутствуют в незначительном количестве. Большую часть органических веществ черных щелоков составляют так называемый сульфатный лигнин и талловые продукты. Наряду с ними в черном щелоке содержатся дурнопахнущие серосодержащие производные – меркаптаны. Из минеральных компонентов присутствуют элементарная сера, сульфид натрия, тиосульфат натрия, полисульфиды и др. соли. Черный щелок сульфатной варки имеет щелочную среду. Из приведенного состава раствора сульфатной варки следует, что непосредственного использования его органической части в каких-либо биотехнологиях невозможно. Нужно также отметить, что даже выделение оксикислот с целью утилизации их с получением кормового белка, очевидно, экономически нецелесообразно, так как, взяв за аналог органические кислоты щелока кислородно-содовой варки, выход дрожжей из них весьма невысокий – всего 20% от органических соединений [321], тогда как выход их от общих РВ барды упаренного сульфитного щелока составлял 35–38% [330]. Очевидно, исходя из бесперспективности этого направления, оно даже не упоминается в монографии, посвященной переработке щелоков [49]. В свое время предлагалось использовать органические вещества черного щелока для получения уксусной и муравьиной кислот и тиолигнина с упариванием и сжиганием оставшихся веществ и возвратом минеральной части в варочный процесс [322]. Согласно этому способу черный щелок окисляется кислородом воздуха при температуре 128 °С под давлением. Затем следуют операции подкисления, фильтрации, сушки и очистки высаженного лигнина. Кислоты выделяют дистилляцией фильтрата. Из многочисленных продуктов черного щелока реализованы технологии выделения сульфатного мыла и его переработки в талловую канифоль, жирные кислоты, пек и др. вещества.

Планировалось также строительство цеха по получению сульфатного лигнина [49]. Однако стандартной схемой предусмотрено выделение и переработка сульфатного мыла и регенерация химикатов и тепла при сжигании упаренного черного щелока в содорегенерационных агрегатах. В настоящее время создано и совершенствуется оборудование по всему технологическому циклу, что позволило занять прочные позиции сульфатному способу. Надежная система регенерации химикатов и тепла явилась одним из главных преимуществ сульфатного способа перед сульфитным, хотя, как уже отмечалось, сульфитный щелок по своему составу имеет неоспоримые преимущества перед сульфатным, возможности которого в плане получения разнообразной высокостойкой продукции крайне ограничены.

Важной и интересной особенностью сульфатного способа представляется то, что получаемая целлюлоза при равном выходе с сульфитной содержит меньше собственно этого полисахарида, но ее прочностные свойства существенно выше. Волокна сульфатной целлюлозы более эластичны и теплостойки, менее прозрачны и имеют коричневый цвет, труднее размалываются, содержат больше пентозанов [323]. Согласно этим данным сульфатные целлюлозы содержат меньше высокомолекулярного полисахарида, чем сульфитные, но имеют лучшие прочностные показатели. Отчасти такое парадоксальное поведение связывают с тем, что у сульфатных целлюлоз степень полимеризации гемицеллюлоз выше нежели у сульфитных. К такому выводу пришли авторы на основании изучения различного вида целлюлоз, полученных из 15 хвойных и лиственных древесных пород [324]. Однако наиболее приемлемым объяснением, на наш взгляд, представляется теория различной локализации мест разрыва связей в макромолекулах целлюлозы. Известны представления о чередовании в фибриллярных образованиях более и менее упорядоченных участков. При кислой сульфитной варке разрыв глюкозидных связей в макромолекулах происходит преимущественно в менее упорядоченных зонах. Это значит, что имеет место локальная концентрация слабых мест в трахеидах и волокнах. При сульфатной варке также происходит снижение СП, но разрыв макромолекул носит статистический характер, т. е. в разных частях макромолекул, не приурочивая их к какому-либо определенному участку [325].

Следует еще раз отметить, что несмотря на возможность проведения сульфитной варки (различные варианты) непрерывным способом [325, 326], определенные существенные преимущества сульфитной варки на Mg-основании по сравнению с сульфатной (белизна небеленых целлюлоз, повышенный выход небеленых и беленых целлюлоз, более простая система регенерации и др.), тем не менее, сульфитный способ повсеместно

вытеснялся сульфатным. Особо следует подчеркнуть, что при использовании Mg-основания выход беленой целлюлозы составляет 48–49%, тогда как при сульфатной только 42–43% [328]. Между тем повышение выхода при варке, в том числе сульфатной – одно из основных направлений науки и производства.

К недостаткам Mg-основания следует отнести невозможность его применения в нейтральной и щелочной среде, а также коррозию утилизационных энергетических установок в присутствии ионов хлора [328].

В который раз приходится отмечать, что основной причиной свертывания сульфитного способа явилось отсутствие экономически эффективных систем регенерации щелоков на натриевом основании, как самого универсального и доступного [329].

Другой крупный недостаток сульфитного способа – ограниченная сырьевая база, тогда как сульфатным можно перерабатывать любые породы, в том числе высокосмолистые и содержащие различные экстрактивные вещества, включая фенольного характера, и смеси многих видов древесины.

К положительным сторонам сульфитного способа следует отнести меньшее содержание лигнина в целлюлозах при равном выходе с сульфатной и повышенную белизну во всем диапазоне выходов.

С точки зрения образования и выделения токсических веществ сульфитный способ превосходит сульфатный, где возникает ряд летучих серосодержащих дурнопахнущих веществ и тиофенов. При сульфитном способе роль токсиканта зачастую играет весь органический комплекс веществ, так как большая часть образующегося сульфитного щелока не находит применения и он поступает в природную среду, что уже отмечалось ранее. Очистка газовых выбросов сульфатной варки требует значительно больших затрат нежели сульфитного способа, основной компонент которого (сернистый ангидрид) вновь возвращается в производство.

Наконец, при сульфатном способе высокая производительность оборудования за счет более короткого времени варки, особенно в системах непрерывного ведения процесса.

5.4. ОТБЕЛКА ДРЕВЕСНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

5.4.1. Отбелка сульфитных и сульфатных целлюлоз с широким использованием хлорсодержащих реагентов

Бумага для печати и письма в значительной степени, а во многих случаях в подавляющем большинстве состоит из беленой целлюлозы.

Получаемая после варки небеленая целлюлоза имеет белизну, недостаточную для производства из нее указанных видов бумаг. Особенно это касается сульфатной целлюлозы, являющейся, по существу, монопольным видом этого вида продукции. Сульфитная небеленая целлюлоза имеет белизну 54–63% белого и может входить как таковая в состав некоторых видов бумаг, например, газетной. Однако ввиду конкуренции для улучшения ее белизны, а зачастую также для снижения содержания целлюлозы в композиции этой бумаги применяют беленую сульфатную целлюлозу как более прочную. Следует подчеркнуть, что задачей отбелики является удаление из волокон остаточного лигнина.

Нужно отметить, что наряду с низкой белизной сульфатная целлюлоза при равном содержании лигнина с сульфитной требует большего расхода отбеливающих реагентов, т. е. отбеливается труднее. При одинаковой технологической схеме отбелики сульфатная целлюлоза имеет пониженную белизну по сравнению с сульфитной. Разница в способности к отбелике, что характеризуется условно расходом активного хлора для достижения белизны 80% белого, невелика у этих целлюлоз при низком содержании лигнина (до 2,4%), чем выше его в небеленых целлюлозах, тем она больше, что хорошо иллюстрируют данные табл. 1 [48б, с. 8]. Так, например, при содержании в обоих видах целлюлозы 1% лигнина разница в расходе хлора составляет всего 0,2%, при наличии 5,2% лигнина расход его при отбелике сульфитной целлюлозы равен 10,3%, а сульфатной уже 15,0% от ее массы [48б, с. 8]. Другой отличительной особенностью этих целлюлоз является возможность отбелики сульфитной целлюлозы одним реагентом – гипохлоритом (хлорной известью). Однако при его использовании не удастся достигнуть высокой белизны и происходит снижение физико-механических свойств. Сульфатную целлюлозу отбелить этим реагентом невозможно, так как не достигается даже удовлетворительная белизна, а механические свойства резко падают. Этим объясняется преимущественное развитие сульфитного способа до 30-х гг. прошлого века.

Гипохлорит представляет собой соль хлорноватистой кислоты. В основном для отбелики используется гипохлорит натрия (NaClO), который в водном растворе диссоциирует с образованием хлорноватистой кислоты $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{HClO} + \text{OH}^-$. Это равновесие сдвигается в зависимости от pH раствора: в щелочной среде оно направляется в сторону гипохлорит-иона ClO^- , а в кислой – в сторону образования элементарного хлора: $\text{HClO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$

В нейтральной или близкой к ней среде хлорноватистая кислота разлагается с выделением атомарного кислорода, который вызывает окислительную деструкцию целлюлозы с введением в элементарное звено различных функциональных групп и разрыв макромолекулы. Таким

образом, происходит снижение СП целлюлозы, которое может сопровождаться ухудшением прочностных свойств и стабильности белизны. О снижении СП целлюлозы обычно судят по ее вязкости. По некоторым данным гипохлорит в большей степени разрушает сульфатную целлюлозу нежели сульфитную [331]. Очевидно, с этим связано быстрое снижение механических свойств сульфатной целлюлозы. Процесс гипохлоритной отбелки определяется многими факторами: видом целлюлозы, ее начальной СП, pH, температурой и продолжительностью обработки, расходом гипохлорита.

Окислительное действие гипохлорита на полисахариды не носит избирательного характера, но в значительной степени зависит от pH раствора. Так, при окислении им хлопковой целлюлозы было установлено образование альдоновых кислот (глюконовая и арабоновая), а также продуктов дальнейшего распада элементарных звеньев – эритроновой, глиоксалевой и др. кислот. Наряду с этим обнаружены и уроновые кислоты. Это значит, что карбонильная группа у C_1 конечного звена окисляется до карбоксильной с образованием альдоновой кислоты. Об окислении спиртового гидроксила у C_6 свидетельствуют уроновые кислоты. Эритроновая, глиоксалевая, муравьиная, леволиновая, гликолевая и некоторые другие кислоты говорят об окислении и разрыве связи между C_2 и C_3 атомами элементарного звена и дальнейшим снижением СП за счет нарушения $1 \rightarrow 4$ -β-глюкозидных связей. В итоге снижается СП, и образуются низкомолекулярные кислоты [332]. При pH, близком к нейтральному, происходит окисление с образованием различных карбонильных групп, в щелочной среде процесс завершается образованием карбоксильных групп. На процесс окисления большое влияние оказывают ионы металлов, которые присутствуют в реальных процессах вследствие коррозии сталей. Сильное каталитическое влияние оказывают ионы Ni^{2+} и Cr^{6+} , меньшее – ионы Mn^{2+} [333]. Для снижения негативного влияния этих и других ионов металлов вводят комплексоны, которые связывают их в прочные комплексные соединения. Реакция окисления полисахаридов при отработанном режиме гипохлоритной отбелки относится к побочным. Главной является деструкция лигнина, приводящая к его удалению из волокон. Она также связана с окислением, которое, как считалось, начиналось с бокового пропанового звена, что вело к распаду макромолекул лигнина. Затем реакция распространялась на само бензольное кольцо. Продукты промежуточного окисления под действием гипохлорита подвергались дальнейшему окислению. Согласно экспериментальным данным при расходе 1% активного хлора удалялось 0,50–0,55% лигнина. Однако, как уже отмечалось, полностью удалить лигнин и продукты его окисления, частично сорбируемые волокнами, не удается, что сказывается на белизне получае-

мой целлюлозы. Превышение расхода гипохлорита над оптимальным негативно сказывается на прочностных свойствах целлюлозных масс. Гипохлоритная отбелка находила применение в производстве [48б, 334], но из-за невозможности достижения высокой белизны стала рассматриваться как ступень в комбинированной схеме отбелки.

После первой мировой войны в связи с созданием относительно дешевых технологий получения элементарного хлора стало возможным отбеливать и сульфатные целлюлозы. Исходя из известных экспериментов по удалению из древесины лигнина с помощью попеременного действия на нее элементарного хлора, а затем раствора щелочи, было показано, что такой подход применим и к целлюлозам. Особенно он оказался эффективным для сульфатных целлюлоз. Хлорирование, т. е. воздействие элементарного хлора на небеленые целлюлозы, как начальный этап процесса делигнификации, стало обязательной операцией многоступенчатой схемы отбелки. Эксперименты показали, что само воздействие хлора на остаточный лигнин в волокнах не приводит к его значительному удалению, но образующийся при этом хлорлигнин хорошо растворяется в разбавленных растворах щелочи. К особенностям воздействия хлора на небеленые целлюлозы относится то, что их белизна не возрастает, а, наоборот, они окрашиваются в различные оттенки коричневого цвета. Особо следует подчеркнуть, что хлорирование в одну или две ступени стало непременной стандартной операцией комбинированной отбелки небеленых целлюлоз и применялось в течение многих лет. Это объясняется как относительной доступностью хлора, так и тем, что именно на стадии хлорирования происходит основная деструкция лигнина, так как реакция взаимодействия между ними носит избирательный характер, мало затрагивая углеводный комплекс. Большая часть образующихся продуктов реакции удаляется именно на стадии щелочения, а оставшаяся деструктированная меньшая часть лигнина легче окончательно разрушается при действии на нее окисляющих реагентов. Такая последовательность операций оказалась эффективной при отбелке сульфатной целлюлозы, что позволило ей стать основным волокнистым материалом и при производстве «культурных» видов бумаги.

Реакции взаимодействия между элементарным хлором и лигнином и образующиеся продукты были предметом многочисленных исследований. Тем не менее в течение многих лет они сводились к двум основным реакциям: хлорированию бензольного кольца и воздействию на боковую пропановую цепочку. Особенностью галогенов, кроме йода, является их способность вступать в реакцию замещения водорода в бензольном кольце при обычной температуре. В случае хлора образуется хлорлигнин и выделяется соляная кислота. Однако взаимодействие между ними на

этом не заканчивается – под действием хлора происходит отщепление метоксильной группы с образованием метилового спирта и свободного фенольного гидроксила. Исходя из способности хлора гидролизовать простую эфирную связь, было показано, что аналогичная реакция гидролиза происходит между β -алкил-4-О-арил связью, т. е. между отдельными звеньями макромолекул. Это означает деполимеризацию лигнина. Наличие двух фенольных гидроксильных групп в о-положении и хлора в ароматическом кольце ведет к возникновению хлорхинонов, т. е. хромофоров, обуславливающих оранжево-коричневую окраску. Разрыв β -алкил-4-арил простых эфирных связей приводит к получению как водорастворимых, так и щелочерастворимых фрагментов, что означает делигнификацию целлюлозных волокон. Нужно отметить, что на стадии хлорирования и последующего щелочения происходит удаление большей части лигнина (до 70% от содержащегося). Хлорирование в свое время сыграло важнейшую роль в технологии отбелки, повысив относительную дешевизну белизны сульфитных целлюлоз, но самое главное – оно расширило возможности целлюлозно-бумажного производства, позволив отбеливать сульфатную целлюлозу, ранее не использовавшуюся в этой области. Несмотря на большое внимание, которое уделялось взаимодействию хлора с лигнином небеленых целлюлоз, индивидуальный состав образующихся продуктов реакции не был изучен в достаточной мере, и хлорирование оставалось основной стадией продолжения делигнификации целлюлозных полуфабрикатов, полученных различными способами варки. Хлорирование является специфической реакцией в том отношении, что взаимодействие между элементарным хлором и лигнином происходит с очень большой скоростью: в первые секунды 1 г лигнина поглощает 1 г Cl_2 , причем реакция происходит при обычных или даже пониженных температурах [335]. Хотя при этом выделяется соляная кислота, гидролиз полисахаридов практически не происходит, так как процесс протекает при обычных температурах в относительно короткое время. Более того, считается, что большее деструктурирующее действие на целлюлозу оказывает не HCl , а сам хлор [336]. Очевидно, вследствие образования хлорноватистой кислоты при его гидролизе, которая играет основную роль в процессах окисления. Мнение о желательности поддержания низкой температуры при хлорировании разделяют многие авторы. Например, в одной из работ [336] рекомендуется проводить эту операцию, увеличив время обработки, но при пониженных температурах, чем сократить продолжительность действия за счет ее повышения. Особенно мягкое воздействие необходимо при хлорировании сульфатных целлюлоз [336]. При хлорировании наряду с частичным растворением хлорлигнина создаются предпосылки для более полного его удаления при действии разбавленных

растворов щелочей – операции щелочения, которая проводится при повышенной температуре (40–70 °С). При испытании нескольких щелочных реагентов наилучшие результаты были получены при использовании растворов едкого натрия [337]. При щелочении часть хлора остается связанной с лигнином, образуя устойчивые хлорорганические соединения, но большая его часть переходит в раствор в виде иона хлора (Cl^-) [337]. При хлорировании и последующем щелочении в целлюлозе снижается содержание карбонильных и карбоксильных групп, что связывается с удалением остаточного лигнина [338]. Это положительно влияет на белизну целлюлоз. При повышенном содержании лигнина в небеленых целлюлозах не удастся удалить его в достаточной мере без заметного снижения СП целлюлозы. Поэтому приходилось стадию хлорирования проводить в две ступени с промежуточным щелочением. Несмотря на избирательность реакции хлора с лигнином все же при высоком его количестве, что имело место при повышенном выходе, особенно сульфатных целлюлоз, в итоге у беленых целлюлоз наблюдалось снижение прочностных свойств и стабильности белизны.

Дальнейшее совершенствование технологии отбелки связано с использованием диоксида хлора (ClO_2), который оказался более избирательным реагентом по отношению к лигнину нежели элементарный хлор. Причем этот реагент оказывал на лигнин в основном окислительное действие, в малой степени затрагивая целлюлозу. К особенностям взаимодействия диоксида хлора и лигнина следует отнести незначительное образование хлорорганических соединений, что имеет большое практическое значение. Этот реагент нашел применение на разных стадиях отбелки, начиная с самых первых ступеней и заканчивая процесс в качестве финальных обработок. Впервые ClO_2 для отбелки стал применяться в промышленном масштабе в 1946 г. вначале в Швеции и Канаде [339]. К середине 60-х гг. XX в. в мире для отбелки сульфатной целлюлозы использовалось около 500000 т Cl_2 , 250000 т едкого натрия и 100000 хлората натрия, который является основным реагентом при получении диоксида хлора, нашедшего широкое распространение при отбелке целлюлозы [340]. Только в Канаде в эти годы для отбелки сульфатной целлюлозы расходовалось 12000 т Cl_2 и 80000 т едкого натра. Для производства диоксида хлора был разработан так называемый процесс Rapson-2 (R-2), который по своим показателям превосходил ранее применявшиеся способы [341]. Применению ClO_2 посвящено большое число работ. В частности, изучалось влияние pH при обработке ею целлюлозы на заключительных стадиях отбелки [342]. Опыты показали, что при действии ClO_2 на целлюлозу в кислой среде ее вязкость не снижается, т. е. не происходят процессы деструкции, а белизна повышается. Конечно, такое взаимодействие

обусловлено конкретными условиями обработки. Переход к щелочной среде изменяет ход реакций: происходит снижение вязкости при быстром росте белизны. Добелка в щелочной среде ClO_2 рекомендуется при получении целлюлозы для химической переработки с регламентируемой вязкостью, когда ее можно достигать, регулируя pH путем добавления определенных порций раствора гидроокиси натрия. Для повышения белизны целлюлозы и экономии диоксида хлора на стадии добелки рекомендуется проводить обработку этим реагентом в две ступени с промежуточным щелочением. Так, при добелке сульфитной целлюлозы в одну ступень с расходом 0,8% диоксида хлора от массы целлюлозы была получена белизна 89%, а при двухступенчатой с промежуточной промывкой щелочным раствором и общим расходом 0,5% ClO_2 от массы целлюлозы белизна составила 90%. При добелке сульфатной целлюлозы в тех же условиях ее белизна была ниже на 2–3,5% [343]. Для достижения высокой белизны сульфатной целлюлозы считается необходимым проведение добелки в две ступени ClO_2 , причем на первой расход ее должен составлять 1,1–1,3% от массы целлюлозы, а на второй – 0,4–0,6%. Обычно в начале pH равен 6–7, снижаясь в конце процесса до 4–5. При этом предусматривается промежуточная щелочная промывка [339]. На предприятиях США уже вначале 60-х гг. прошлого века добелка диоксидом хлора нашла широкое применение в производстве. Так, на 29 целлюлозных предприятиях в юго-восточных штатах применялось более 16 различных схем отбелки, для которых было типично начальное хлорирование (Х) с последующей щелочной экстракцией (Щ). Добелка проводилась с помощью гипохлорита (Г), а на заключительном этапе использовалась ClO_2 (Д). При такой четырехступенчатой отбелке целлюлоза имела белизну 70%. Для достижения более высокой белизны (85–90%) должна использоваться шестиступенчатая отбелка: Х–Щ–Г–Д–Щ–Д. Такие схемы характерны при отбелке сульфатной целлюлозы [344].

Однако диоксид хлора стал применяться не только на заключительных стадиях отбелки. Исследования показали, что процесс делигнификации небеленых целлюлоз происходит более эффективно, если в самом начале обработать волокнистую массу диоксидом хлора или смесью диоксида и элементарного хлора. Такое сочетание обеспечивает меньшее снижение вязкости, которое все же происходит при хлорировании, особенно жестких сульфатных целлюлоз. Указанное влияние ClO_2 связано, как полагают, с окислением альдегидных групп в карбоксильные. Вследствие преимущественного действия ClO_2 на боковые пропановые звенья происходит разрыв связей в макромолекулах, что облегчает их переход в раствор при щелочной обработке [345]. Однако в некоторых работах считается более целесообразным вначале провести окислительную обработку

небеленой целлюлозы диоксидом хлора, а затем без промывки ввести элементарный хлор. При этом расход ClO_2 составляет 1–1,5%, а Cl_2 2,5–3,5% от массы целлюлозы. Другими особенностями этой ступени считается необходимость поддержания низкой температуры и концентрации волокна. Авторы считают, что такая последовательность действия реагентов обеспечивает лучшую делигнификацию волокнистой массы. В итоге беленая целлюлоза имеет повышенную белизну, стабильность белизны и лучшие прочностные свойства по сравнению с применением на первой стадии Cl_2 [346]. Аналогичное мнение о большей целесообразности начальной обработки небеленой целлюлозы диоксидом хлора было сделано на основании опыта работы фирмы Hooker Chemicals Ltd [347]. Рекомендуется соотношение между ClO_2 и Cl_2 как 3 : 9, что улучшает свойства самой целлюлозы и экономит химикаты [347]. Также имеются данные об экономически обоснованной замене части элементарного хлора на диоксид при отбелке сульфатной целлюлозы из лиственных пород (береза, тополь, бук и др.). Обычно заменяли 25–30% Cl_2 на ClO_2 . В производственных условиях было показано, что замена 50% Cl_2 на двуокись позволяет получать целлюлозу с белизной 90% белого, которая характеризовалась высокой стабильностью. При некотором снижении вязкости беленые целлюлозы имели прочностные показатели на уровне небеленых [348]. Разница в способности к отбелке между сульфитными и сульфатными целлюлозами нашла яркое проявление в широком распространении типовых схем – для первых они обычно короче, для вторых характерны дополнительные две и даже три ступени. Такая разница сказывается на повышении капитальных и эксплуатационных затрат, которые, естественно, выше для сульфатных целлюлоз.

Типичной схемой при отбелке сульфитной целлюлозы предусматривалось три, иногда четыре ступени отбелки – X–Щ–Г или X–Щ–Г–Д. Сульфатные целлюлозы отбеливали по схемам X–Щ–Г–Щ–Г или X–Щ–Д–Щ–Д [349]. Нужно отметить, что при отбелке диоксидом хлора сульфатной целлюлозы расход его выше нежели сульфитной. К тому же производство двуокиси хлора требует повышенных затрат электроэнергии. На стадии хлорирования вводится обычно 65–75% активного хлора от его общего расхода на отбелку. При таком соотношении реагентов сульфитные целлюлозы отбеливают в три ступени. Сравнивая отбелку сульфитных и сульфатных целлюлоз, автор отмечает – если первую можно отбелить до 90% белого по укороченной схеме, используя на заключительной стадии ClO_2 , то для достижения указанной белизны сульфатная требует семи и даже восьми ступеней, причем желательно после двуокиси хлора добелить массу перекисью водорода. В предлагаемых схемах процессы отбелки ведутся при высоких концентрациях массы.

Особо отмечается, что проведение хлорирования при 20–30% концентрации целлюлозы и использовании газообразного хлора позволяет экономить его до 20% [350]. Для получения целлюлозы с белизной около 86% при отбелке небеленой сульфитной волокнистой массы из древесины тополя также рекомендуется трехступенчатая отбелка, отличающаяся расходом 80% активного хлора на стадии хлорирования и добелкой перекисью водорода [351]. В противоположность хлорированию при высокой концентрации массы [350] процесс рекомендуется вести при низкой – 3% [351]. Обращаясь к отбелке сульфатных целлюлоз, типичным становится пятиступенчатый процесс [352–354]. Отбелка типовая в четыре ступени – Х–Щ–Г–Д – позволяет получать белизну сульфатных целлюлоз на уровне 80%, хотя используется такой реагент как диоксид хлора (ступень Д). Для достижения более высокой белизны рекомендуется вводить пятую ступень – добелку перекисью водорода [352]. В другом варианте отбелки сульфатной целлюлозы используется также пятиступенчатая схема, но с двумя ступенями добелки ClO_2 . Тем не менее, авторы рекомендуют для получения стабильной белизны и улучшенных физико-механических показателей хлорирование вести смесью элементарного хлора и диоксида при их соотношении 30 : 70 [353]. При сравнении затрат на отбелку сульфатной целлюлозы был сделан вывод, что достигнуть белизны в 80% можно, используя четырехступенчатую отбелку – Х–Щ–Д–Д. Для получения целлюлозы с большей белизной необходимы пять ступеней: Х–Щ–Д–Щ–Д. Для достижения повышенной белизны следует отбеливать целлюлозу в шесть ступеней: Х–Щ–Г–Д–Щ–Д [354]. Нужно отметить, что при отбелке сульфатной целлюлозы расходуется значительное количество хлора, достигающее 10% и более от ее исходной массы. Например, при отбелке сульфатной целлюлозы из хвойных пород с числом Карра 23–30 (содержание остаточного лигнина 5,2–6%) только на стадии хлорирования было затрачено 6–8% элементарного хлора от массы волокна, что составляло всего 50% от потребного его количества [355]. В одной из работ [356] были проведены варки древесины ели по различным вариантам сульфитного способа (8 видов варок) и в сравнении сульфатная варка. Все небеленые целлюлозы различной степени провара и выхода были подвергнуты отбелке по схеме X_1 – X_2 –Щ_{хол}–Д₁–Щ_{гор}–Д₂– SO_2 , где X_1 и X_2 первое и второе хлорирование, Щ_{хол} – щелочная обработка при 20 °С в течение 60 мин., Д₁ и Д₂ – добелка двуокисью хлора, Щ_{гор} – щелочная обработка при температуре 50 °С в течение 60 мин., SO_2 – кисловка водным раствором сернистого ангидрида. Из всех вариантов варок рассмотрим три, наиболее полно изложенные выше. Это небеленые целлюлозы кислой сульфитной варки на Са-основании, целлюлозы Mg-бисульфитного и сульфат-

ного способов. Краткая обобщенная характеристика до и после отбелки образцов целлюлоз этих способов варки свидетельствует, что диапазон выхода колебался в широких пределах – от 59,0 до 47,7% для кислой сульфитной варки, для других способов он был несколько уже, особенно для сульфатных целлюлоз. Соответственно и число Карра, характеризующее количество остаточного лигнина, изменялось максимально для целлюлозы кислого сульфитного способа. Обращает на себя внимание белизна целлюлоз – для всех видов варки она возрастает по мере снижения содержания лигнина, наибольшей белизной обладают целлюлозы Mg-бисульфитной варки, наименьшей – сульфатные. При примерно равном содержании остаточного лигнина наиболее высокий выход имеют Mg-бисульфитные целлюлозы. Так, у небеленой целлюлозы кислой сульфитной варки при числе Карра 42,5 выход равен 55,8%, тогда как у Mg-бисульфитной с числом Карра 40,2, и сульфатной 40,1 он соответственно составляет 57,6 и 52,5% от исх. древесины. Из приведенных данных (табл. 5.28) следует, что сульфатные целлюлозы при примерно равном выходе с сульфитными содержат больше остаточного лигнина: небеленая целлюлоза кислой сульфитной варки при выходе 52,5% имеет число Карра 23,2, тогда как сульфатная при том же выходе характеризуется значением этого показателя 40,1; далее у сульфатной целлюлозы с выходом 46,4% число Карра более чем в 2 раза превышает аналогичную характеристику целлюлозы кислой сульфитной варки с выходом 47,7%. В соответствии с этим расход активного хлора при отбелке сульфатных целлюлоз значительно выше нежели сульфитных. Несмотря на это, конечная белизна сульфатных целлюлоз ниже по сравнению с сульфитными. При этом особо следует отметить, что при отбелке сульфитных целлюлоз на стадии хлорирования расходовалась большая часть активного хлора, тогда как у сульфатных более половины его использовалось в виде ClO_2 , которая значительно дороже элементарного хлора. Тем не менее сульфатные целлюлозы имели более низкую белизну. Другим важным обстоятельством, заслуживающим внимания, представляется выход беленых целлюлоз – он наиболее высок у целлюлоз Mg-бисульфитной варки и менее всего у сульфатных целлюлоз. Вместе с тем результаты проведенных экспериментов говорят о нецелесообразности отбелки целлюлоз высокого выхода сульфитного способа варки, так как имеют место значительные потери при высоком расходе химикатов. При сравнении сульфатных целлюлоз с сульфитными независимо от базы сравнения, т. е. при одинаковом выходе от исх. древесины или равном значении остаточного лигнина, в итоге получаем более низкий выход беленых целлюлоз сульфатного способа при существенно высоком расходе химикатов.

Таблица 5.28. Краткая характеристика целлюлоз разной степени провара из древесины ели до и после отбелки [356]

Способ варки	Небеленая целлюлоза			Отбелка		Беленая целлюлоза				Расход активного хлора при хлорировании, % от общего расхода
	Общий выход, % от исх. дрв.	Число Карра	Белизна, %	Общий расход активного хлора, % от исх. целлюл.	Общее использование акт. хлора, % от исх. целлюл.	Выход беленой, % из небеленой	Выход беленой, % от исх. дрв.	Белизна, %	Содержание пентозанов в целлюлозе, %	
Кислый сульфитный	59,0	64,4	57,4	15,20	13,77	84,3	49,7	91,6	5,9	78
	55,8	42,5	59,1	9,87	8,81	88,7	49,3	92,2	5,5	74
	52,5	23,2	62,1	6,50	5,54	93,5	48,5	90,6	5,1	62
	47,7	8,1	67,5	3,2	2,59	97,9	46,5	92,4	4,6	63
Mg-бисульфитный	59,3	51,1	66,0	12,4	11,28	87,6	51,9	92,6	6,5	73
	57,6	40,2	66,1	10,91	10,25	90,6	52,2	93,1	6,5	70
	55,0	26,6	69,3	7,55	6,63	92,9	51,1	93,2	6,4	60
	51,5	17,0	72,2	5,63	4,92	95,6	49,1	93,5	6,2	56
Сульфатный	53,1	55,0	17,8	20,53	19,90	92,0	48,9	89,5	9,9	49
	52,5	40,1	21,6	15,33	14,76	92,8	48,7	88,5	10,0	48
	48,9	29,7	25,7	12,83	11,91	94,8	46,4	89,9	9,3	45
	46,4	19,0	32,2	8,77	7,88	96,9	45,0	89,7	8,2	38

Более подробные данные о потере лигнина и полисахаридов на разных ступенях отбелки сульфатной целлюлозы приведены в работе, где изучалось влияние расхода активного хлора при хлорировании и гипохлоритной отбелке на указанные показатели [357]. Для опытов была взята небеленая сульфатная сосновая целлюлоза с выходом 48% от массы абс. сух. древесины с содержанием лигнина 5,8%. Отбелка велась по схеме Х–Щ–Г–Г–П, где П – ступень доделки перекисью водорода. Расход активного хлора на стадии хлорирования колебался от 3,0 до 8,0% от массы целлюлозы. В соответствии с этим после щелочения менялось содержание остаточного лигнина от 3,7 до 0,7% и потери массы от 3,0 до 9,5%. Интересным представляется то, что около половины перешедших в раствор соединений относились к углеводам, хотя рН при щелочении составлял 9–10 [357]. При расходе активного хлора 3–5% от массы целлюлозы потери ее составляли 3,0–3,8%. Меньший расход на ступени хлорирования компенсировался большим на стадии гипохлоритной отбелки. Результаты анализов показали, что попытки резко снизить введение элементарного хлора при хлорировании с заменой его повышенным расходом активного хлора при гипохлоритной отбелке даже в две ступени привели к снижению белизны, которая составила 76 и 82%, хотя общий расход активного хлора был такой же, где белизна целлюлоз достигала 85%. Эти результаты только подтвердили давно известную истину о невозможности отбелить сульфатную целлюлозу гипохлоритами. Выход белых целлюлоз колеблется в пределах 43,0–44,1% при белизне 85%.

5.4.2. Хлорорганические вещества при отбелке небеленых сульфатных целлюлоз элементарным хлором и хлорсодержащими соединениями

Приведенные некоторые фактические данные только подтверждают положение о том, что небеленая сульфатная целлюлоза требует при отбелке повышенного расхода активного хлора, но выход и белизна уступают соответствующим беленым целлюлозам сульфитного способа. С вытеснением сульфитного способа сульфатным в течение многих лет на ее отбелку тратилось большое количество элементарного хлора и др. хлорсодержащих реагентов.

Особенно широкое распространение производство беленой сульфатной целлюлозы получило в европейских странах, в первую очередь Финляндии и Швеции. Такая технология отбелки не вызывала ни беспокойства, ни опасений. Еще раз необходимо отметить, что рассмотрение реакций при хлорировании и гипохлоритной отбелке сводилось к уже упоминавшимся выше схемам. Даже в работах, специально посвященных этим

вопросам [358, 359], реально никаких промежуточных или окончательных продуктов деструкции лигнина не было выделено и идентифицировано. Однако такой ход событий был буквально взорван, когда было доказано, что в процессе хлорирования и использования других хлорсодержащих реагентов образуются, пусть и в небольших количествах, производные диоксинов – весьма опасных для человека токсикантов широкого спектра действия. Так было выявлено по меньшей мере канцерогенное, иммунологическое и негативно репродуктивное действие производных диоксина на живые организмы [360]. Собственно диоксин – широко известный яд – 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-п-диоксин (2,3,7,8-ТХДД). Он считается самым токсичным соединением из всех, созданных в результате научной деятельности [361]. К диоксинам относят полихлорированные dibензофураны (РСДФ) и полихлорированные dibензо-пара-диоксины (РСДД) [360]. К ним примыкают также сотни хлорорганических, броморганических и смешанных хлорброморганических циклических эфиров [361, 362]. Еще и еще раз следует подчеркнуть, что эти производные ведут к возникновению рака (канцерогенез), нарушению эмбрионального развития (тератогенез), нарушению процесса воспроизводства как следствие «... разрыва эндокринных цепочек сложных биохимических процессов, управляющих размножением...» [363]. Опасность этих соединений состоит еще и в том, что они чрезвычайно стабильны в различных средах, в том числе в окислительной. Их разрушение происходит лишь при температуре 1200–1400 °С, тогда как при 750–900 °С в присутствии галогенпроизводных происходит как раз их образование [362]. Особенностью этих соединений является способность аккумулироваться в жировых и подкожных образованиях человека [362].

Целлюлозно-бумажная промышленность рассматривалась как потенциальный и реальный источник загрязнения природной среды диоксинами еще с 1974 г. [362, с. 67]. При производстве 50 млн т беленой целлюлозы в окружающую среду поступает 250 тыс. т хлорорганических веществ. Эти соединения содержатся в самой целлюлозе, соответственно они присутствуют в бумагах различного назначения, в сточных водах и различных отходах производства. Например, в отходах было обнаружено до 22 различных изомеров и гомологов диоксинов, в том числе 12 из них относятся к наиболее токсичным [362]. Аналогичные соединения обнаружены в фильтрованной бумаге, в том числе бумажных пакетиках чая и кофе, в бумажных салфетках, детских пеленках и т. п. Повышенное количество производных диоксина найдено в бумаге из вторсырья [362]. Согласно проведенным исследованиям общее количество органических хлорсодержащих веществ зависит от схемы отбелки. Самое высокое содержание хлорорганических веществ содержится в стоках наиболее распространенной схемы отбелки, включающей хлорирование,

щелочение и две ступени добели двурокисю хлора с промежуточным щелочением. При введении ступени кислородной делигнификации (О), о чем будет более подробно изложено ниже, и замене 15% хлора на двуокись хлора происходит снижение их количества, что более четко выражено для хвойной целлюлозы. Отбелка по схеме: О и с заменой уже 30% элементарного хлора на двуокись, введение кислородно-щелочной обработки (КЩО), а на заключительной стадии вновь кислородной обработки (О) – позволяет существенно снизить в стоках общее количество хлорорганических веществ (табл. 5.29). Наряду с содержанием в сточных водах они присутствуют в готовой продукции – целлюлозе и изделий из нее, например, в специальном картоне Тетра-пак для упаковки молочных продуктов, соков и т. п.

Таблица 5.29. Общее количество хлорорганических веществ в стоках отбелики сульфатных целлюлоз в зависимости от схемы и древесной породы, кг/т целлюлозы [360]

Схема отбелики	Лиственная целлюлоза	Хвойная целлюлоза
ХЩДЩД	3–4	6–8
О(Х85+Д15)ЩДЩД	2–4	3–4
О(Д>30/Х70)(ЩО)ДЩО	1–1,5	1,5–2,0

Содержание в беленых сульфатных целлюлозах из лиственных и хвойных пород веществ, экстрагируемых петролевым эфиром и, что особенно важно, хлорорганических веществ, зависит от схемы отбелики (табл. 5.30) [360]. Наибольшее количество как общих, так и хлорорганических веществ, экстрагируемых диэтиловым эфиром, содержится в беленых целлюлозах, полученных при традиционном хлорировании. Причем в березовых целлюлозах содержится значительно больше обоих видов экстрагируемых веществ нежели в целлюлозах из хвойных пород. Это объясняется тем, что приведенные данные характеризуют не содержание производных диоксина, а весь комплекс экстрактивных веществ, в том числе хлорированных жирных кислот, которых существенно больше именно в целлюлозе из березовой древесины.

Таблица 5.30. Содержание в беленых сульфатных целлюлозах из березы и хвойных пород веществ, в том числе хлорорганических, экстрагируемых петролевым эфиром, в зависимости от схемы отбелики, мг/кг целлюлозы [360]

Схема отбелики	Целлюлоза из березы		Целлюлоза из хвойных	
	общее кол-во экстр. вещ-в	хлорорганические	общее кол-во экстр. вещ-в	хлорорганические
Х–Щ–Г–Д–Щ–Д	5000	1250	1000	100
О–(Х85+Д15)–Щ–Д–Щ–Д	4000	600	–	–
О–(Д>30/Х<70)–Щ–Д–Щ–Д	2000	100	<1000	<50

При изучении веществ, содержащихся в стоках после хлорирования сульфатной хвойной целлюлозы, методом ГЖХ и масс-спектрометрии было установлено присутствие 20 хлорорганических соединений. Некоторые из идентифицированных веществ способны накапливаться в живых организмах и приводить к мутагенным проявлениям [361]. Нужно отметить, что состав хлорорганических веществ, образующихся при хлорировании и щелочении небеленых сульфатных целлюлоз, очень сложен и многообразен. При указанных стадиях отбелки целлюлоз из хвойных пород в сточных водах было установлено присутствие около 300 различных соединений, часть которых, несомненно, является токсическими и способна аккумулироваться в организме рыб и млекопитающих [365]. Для снижения содержания производных диоксина на стадиях хлорирования и щелочения хвойной сульфатной целлюлозы с содержанием остаточного лигнина 26–30 ед. Карра его подавали тремя порциями, а часть хлора (10%) была заменена на ClO_2 . Такой способ хлорирования позволил сократить количество диоксинов на 50–70%. При поддержании pH в башне хлорирования в пределах 5,5–6,5 с помощью подачи раствора едкого натра в производственных условиях удалось сократить содержание производных диоксина с 215–290 мг/м^3 до 0,6 мг/м^3 [366]. В промышленных опытах на стадии хлорирования меняли соотношение между элементарным хлором и двуокисью хлора и определяли количество образовавшихся диоксинов. На основании результатов анализа было показано, что чем больше элементарного хлора заменено на двуокись хлора, тем меньше образуется производных диоксина [367].

Определенный интерес представляет оценка состояния отбелки и загрязнения ее стоками поверхностных вод, а также перспективы в этом секторе ЦБП Финляндии, как одного из ведущих производителей белой целлюлозы [368]. Автор отмечает экологические факторы как ключевые в развитии технологии отбелки, так как правительством поставлена задача снизить общее количество хлорорганических соединений, поступающих в окружающую среду, до 1,4 кг/т белой целлюлозы (общее количество абсорбируемых хлорорганических соединений – АОХ). Отмечая факт содержания в беленых целлюлозах производных диоксина, автор уделял особое внимание сточным водам отбелки. Обращаясь к источнику образования этих токсикантов, он подчеркивает, «...что только хлор в виде газа образует диоксины, таким образом, увеличение количества ClO_2 в стадии хлорирования – это обычный путь снижения хлоргаза...» [368]. Финские специалисты произвели оценку состояния выбросов АОХ предприятиями страны при отбелке небеленой сульфатной лиственной и хвойной целлюлозы в период по январь 1989 г. Отсюда следует, что количество образующихся АОХ в первую очередь определяется не столько

содержанием остаточного лигнина в целлюлозе, сколько расходом элементарного хлора на стадии хлорирования (табл. 5.31). Однако даже при замене 60% элементарного хлора на ClO_2 и при снижении содержания остаточного лигнина в хвойной и лиственной небеленой целлюлозе до 21 и 15 ед. Карра соответственно значения АОХ в сточных водах достигают требуемых величин только после биологической очистки (термин «в водоеме» табл. 5.31 означает содержание АОХ после очистки стоков отбели активным илом) [368].

Таблица 5.31. Среднее содержание АОХ в сточных водах и водоемах в зависимости от вида целлюлозы и соотношения элементарного хлора и его двуокиси на стадии хлорирования по состоянию на январь 1989 [368]

Показатели	Исходная целлюлоза								
	Стандартное хлорирование			После предварит. окислительной делигнификации			При повышенной замене Cl_2 на ClO_2		
	сосна	береза	среднее	сосна	береза	среднее	сосна	береза	среднее
Число Карра	31	19	—	18	14	—	21	15	—
Содержание ClO_2 при хлорировании, %	16	48	31	16	48	31	60	60	60
Расход, кг/т									
Cl_2	52	23	39	30	14	22	17	12	15
ClO_2	40	52	46	34	43	39	55	48	52
АОХ, кг/т									
после отбели	6,0		4,8	—	—	3,0	—	—	2,5
в водоеме	—	3,4	3,0	—	—	1,5	—	—	1,3
снижение, %	—		38,0	—	—	50	—	—	50

Автор считает, что имеется три направления снижения АОХ в стоках отбели: получать небеленую целлюлозу с пониженным содержанием остаточного лигнина; использовать меньше хлорсодержащих химикатов при отбелке; интенсифицировать очистку сточных вод.

Первый путь означает повышенный расход химикатов при сульфатной варке и/или увеличение общего времени варки, что в конечном итоге ведет к снижению выхода целлюлозы и производительности установленного оборудования.

Определенные надежды связываются с кислородной делигнификацией небеленой целлюлозы, что будет рассмотрено далее.

Интенсификация очистки сточных вод приведет к увеличенному образованию активного ила или специальных сорбентов, обогащенных чрезвычайно токсичными соединениями. Вопросы утилизации обычного активного ила не решены до сих пор, тем более нет способов для ила с повышенным содержанием производных диоксиана. На содержание указанных соединений влияют многие факторы. Например, отмечается, что недостаточно полная промывка небеленой целлюлозы от черного щелока

ведет к повышенному содержанию хлорорганических соединений в целлюлозе и сточных водах [369], или использование некоторых пеногасителей даже в небольших дозах вызывает значительное увеличение образования АОХ [370]. Основное внимание уделялось и уделяется сточным водам, но как уже ранее отмечалось, производные диоксина, как часть хлорорганических веществ, содержатся в самой целлюлозе и естественно изделиях из нее. Хорошо известно, что АОХ аккумулируются в жировых и подкожных образованиях, а также в различных органах, в том числе человека. С изделиями из блененой целлюлозы человек многократно контактирует при своей разнообразной деятельности. Поэтому знание количественного и качественного состава АОХ, содержащихся в бумаге из блененой и полублененой целлюлозы, представляет определенный интерес. Изучение блененых целлюлоз показало, что в них в зависимости от породы исходной древесины содержится разное количество хлорорганических веществ. Так, в целлюлозах из лиственных пород количество этих веществ колеблется от 200 до 2300 мкг/г абс. сух. массы, тогда как в аналогичных хвойных – около 460 мкг/г (табл. 5.30). Некоторая часть АОХ растворима в воде (4–6%), но значительно большая растворяется в различных органических экстрагентах. Причем в блененых целлюлозах из лиственных пород в эти растворители переходит до 70% от их общего содержания, из хвойных – до 50%. Общее количество АОХ колеблется от 0,3 до 2,3 кг/т блененой целлюлозы. Нужно отметить, что указанные данные были получены при анализе блененых целлюлоз из различных лиственных (тополь, береза, осина, бук, клен и др.) и хвойных (ель, сосна, пихта, кедр и др.) пород [371]. Подобные исследования были проведены с образцами целлюлозы различных предприятий РФ – Байкальского, Усть-Илимского, Братского и Херсонского ЦБК [372]. Результаты анализов показали, что содержание ТХДФ + ТХДД колеблется в широких пределах – от 20 до 300 пг/г (пикограмм – пг), что связывалось с особенностями технологии отбелки на разных предприятиях. Определение состава хлорорганических соединений сточных вод предприятий показало, что среди них присутствуют ТХДФ + ТХДД в количествах 20–100 пг/л [372] (ТХДД – тетрахлордibenзодиоксины, ТХДФ – тетрахлордibenзофураны).

К настоящему времени имеются неопровержимые доказательства того, что в процессе традиционной отбелки с применением на первых ступенях элементарного хлора или даже смеси его с двуокисью хлора в сточных водах этой операции и от ступени горячего щелочения обнаружено значительное количество хлорорганических соединений, среди которых присутствуют производные диоксина. Во многих странах – производителях блененой целлюлозы эта серьезная экологическая угроза

живым организмам была правильно понята и были предприняты соответствующие законодательные меры. В Швеции, например, общее количество хлорорганических (веществ ТОСІ) при отбелке было снижено в период с 1970 по 1986 гг. с 8 кг/т до примерно 4 кг/т целлюлозы. Однако было запланировано снизить сброс ТОСІ до 1,5 кг/т беленой целлюлозы. В связи с этим почти все отбельные установки ввели стадию предварительной кислородной обработки, что позволило в большинстве случаев довести сброс ТОСІ до намеченных пределов [367]. Аналогичные меры были приняты и в Финляндии [368]. В Канаде в провинции Онтарио по требованию надзорных органов количество ТОСІ в сточных водах должно было быть доведено до 2,5 кг/т беленой целлюлозы к 1991 г. и до 1,5 кг/т к 1993 г. [373].

Одним из стимулов, заставляющим совершенствовать технологию отбелки, являются дополнительные налоги на предприятия с повышенным содержанием ТОСІ в стоках. Так, в Швеции за превышение ТОСІ добавлял налог в сумме 20 долларов к каждой тонне целлюлозы [374]. Поэтому неудивительно, что в этой стране предполагалось довести ТОСІ до 0,5 кг/т беленой целлюлозы к 2004 г. [375].

Нужно отметить, что в состав хлорорганических соединений наряду с производными лигнина входят продукты взаимодействия между хлором и смоляными и жирными кислотами, большинство из которых являются токсикантами для флоры и фауны водоемов. Особо, на наш взгляд, следует подчеркнуть, что в процессе сульфатной варки образуются тиюфены (см. табл. 5.21), механизм возникновения которых не вполне ясен [246]. В процессе отбелки при действии элементарного хлора возникают хлорпроизводные тиюфенов, которые проявляют высокую способность к биоаккумуляции и обладают сильной мутагенной активностью [376]. Хлорированные тиюфены присутствуют также в щелочных экстрактах после ступени хлорирования. Они обнаружены как при отбелке целлюлоз из хвойных, так и лиственных (эвкалипт) пород. Отличие между ними состоит в том, что в стоках первых присутствуют исключительно 2,4,5-трихлор-3-ацетилтиюфен, тогда как в сточных водах лиственных присутствуют различные хлорпроизводные тиюфенов, среди которых преобладают 2,5-дихлор-3-ацетилтиюфен [376].

Сравнивая процессы хлорирования и щелочения небеленых сульфатных и сульфитных целлюлоз и условно принимая образование хлорпроизводных одного и того же типа, нужно отметить, что у последних количество этих веществ существенно меньше и среди них отсутствуют токсиканты хлортиюфенов. Такие соотношения будут иметь место при равном выходе или равном содержании остаточного лигнина.

5.4.3. Отбелка небеленых целлюлоз с пониженным расходом хлорсодержащих реагентов (ECF) и ее бесхлорные варианты (TCF)

Указанные особенности традиционной отбелки сульфатных целлюлоз – сильное негативное влияние на живые организмы, в первую очередь на человека – побудили к разработке иных технологий, которые бы исключали вообще применение хлорсодержащих реагентов или, по крайней мере, сводили их к минимальному использованию. Одним из таких приемов стала кислородная и/или кислородно-щелочная обработка целлюлоз. В основу всех кислородоиспользующих обработок легли исследования, проведенные в 50-е гг. прошлого века в ЛoЛ ЛТА им. С. М. Кирова [377, 378]. В частности, было показано, что выделенные из натронных и сульфатных щелоков лигнины могут быть окислены кислородом в щелочной среде. Основными факторами, влияющими на степень окисления и его скорость, являются температура и расход щелочи. Сильно деструктированные фрагменты лигнинов становятся растворимыми в воде, при окислении происходит отщепление метоксильных групп и образование низкомолекулярных карбоновых кислот. Эти и др. данные послужили исходным материалом для обоснования кислородной делигнификации небеленых целлюлоз [377]. Проведенные исследования показали, что при воздействии кислорода в щелочной среде при повышенной температуре происходит делигнификация и растворение части низкомолекулярных углеводов, так называемое облагораживание. Эта стадия, как показали анализы, может заменить ступень хлорирования, так как после кислородно-щелочной обработки (КЩО) целлюлоза добеливалась гипохлоритами и/или двуокисью хлора до высокой белизны [378]. В ходе опытов было установлено, что температуру следует поддерживать в пределах 95 °С, а концентрацию щелочи 0,75–1,0%, так как при их повышении происходит существенное снижение выхода. На скорость процессов влияют условия подачи кислорода – если он поступает под давлением, то интенсифицируются все реакции. При КЩО целлюлоза имеет меньшее значение СП и повышенное количество карбонильных групп по сравнению с хлорированием и щелочением. КЩО подвергали как сульфитные [379], так и сульфатные целлюлозы [380]. В опытах с небелеными сульфитными целлюлозами из осины разной степени делигнификации изучалось влияние различных параметров обработки (температура, давление кислорода, расход щелочи и др.) на процесс деструкции волокна. При этом выяснилось, что чем меньше содержится остаточного лигнина, тем мягче условия КЩО, т. е. более низкая концентрация щелочи. Интересным представляется то, что одна ступень КЩО повышает значительно белизну осиновой целлюлозы – до 85%. Такие значения не достигались при КЩО небеленых сульфитных целлюлоз из ели и березы [379]. Авторы счи-

тали, что после КЩО осиновая целлюлоза может использоваться без добели и это является преимуществом этой стадии обработки [379]. При КЩО небеленых сульфатных целлюлоз Сегежского ЦБК и завода «Питкяранта» были определены параметры этой обработки. Они существенно отличались от условий КЩО сульфитных целлюлоз. При КЩО сульфатных целлюлоз Сегежского ЦБК резко возросла продолжительность процесса и расход щелочи, а белизна повысилась только до 48–52%. При КЩО целлюлозы завода «Питкяранта» был получен больший выход волокна и несколько лучшая белизна [380]. Предложенная КЩО небеленых целлюлоз привлекла к себе внимание и была модифицирована в ряде технических решений. Например, в японском патенте предложено целлюлозу смачивать раствором гидроксида натрия, а затем подвергать воздействию струи нагретого O_2 или сжатого нагретого воздуха. Автор считает, что такая обработка приводит к окислению и удалению нецеллюлозных примесей [381]. Здесь наряду с чистым кислородом использован кислород воздуха. В одном из патентов предложено делигнифицировать небеленую целлюлозу в 2 стадии: вначале кислородом в щелочной среде, а затем элементарным хлором. В другом варианте на первом этапе обрабатывают целлюлозу хлором, а потом кислородом в щелочной среде. Особенностью КЩО явилось введение катализаторов делигнификации, например углекислого магния [382].

Применение КЩО при отбелке сульфитной целлюлозы из хвойных пород снижает содержание в ней смолистых веществ. Вместе с тем обработка должна вестись так, чтобы расход кислорода не превышал 2% от массы целлюлозы. Опыты показали, что для сохранения прочностных свойств после КЩО должна следовать ступень хлорирования и только затем обработка раствором гипохлорита, так как применение исключительно последнего негативно сказывается на показателях целлюлозы. Получаемые от кислородной стадии сточные воды, содержащие продукты окисления, можно использовать в сульфатном производстве для промывки целлюлозы с последующей их утилизацией подобно черному щелоку. Наряду с сульфитными целлюлозами КЩО подвергались и сульфатные, в том числе в производственных условиях. Авторы отмечают, что сульфатную целлюлозу можно отбелить до 65–70% белого в две ступени – КЩО–Г или, что лучше, КЩО–Д. Такая полубеленая целлюлоза может использоваться в композиции газетной бумаги. Для отбели целлюлозы до белизны 85–86% и более требуется многоступенчатая схема, где первой ступенью служит кислородная обработка, но обязательны ступени добели ClO_2 и щелочения (5-ти или 6-ти ступенчатая схема). Применение O_2 позволяет снизить объем сточных вод и их токсичность, так что ступень КЩО считается приемлемой с технической и экономической точек зрения. В то же время отмечается необходимость применения инги-

биторов окисления полисахаридов, так как без них снижаются механические показатели и стабильность белизны за счет повышенного содержания карбонильных групп [383]. Эксперименты показали, что небеленые сульфитные еловые целлюлозы с числом Карра 20,8 и 38,0 могут быть отбелены при КЩО до белизны 70% при контролируемом расходе щелочи. Авторы считают, что процесс делигнификации при КЩО проходит в две ступени, вначале очень быстро, а затем во вторичной стенке трахеид медленно. Использование солей магния позволяет затормозить процессы деградации целлюлозы и повысить белизну целлюлоз при КЩО с 58,3 до 68–75%. В этих опытах условия кислородной отбелки: давление O_2 – 8 атм., концентр. массы 10%, расход $MgSO_4$ от массы целлюлозы 1%, температура – 90–120° С [384]. Для получения белизны 80% использовалась перекись водорода, т. е. во 2 ступени отбелки достигалась белизна, которая получалась только при трехступенчатой стандартной отбелке с применением Cl_2 . Рассматривая особенности отбелки небеленых сульфитных целлюлоз обычного и повышенного выхода с применением стадии кислородной обработки, авторы отмечают возможность удаления 80% лигнина из целлюлоз, чего не достигалось при хлорировании и щелочении [385]. Сточные воды КЩО не содержат хлорорганических веществ и, следовательно, их токсичность намного меньше. Эти сточные воды можно многократно использовать, что сокращает потребность в свежей воде. Расход щелочи на стадии КЩО меньше по сравнению с обычным щелочением после хлорирования. Стоимость потребляемого кислорода ниже по сравнению с хлором. В плане отбелки применение КЩО приемлемо с экономической и экологической точек зрения. Причем авторы считали, что КЩО более приемлема для сульфитных нежели сульфатных целлюлоз [384, 385].

Учитывая, что обычно КЩО является первой стадией обработки небеленой целлюлозы и стоки от нее существенно менее токсичны и окрашены, для определения возможности их использования в биотехнологических процессах был проанализирован состав этих щелоков. В качестве растворов сравнения использовали щелока от горячего облагораживания сульфитной целлюлозы, и стоки от ступеней щелочения сульфатной и сульфитной целлюлоз. Из априорной информации известно, что в таких процессах возникают различные карбоновые кислоты. Поэтому их состав в виде триметилсилиловых эфиров изучался методами ГЖХ и масс-спектрометрии [386]. Из полученных данных следует (табл. 5.32), что состав кислот в определенной степени соответствует кислотам, образующимся при натронной и сульфатной варке. Очевидно, эта общность обусловлена щелочной средой. Среди полиоксикислот преобладает D-глюкоизосахариновая кислота, а низкомолекулярных – муравьиная. В заметных количествах присутствуют гликолевая и молочная, но основным компонентом

является 3,4-диоксималяновая. Наличие щавелевой кислоты обычно связывают с окислением лигнина. Качественный состав кислот, образующихся на стадии горячего облагораживания, идентичен с КЩО, но количественный несколько иной. Основным представителем кислот выступает муравьиная, второе место занимает D-глюкоизосахаринавая. В составе кислот щелочной обработки при добелке сульфатной и сульфитной целлюлоз в основном присутствует щавелевая кислота, и в целом он существенно отличается от компонентов щелоков КЩО и горячего облагораживания. Общие химические потери на стадии горячего облагораживания зависят от температуры обработки и составляют 15,9–17,29% от исходной целлюлозы [386].

Таблица 5.32. Состав щелоков при различных видах щелочной обработки сульфитных и сульфатных целлюлоз [386]

Компонент	Содержание, % к сухим веществам щелока			
	КЩО	горячее облагораживание	отбелка сульфатных целлюлоз для бумаг	отбелка сульфитных целлюлоз
Муравьиная к-та	0,27	0,33	0,023	0,020
Уксусная к-та	0,06	0,06	0,037	0,043
Гликолевая к-та	0,17	0,08	следы	следы
Молочная к-та	0,10	0,16	0,11	0,06
Щавелевая к-та	0,19	0,13	0,23	0,17
3,4-диоксималяновая к-та	0,29	0,09	—	0,09
2,5-диоксисаляновая к-та	0,05	0,12	—	—
3-дезоксипентоновая к-та	0,16	0,08	—	—
D-глюкоизосахаринавая к-та	0,19	0,19	—	—
Вещества, экстрагируемые диэтиловым эфиром	0,05	0,10	следы	следы
Кислотонерастворимые в-ва	0,02	0,17	0,07	0,02
CO ₂	0,17	0,03	0,03	0,02
Итого	1,72	1,49	0,49	0,42
Органические в-ва (по сухому остатку)	1,65	1,67	0,48	0,46

Следует еще раз отметить, что в щелоках, получаемых при добелке сульфатной и сульфитной целлюлоз, преобладает щавелевая кислота, которую рассматривают как продукт окисления фрагментов лигнина. По-видимому, можно признать, судя по ее содержанию, что добелка сульфатной целлюлозы связана с окислением большего количества остаточного лигнина. Исходя из продуктов окисления, можно полагать, что, несмотря на различия в способах варки, остающийся в небеленых целлюлозах лигнин в значительной мере сохраняет общие исходные особенности строения. Стадия КЩО может проводиться как при средней, так и высокой концентрации массы. Так, в лаборатории и полупроизводственной установке проводили обработку целлюлозы при высокой концентрации массы (25–35%) газообразным кислородом. Авторы пришли к заключению, что доступность

лигнина и проникновение кислорода достаточны для проведения процесса делигнификации в этих условиях. Однако необходимо тщательно контролировать давление кислорода и температуру для предотвращения опасности воспламенения массы. На основании полученных данных была создана установка непрерывной обработки производительностью 150 метрических тонн в день. При ее эксплуатации было показано, что содержание лигнина можно снизить на стадии КЩО на 50% (число Карра уменьшилось с 32–35 единиц до 16–17). Причем 80–90% растворенных на этой стадии веществ может быть использовано путем утилизации совместно с черным щелоком. Этим самым снижается нагрузка на очистные сооружения. Одновременно экономится гидроксид натрия [387].

Подобные установки по КЩО сульфатной небеленой целлюлозы из хвойных пород имеются на крупных предприятиях. Так, предприятие по выработке 1000 т/сутки такой целлюлозы на двух потоках, один из которых состоит из варочных котлов периодического, а другой непрерывного действия провело реконструкцию, перейдя от схемы отбелки С–Е–Н–Д–Е–Д на новую типа О–С/Д–Е–Н–Д. Причем первая стадия обработки КЩО проходит при 30% концентрации массы, в качестве ингибитора окисления полисахаридов использовали сульфат магния. В этой схеме не отказались от применения элементарного хлора, но часть его была заменена на двуокись хлора (ступень С/Д). Последующее щелочение (Е) согласно классическим представлениям извлекает значительную часть деградированного лигнина, окончательное окисление которого проходит на ступени гипохлоритной (Н) добели и обработки двуокисью хлора (Д). Согласно полученным данным КЩО уменьшает содержание лигнина в целлюлозе на 40–50%, а общее потребление активного хлора на 33%. У сточных вод от КЩО БПК₅ снижается на 36% по сравнению со стоками от ступени, удаляющей эквивалентное количество лигнина другим способом. После введения ступени КЩО стоимость химикатов по сравнению с прежней схемой отбелки сократилась на 29% [388]. Ступень КЩО используется и при низкой концентрации массы [389]. Особенность этой стадии состояла в том, что вначале целлюлоза подкислялась кислотой, а затем вводился оксид магния, в результате чего образовывалась соль магния, препятствующая окислительной деградации полисахаридов. Затем подавался гидроксид натрия (3–5,5% от массы целлюлозы). При КЩО расход кислорода составлял 2–4% от целлюлозы, давление кислорода и температура контролировались в заданных параметрах. Такая полубеленая целлюлоза использовалась для получения газетной бумаги. Все сточные воды от ступени КЩО рециркулировали и были включены в систему регенерации. Все это снизило ХПК и БПК общих стоков отбелки, а отбеленная целлюлоза направлялась на выработку тонких видов бумаги [389].

Однако в большинстве случаев ступень КЩО проводится при средней концентрации массы (10–12%). Прогнозировался резкий рост установок по кислородной отбелке – общее количество целлюлозы со ступенью КЩО достигнет 13 млн т/г к 1990 г. Авторы считают, что целлюлозы, отбеленные по модифицированной технологии и традиционной, имеют примерно равные показатели прочностных свойств. К преимуществам отбелки со ступенью КЩО относится, что уже отмечалось не раз, меньшее использование хлорсодержащих реагентов, особенно элементарного хлора, и соответственно меньшее количество хлорорганических веществ в сточных водах (на $\approx 40\%$) и БПК₇ на 25%. Авторы отмечают, что КЩО или не увеличивает расход древесины на 1 т целлюлозы, или он возрастает в незначительной степени [390].

Однако не следует считать, что КЩО служит панацеей для всех видов целлюлоз и при всех схемах отбелки.

КЩО приводит к снижению СП целлюлоз, образованию значительного количества карбонильных групп, т. е. деградации полисахаридов, что ведет к снижению физико-механических показателей целлюлозных материалов и изделий из них. Поэтому ограничению деструктивных процессов придается большое значение. Так, изучалось влияние различных ингибиторов на процесс окисления небеленой сульфатной целлюлозы. Условия КЩО были следующие: концентрация массы 25%, расход гидроксида натрия 4,8% от волокна, начальное давление кислорода 6 кг/см², общее время обработки 4 часа, максимальная температура 120 °С. При обработке вводились различные добавки. Наиболее эффективными из солей оказались соли магния: в присутствии их выход целлюлозы составлял 92,4–93,1% при содержании остаточного лигнина 0,48–0,51%, в то время как при других добавках выход целлюлозы колебался в пределах 88,6–91,2%. Из органических соединений наилучший эффект был достигнут при введении триэтаноламина, когда выход целлюлозы достигал 92,5% при остаточном лигнине 0,50%. Дальнейшие опыты показали, что совместное присутствие солей магния и триэтаноламина наиболее эффективно тормозит процессы деструкции (выход целлюлозы составлял 93,2% при содержании лигнина 0,49%). Высокое положительное влияние оказывает совместное присутствие сульфата магния и метасиликата натрия, но он проявляется только тогда, когда последний добавляется после введения первой соли. На процесс деструкции каталитическое влияние оказывают ионы тяжелых металлов. При введении солей магния в щелочной среде образуется гидроксид магния в мелкодисперсном состоянии, который сорбирует указанные ионы и/или их гидроксиды, и таким образом сдерживаются процессы деструкции целлюлозы [391]. Недаром во всех приведенных выше источниках при КЩО присутствуют соли магния.

О необходимости строго контролировать процесс КЩО и не переоценивать его значение свидетельствуют факты нестабильной белизны – снижения ее в готовой продукции при хранении. Так, например, на предприятии после реконструкции и его расширении была введена в действие схема отбелки небеленой сульфатной целлюлозы их лиственных пород, включавшая на первом этапе делигнификацию смесью хлора и двуокиси хлора, а на втором – ступень КЩО. На третьей стадии добелка целлюлозы производилась двуокисью хлора. При такой укороченной схеме достигалась белизна 88%. Однако было установлено, что у выработанной из такой целлюлозы бумаги при хранении белизна снижается на 4–5%, что резко сказывается на ее качестве. Поэтому на предприятии были вынуждены использовать перекись водорода, которая вводилась в целлюлозную массу при подаче ее в башню хранения. Таким образом, по существу добавлялась еще одна ступень добелки. При этом белизна снижалась в значительно меньшей степени [392].

Следует еще раз отметить, что КЩО не является селективной делигнифицирующей стадией – одновременно с окислением лигнина происходят деструктивные процессы с полисахаридами. Очевидно, ее нужно рассматривать как одну из эффективных ступеней в комплексной схеме получения целлюлоз с высокими значениями белизны и положительным влиянием на ХПК и БПК сточных вод, вплоть до их включения в процесс регенерации черных щелоков.

Когда стало совершенно очевидно, что отбелка целлюлозы – это не столько проблема ЦБП, сколько проблема сохранения природной среды и самого человека, как ее «архитектора и строителя», во весь рост встали вопросы предотвращения образования опасных, токсических соединений в процессе отбелки при получении волокнистых масс с высокой и устойчивой белизной при сохранении их прочностных свойств. Одна из возможностей снижения поступления опасных токсикантов в поверхностные водоемы рассматривалась – это КЩО. Издавна привлекал к себе внимание другой реагент – перекись водорода. Этот химикат использовался для повышения белизны волокнистых материалов с высоким содержанием лигнина. Особенность перекиси водорода состоит в том, что она не столько разрушает красящие вещества, сколько переводит их хромофорные группировки в другие формы, которые намного меньше поглощают в видимой области спектра. На это особо обращалось внимание при сравнении перекиси водорода с двуокисью хлора, которая окисляет, т. е. деструктирует молекулы лигнина [393]. Использование перекиси при $\text{pH} = 9\text{--}11$ считалось эффективным только на заключительных стадиях добелки с заменой гипохлоритов и/или ClO_2 [393]. Такие данные были подтверждены результатами исследований других авторов [394, 395]. Например, в

шестиступенчатой схеме отбелки сульфатной целлюлозы по схеме Х–Щ–Г–Д–Щ–Д последнюю ступень Д заменяли на обработку перекисью водорода (П). Авторы отмечали, что по первой из указанных схем даже при повышенном расходе Cl_2 не обеспечивается устойчивая белизна целлюлоз в абс. сух. состоянии на уровне 90%, что стало достижимо при применении H_2O_2 в финальной ступени отбелки. В аналогичной схеме отбелки сульфатной целлюлозы две ступени доделки двуокисью хлора были заменены на перекисное воздействие, но с промежуточной обработкой кислой хлорной водой (КО). При такой схеме (Х–Щ–Г–П–КО–П) были получены целлюлозы с белизной до 90% без ухудшения механических показателей [395]. Однако нужно иметь в виду, что перекись водорода – реагент высокой стоимости. Правда, следует принимать во внимание, что производство ClO_2 весьма энергоемко, а сам ClO_2 относится к сильно токсичным веществам. Перекись водорода является неустойчивым соединением, поэтому в процессе доделки происходит частичное ее разложение, т. е. имеют место потери. Для поддержания ее стабильности подобно КЩО, в белящий раствор добавляют серноокислый магний и силикат натрия. Образующиеся твердые мелкодисперсные гидроксиды сорбируют на своей огромной поверхности ионы и гидроксиды тяжелых металлов, катализирующие реакции разложения H_2O_2 , вследствие чего действие перекиси водорода оказывается более продолжительным. В одной из работ изучалось влияние перекисной доделки в зависимости от применения белящего агента на предыдущей ступени и было показано, что при четырехступенчатой отбелке (Х–Е–Г–П) небеленой сульфатной целлюлозы из березы с числом Карра 16 и сосны с значением Карра 25 белизна достигает 81–84% и 81–83% соответственно. Для получения более высоких ее значений требуется введение ступени доделки диоксидом хлора. Причем повышенная белизна достигается при использовании перекиси на заключительной стадии отбелки [396]. Такое мнение разделяется не всеми и предлагается заканчивать доделку диоксидом хлора [397]. Стремясь сократить поступление в поверхностные водоемы органических веществ, было предложено усилить ступень КЩО добавлением перекиси водорода в количестве 0,5–1,0% от массы волокна за 3–5 мин. до окончания обработки кислородом. Такой прием позволял снизить число Карра исходной целлюлозы с 36 до 9 с повышением белизны от 30 до 60%. При традиционной КЩО число Карра уменьшилось до 11, а белизна возрастала до 43%, но вязкость резко снижалась – с СП 150 до СП 45 при КЩО и СП 35 при КЩО/П [397]. Рассматривая процесс отбелки целлюлозы перекисью водорода, авторы отмечают, что в щелочной среде образуются активные радикалы, которые играют ключевую роль в механизме процессов деструкции компонентов волокнистой массы. Образование этих радикалов воз-

растает с повышением pH, и в присутствии ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} ион Mn^{2+} уменьшает их количество. Для предотвращения или, по крайней мере, снижения влияния ионов тяжелых металлов на процессы деструкции полисахаридов и устойчивость растворов перекиси к ним добавляли соли магния и силикат натрия. Однако эти ионы можно «нейтрализовать» введением комплексонов, которые образуют с ними устойчивые комплексы. В качестве указанных соединений обычно используют комплексон – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) или дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$). При изучении влияния указанных «нейтрализаторов» было показано, что они благоприятно влияют на повышение белизны и стабилизируют величину СП целлюлозы. Так, после обычной перекисной отбелки небеленой сульфатной целлюлозы из хвойных пород с числом Карра 30,0 и СП 1600, значения их снизились до 22,6 и 1180 соответственно, а белизна стала 29%. Нужно отметить, что в растворе присутствовал MgSO_4 . После обработки целлюлозы комплексоном и перекисной отбелки число Карра снизилось до 20,2, СП до 1290, а белизна возросла до 41%. Пропитка целлюлозы смесью комплексона и дитионита натрия и перекисная отбелка привели к получению целлюлозы со следующими показателями: число Карра 16,0, СП 1400, белизна 47,0% [398]. В работе также отмечается целесообразность совместного воздействия КЩО и H_2O_2 , причем соотношения между ними можно менять, и в зависимости от преобладания того или иного реагента ступень обработки обозначается $\text{O}_2/\text{П}$ или $\text{П}/\text{O}_2$ [398]. Этим самым развивается техническое решение, предложенное еще в 1970-е гг. [398]. Вместе с тем следует отметить, что отбелка перекисью водорода усложняется за счет введения новых стабилизирующих реагентов, а область применения ее расширяется. Тем не менее, отсутствуют данные о возможности использования перекиси водорода в качестве единственного реагента при отбелке сульфатных целлюлоз.

Другим бесхлорным отбеливающим реагентом представляется озон (O_3). При действии на небеленую сульфатную целлюлозу из лиственных пород и расходе около 2% озона было установлено, что он окисляет как лигнин, так и целлюлозу. При сильном снижении вязкости целлюлозы была обнаружена при электронно-микроскопических наблюдениях значительная эрозия поверхности волокон. Озонированная целлюлоза быстро размалывалась и показала высокую силу связей в листе. Авторы считали, что потери прочности волокон не произошло, но озонирование они рассматривали в качестве первичной обработки массы при многоступенчатой отбелке взамен хлорирования и щелочения. Они подчеркивали, что действие озона не является селективным, а одновременно окисляются и лигнин, и целлюлоза [399]. При обсуждении данных о действии кислорода, озона и перекиси на сульфитные и сульфатные целлюлозы был сделан

вывод, что первые более легко отбеливаются этими реагентами нежели вторые. Для сравнения традиционной отбелики сульфатной целлюлозы по схеме X–Щ–Д–Щ–Д и отбелики с применением кислорода и озона были взяты три небеленых целлюлозы – одна из березы, две других из сосны и ели. В контроле по указанной схеме целлюлозы были отбелены до 80–85%. В опытах целлюлозы подвергали КЩО, затем озоном (O_3) в одну ступень или в три – O_3 –Е– O_3 . Стадия щелочной обработки проходила в мягких условиях или иногда заменялась на экстракцию горячей водой. В итоге было отмечено, что целлюлоза из березы, отбеленная кислородом и озоном, по своим прочностным свойствам не уступала целлюлозе контрольного опыта. Экспериментальные целлюлозы из хвойных пород имели слегка пониженные значения по сравнению с контрольными. Отбелка целлюлозы кислородом и озоном позволяет получить белизну 80%. При отбелке O_3 в одну ступень его расходуется больше нежели в три вследствие повышенного развития побочных реакций. В работе указывается на комплексную отбелку кислородом–озоном–перекисью. Основной вывод – кислородная отбелка в сочетании с озоном представляется авторам уникальной возможностью получения беленой целлюлозы без применения хлорсодержащих реагентов, т. е. вариант бесхлорной отбелики [400]. Перспективность использования кислорода и озона при отбелке сульфитных и сульфатных целлюлоз в системе бесхлорной отбелики рассматривалась в различных вариантах применительно к предприятию Lenzing AG's (Австрия). При изучении действия кислорода, а затем озона было показано, что после КЩО существенно снижается содержание остаточного лигнина, вязкость целлюлозы остается практически на том же уровне, а белизна слегка возрастает. При последующем озонировании существенно снижается величина Карра и вязкость, но возрастает белизна. Это означает, что наряду с делигнификацией происходит заметная деструкция самой целлюлозы. Для достижения повышенной белизны в работе использовалась перекись водорода. В связи с сильным каталитическим действием ионов тяжелых металлов на процессы деструкции рассматривались варианты их изоляции с введением комплексона, а перед озонированием мягкой кислотной обработки для их удаления [401]. Все это усложняет и удорожает получение целлюлоз с высокой белизной, когда необходимо использовать разнообразные дорогостоящие реагенты. Отмечая факт деструкции целлюлозы при ее озонировании, авторы подчеркивают роль ионов тяжелых металлов и необходимость нейтрализации их негативного каталитического влияния. По их данным значительное устранение этого влияния достигается, если озонирование вести при низкой концентрации, но высокой температуре (90 °С) в присутствии комплексона. В этих условиях окислению подвергается в основном лигнин. В качестве другого варианта

рассматривается совместное присутствие комплексона и щавелевой кислоты, когда положительный эффект достигается уже при высокой концентрации массы [402]. Озон считают серьезным конкурентом двуокиси хлора при отбелке по бесхлорной схеме. Вместе с тем отмечается, что при озонировании снижается вязкость целлюлозы с одновременным увеличением в ней содержания карбонильных групп. Авторы считают, что такая новая комбинация как озон и надуксусная кислота позволит получать целлюлозы с повышенной вязкостью и лучшими механическими свойствами [403].

Одним из делигнифицирующих агентов окислительного действия является надуксусная кислота (CH_3COOOH). В свое время (60-е гг. XX в.) рассматривались вопросы отбелки сульфатных и сульфитных целлюлоз надуксусной кислотой. В ходе опытов были определены условия получения беленой целлюлозы. Основным фактором при отбелке являлся расход реагента, который может составлять 8% от массы целлюлозы. При многоступенчатой отбелке элементарный хлор был более эффективен чем надуксусная кислота. Авторы пришли к выводу, что она не имеет каких-либо заметных преимуществ перед традиционно применяемыми (Cl_2 , ClO_2 , гипохлориты, перикись водорода) реагентами [404]. Вследствие высокой стоимости надуксусной кислоты были проведены опыты по получению ее в ходе отбелки целлюлозы перекисью водорода путем добавления в ванну уксусного ангидрида, т. е. считалось, что образовавшаяся надуксусная кислота окислит то, что не может деструктировать перекись. Действительно, такой ход операций привел к повышению белизны подобно действию ClO_2 , но при этом происходила деструкция целлюлозы. Кроме того, стоимость такой отбелки превышала затраты при использовании ClO_2 [405]. Однако нужно подчеркнуть, что в те времена еще не оценивались расходы по предотвращению загрязнения природной среды и отсутствовала проблема хлорорганических соединений, в особенности производных диоксина.

5.4.4. О некоторых тенденциях при производстве беленых древесных целлюлоз

При разработке технологий бесхлорной отбелки способность перуксусной кислоты окислять лигнин вновь привлекла к себе внимание. Нужно отметить, что имеется два направления в разработке технологий отбелки, нацеленных на сохранение природной среды. В одном из них исключается применение элементарного хлора, но допускается использование двуокиси хлора (elemental chlorine free – ECF). Как уже отмечалось, поступление со сточными водами хлорорганических соединений в ряде

стран ограничивалось пределом 1,5 кг/т беленой целлюлозы. Другое направление полностью исключает хлорсодержащие реагенты – Totally chlorine free (TCF). В этих системах в качестве одного из активных химических веществ выступает надуксусная кислота.

В конце XX в. озон применялся на 17 предприятиях в указанных технологиях, тогда как надуксусная кислота пока не нашла столь значимого использования. При расходе озона около 1% деградация полисахаридов носит весьма ограниченный характер, и в системах ECF при отбелке небеленой сульфатной целлюлозы из хвойных пород потеря прочности обычно не превышает 10–15% [406]. Известно, что на стадии озонирования в целлюлозе возникают дополнительные карбонильные группы, которые в щелочной среде могут дать начало реакции пилинга и снижению СП. Одним из путей предотвращения этого представляется перевод их в карбоксильные группы, что можно осуществить посредством надуксусной кислоты. Исходя из этих соображений, вначале в лабораторных, а затем и в производственных условиях была испытана схема TCF с введением стадии обработки надуксусной кислотой (условное обозначение – Раа). Следует при этом подчеркнуть, что на предприятии уже функционировали линии для сульфатной хвойной и отдельно лиственной целлюлозы по схеме TCF, а также схема ECF для целлюлозы из хвойных пород [406]. Небеленая целлюлоза по схеме TCF отбеливалась последовательно КЩО (О), затем шла обработка комплексом (К), после чего следовала ступень озонирования в присутствии комплекса (O_3/K), далее вторая ступень КЩО с добавкой перекиси водорода (О/Р), затем вновь озонирование с комплексом (O_3/K) и наконец перекисная добелка (П). При таком сочетании ступеней схема выглядит в условных обозначениях так: $O-K-O_3/K-O/P-O_3/K-P$. В новой схеме во второй ступени озонирования без промывки добавлялась надуксусная кислота. В заключение следовала добелка перекисью водорода. Схема представлялась следующей: $O-K-O_3/K-O/P-O_3/Paa-P$. Если раньше после второй ступени озонирования следовала перекисная добелка, то ее щелочная среда приводила к дополнительной деполимеризации вследствие возникших в целлюлозе карбонильных групп на предыдущей стадии. По новой схеме альдегидные группы окислялись до карбоксильных надуксусной кислотой, и этим самым прекращался дальнейший распад макромолекул. Авторы отмечали, что, несмотря на относительно повышенную потерю массы при действии надуксусной кислоты, белизна целлюлозы существенно возрастала при значительной деструкции остатков лигнина [406]. При рассмотрении возможностей использования надуксусной кислоты отмечалось ее легкое встраивание в схему TCF и ECF. Как показал опыт, для удаления одной единицы Карра, что соответствует 0,2–0,3% лигнина, необходимо 3 кг

надуксусной кислоты на 1 т целлюлозы, т. е. 0,2–0,3% от массы целлюлозы [407]. Делигнификация надуксусной кислотой проходит оптимально при начальном pH 5–7, температуре 70–80 °C и времени воздействия 60–180 мин. Особенностью использования надуксусной кислоты является необходимость отсутствия комплексонов типа ЭДТА, так как при одновременном наличии ионов Mn^{2+} происходит ее деградация. Спецификой действия надуксусной кислоты является ее способность разрушать урсную кислоту, остающуюся в небеленых целлюлозах, которая удерживает ионы металлов. При ее удалении происходит снижение содержания ионов тяжелых металлов, катализирующих реакции окисления целлюлозы. Надуксусную кислоту рекомендуют использовать на конечных этапах отбеливания после озонирования, но перед перекисной ступенью, что уже отмечалось [407]. Как следует из приведенных материалов, при разработке схемы TCF используется не один реагент, а целый ряд окислителей с применением их в отдельности и в различных комбинациях друг с другом [408].

Определенный интерес представляют данные о возможности отбеливания небеленых сульфитной и бисульфитной целлюлоз смесью двух пероксидных соединений – перуксусной (надуксусной) кислоты и перекиси водорода. Особенностью состава является его получение при определенных соотношениях между компонентами и его стабилизация за счет введения специального комплексона из ряда органофосфонатов, превосходящего по своей эффективности ЭДТА. Полученная смесь надуксусной кислоты и перекиси водорода используется таким образом, что на первой стадии в качестве активного реагента служит перекислота, а затем без промывки добеливающим агентом выступает перекись водорода. При перекисной стадии pH переводится в щелочную область. Согласно полученным данным белизна целлюлоз достигает при такой укороченной схеме 85–88% с достаточно высокими прочностными показателями [409].

В области разработки ECF и TCF технологий имеется множество предложений, которые с точки зрения авторов обеспечивают сохранение природной среды и позволяют вырабатывать целлюлозу с определенными прочностными показателями, соответствующими ее назначению.

Например, для предотвращения поступления хлорорганических соединений на биологическую очистку предложено сточные воды ступени щелочения (после хлорирования) подвергать озонированию и направлять их на промывку хлорированной целлюлозы. Сточные воды от этой ступени вновь озонируют, но в ограниченной мере с тем, чтобы образовался осадок, который отделяют от фильтрата известными методами. Далее стоит вопрос утилизации осадка, который содержит связанный хлор. В качестве одного из вариантов рассматривается его сжигание в содорегенерационном агрега-

те совместно с упаренным черным щелоком. Как известно, в топках при сжигании щелоков обычно поддерживается температура не выше 1000 °С. Ранее отмечалось, что сжигание хлорорганических соединений при температурах ниже 1000 °С – оптимальный режим образования производных диоксида. При этом следует учесть, что указанный осадок имеет высокую влажность и соответственно ионы хлора. Фильтрат после озонирования и отделения осадка предлагается упаривать с кристаллизацией солей. Как известно, выпаривание является дорогостоящей операцией; отсутствуют данные о составе солей и путях их утилизации [410]. Можно ли считать такую технологию «экологически безопасной»?

В связи с введением в США повышенных требований к поступлению в окружающую среду хлорорганических соединений со стоками отбелки сульфатной целлюлозы, было проведено сравнение качественного и количественного состава сточных вод при TCF и ECF схемах [411]. Согласно этим правилам определяют ХПК, цвет, 16 хлорпроизводных и общее количество адсорбируемых галогенсодержащих веществ. Наряду с этим предусматривается общее сокращение объема сточных вод за счет их рециркуляции и включения в черный щелок с последующим сжиганием. В качестве примера отмечается снижение ХПК на 90% на одном из предприятий, где отбелка ведется с использованием ступеней КЩО, озона, щелочения и двуокиси хлора – $O-O_3-E-D$, т. е. схема ECF. По данным авторов, при технологии TCF, включающей стадии энзимного воздействия и КЩО, общая величина ХПК значительно больше по сравнению с технологией ECF, но токсичность последних выше. Авторы отмечают, что неразбавленные стоки при схеме TCF для лиственных пород не токсичны, но следует создавать ассоциации микроорганизмов для очистки сточных вод от различного рода органических веществ, в первую очередь ароматического характера [411].

Ранее уже отмечалось совместное действие таких окислителей как O_2 , O_3 с комплексонами, что дает значительный эффект. Аналогичное влияние было показано при отбелке небеленой сульфатной целлюлозы из лиственных пород на ступени обработки диоксидом хлора. С введением ЭДТА стало возможным получить целлюлозу с более высокими качественными показателями [412]. Причем эта ступень следовала сразу за стадией КЩО. Схемы отбелки выглядели следующим образом: $O_2-D/Q-ЩОП-D-P$ или $O_2-D/Q-ЩОП-D$, где O_2 – КЩО, DQ – ClO_2 + комплексон, $ЩОП$ – щелочная перекисная обработка, D – ClO_2 , P – перекись водорода. При таких схемах, по данным авторов, резко снижается объем стоков и их загрязненность хлорорганическими соединениями. В качестве новизны авторы рассматривают применение соляной кислоты на ступени D/Q для регулирования pH вместо серной. Однако, на наш взгляд, предложенная схема исключает использование оборотной воды с этой

стадии на ступени промывки КЩО, промывные воды с которой обычно направляются на установку промывки целлюлозы после варки, что позволяет утилизировать дополнительно едкий натр и органические вещества от первой ступени делигнификации.

Для наглядности кратко рассмотрим общую схему производства белевой сульфатной целлюлозы (рис. 5.10), функционирующей на одном из предприятий Финляндии, внедрившей новые элементы технологии на стадии варки и отбеливания TCF, а также новые конструктивные решения [406]. Древесина после окорки (debarking) рубится в щепу (chipping) и направляется на хранение в емкости (chip storage) или в кучи, куда подается также привозная щепа после ее взвешивания. Далее щепа направляется на обычную варку в котлы периодического действия или в аналогичные котлы для супербач (Super batch) варки, т. е. для получения небеленой целлюлозы с пониженным содержанием лигнина (число Карра при варке хвойных 24). После варки целлюлоза поступает в выдувные резервуары (blow tanks) и далее подвергается грубому сортированию, где отделяются непровар, сучки и крупный сор (knotseparator). Затем следуют тщательная промывка (ultra wacher) и сортирование (screening). Отходы подвергаются дополнительному сортированию (plastic separ.). Отсортированная масса вновь промывается (wash) и поступает в башню кислородно-щелочной обработки (oxygen stage). После чего она промывается в специальных прессах (wash presses) и направляется в башню, куда подается комплексон. После промывки с числом Карра 11 она смешивается с озоном (Z) и поступает в башню, куда подается комплексон (Q). Затем следуют промывка и вторая ступень КЩО (O). До ее окончания в целлюлозную суспензию добавляется перекись водорода (башня OP). После промывки масса подвергается обработке во второй раз озоном (Z). До окончания процесса в башню вводится надуксусная кислота (Paa). После промывки масса добеливается перекисью водорода (P), вновь промывается, проходит выдержку в промежуточной башне и после промывки поступает в емкости хранения. Отбеленная целлюлоза дополнительно сортируется, обезвоживается в сеточной части, высушивается в сушильной части пресспата, упаковывается и поступает на склад готовой продукции.

На схеме не показаны потоки оборотных вод с рециркуляцией. Обращает на себя внимание «осторожная» обработка целлюлозы на каждой стадии – и КЩО, и озонирование проходят в две ступени. Использование новейших технологических достижений – способы совместного воздействия окислителей – таких пар как КЩО + перекись (OP) и озонирование + надуксусная кислота (Z + Paa), применение комплексонов. Все эти приемы позволяют получить сульфатную целлюлозу с высокой стабильной белизной и высокими физико-механическими показателями. В приведен-

ной схеме TCF, конечно, отсутствуют хлорорганические соединения, замкнутый цикл оборотных вод, с одной стороны, снижает потребление свежей воды и поступление сточных вод на очистку, а с другой, позволяет направить воды после первой ступени КЩО на промывку небеленой целлюлозы. В то же время необходимо принять во внимание, что это весьма и весьма дорогостоящая технология.

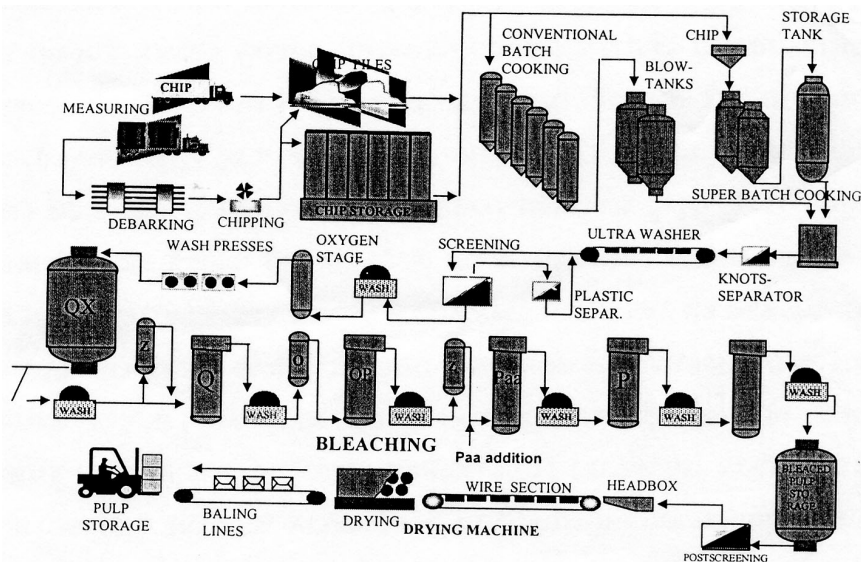


Рис. 5.10. Принципиальная схема производства беленой сульфатной целлюлозы по схеме, свободной от хлорсодержащих реагентов (TCF), (краткое описание в тексте)

Такие или подобные схемы обусловлены тем, что Финляндию обвинили в сбросе сточных вод при традиционной отбелке с использованием элементарного хлора небеленых сульфатных целлюлоз с повышенным содержанием лигнина (Карра около 30, что соответствует содержанию лигнина от 5,6–6,2% в целлюлозе) без очистки в Балтийское море. Это заставило властные структуры предъявить соответствующие требования к ЦБП [413], так как ее основное производство в этой области имеет экспортную направленность и, главным образом, в Зап. Европу. У потребителя и «зеленых» самое критическое отношение к продукции, связанной с диоксиновой проблемой. Авторы отмечали, что до 80-х гг. (XX в.) основное внимание уделялось исследованиям, направленным на увеличение выхода небеленой целлюлозы, снижению сульфидности и расхода энер-

гии. В связи с диоксиновой проблемой изменилась направленность исследований и технологий – основным требованием стало снижение содержания лигнина в небеленой целлюлозе. В результате возникла технология продленной варки, впервые разработанная в Швеции [413].

Нужно отметить, что целлюлозно-бумажная промышленность мира вынуждена была вносить изменения в технологии в ответ на требования общественности и государственных органов. В первую очередь это касается технологии ECF, т. е. исключения или ограничения операций по использованию элементарного хлора. Вместо него повсеместно стали использовать двуокись хлора. Начиная с 1990 г. производство беленой целлюлозы в мире по технологии ECF к 1995 г. возросло в 7 раз и превысило 28,5 млн метрических тонн. В Канаде по этой схеме за тот же период выпуск вырос до 6,6 млн метр. тонн целлюлозы в год, а в США до 8,6 млн метрич. тонн в год, хотя в 1990 г. он был нулевым [414]. В 1997 г. в Канаде все отбельные установки на первой ступени используют двуокись хлора в количестве не менее 50% от общего расхода хлора [415]. Причем с его применением вырабатывается в среднем 87% всей беленой целлюлозы (90% из хвойных пород и 70% из лиственных). В целом в Канаде в 1996 г. по технологии ECF производилось 8,2 млн т целлюлозы [415]. На основании опроса предприятий был сделан вывод, что в 1996 г. в Канаде по технологии TCF работало только 2 завода, вырабатывающих сульфитную целлюлозу. На 36 предприятиях из 42 целлюлоза выпускалась по технологии ECF. На основании реального положения в промышленности авторы разделили все предприятия на две категории – в одной используется кислородная делигнификация, в другой – традиционная. В технологии ECF преобладает схема Д(Е–О+П)ДЕД, т. е. на первой ступени используют двуокись хлора, затем щелочение, кислородно-перекисная обработка, на последних ступенях традиционная: диоксид хлора – щелочение – диоксид хлора. В основном целлюлоза отбеливается до 88–90%. Нужно подчеркнуть, что в Канаде преобладает схема ECF (табл. 5.33), но она строго не определена. В ней могут сочетаться самые разные варианты ступеней обработки. Например, она может начинаться с КЩО, а ClO_2 только на последних стадиях. На многих предприятиях Канады на первой ступени используется не кислородная обработка, а воздействие диоксида хлора.

Таблица 5.33. Производство целлюлозы из хвойных и лиственных пород по разным схемам отбели в Канаде в 1996 г., млн т [415]

Целлюлоза из древесины	Схема отбели			Всего
	ECF	TCF	Другие*	
Лиственных пород	1,40	0,006	1,57	2,98
Хвойных пород	6,82	0,035	2,42	9,28
Всего	8,22	0,041	3,99	12,26

Примечание. *с существенным использованием двуокиси хлора

Проблема делигнификации на стадии отбелки, которая в течение многих лет казалась легко решаемой для небеленой сульфатной целлюлозы путем использования элементарного хлора на первых ступенях ее обработки, стала камнем преткновения вследствие возникновения проблемы образования производных диоксина на этой ключевой ступени – хлорировании. Для того чтобы отбелить небеленую сульфатную целлюлозу другими агентами до высокой белизны с сохранением ее физико-механических показателей, пришлось стать на путь снижения содержания лигнина в получаемой после варки небеленой целлюлозе с 30–34 ед. Карра до 14–26 ед. Карра. Это значит, что содержание остаточного лигнина не должно превышать 4–4,2%. В соответствии с этим выход небеленой целлюлозы после варки составляет 40–43% от исх. абс. сух. древесины (см. рис. 5.9). Отбелка небеленой сульфатной целлюлозы даже при содержании лигнина 2–2,5% включает минимум 4 ступени с использованием нескольких реагентов, что уже рассматривалось ранее. Для получения высокой и стабильной белизны с сохранением прочностных свойств необходимо 5 ступеней отбелки. Каждая из них связана с химическими и механическими потерями. Это значит, что выход беленой целлюлозы не будет превышать 40% от исх. абс. сух. древесины, а в большинстве случаев он будет ниже этой величины.

В связи с этим необходимо обратиться вновь к сульфитным целлюлозам. О двух сульфитцеллюлозных заводах в Канаде, перешедших на отбелку по схеме TCF, упомянутых в обзорной статье [415], сообщалось еще ранее [416]. В конце 80-х гг. (XX в.) они перешли на отбелку с использованием кислорода и перекиси или одной перекиси. Такая отбелка однозначно решает, вернее снимает вопрос поступления в природную среду хлорорганических соединений. Ранее уже отмечалось, что для отбелки сульфитных целлюлоз требуется меньше стадий обработки и химикатов. Таким образом сочетаются экономические и экологические стороны получения беленой целлюлозы. Тенденция внимания к сульфитному способу стала проявляться с середины 80-х гг. XX в. как раз в связи с проблемой отбелки целлюлозы [317]. При сравнении сульфитного способа производства целлюлозы с другими отмечаются его многие положительные стороны – получение целлюлозы более высокого выхода как небеленой, так и беленой по сравнению с сульфатной; ее легкая белимость; возможность гораздо меньшего загрязнения поверхностных вод; меньший расход энергии на размол; меньшее загрязнение SO_2 атмосферы по сравнению с сульфатным (0,5 кг/т и 3–4 кг/т целлюлозы соответственно); меньшие капиталовложения на строительство. Потребление энергии для получения 1 т небе-

ленной сульфитной целлюлозы требует 3700 квт-ч, сульфатной – 4200 квт-ч. Однако у целлюлоз сульфитного способа ограничена сырьевая база и менее прочностные свойства [417]. Преимущества небеленой сульфитной целлюлозы как более легко отбеливаемой были реализованы уже в 1989 г. на одном ЦБП в Германии, когда перешли на КЩО и H_2O_2 [418]. В целом в этой стране (ФРГ) функционировали исключительно сульфитцеллюлозные предприятия, которые стали быстро перестраиваться в связи с новыми веяниями на резкое снижение и/или исключение хлорорганических веществ в сточных водах. Об определенных перспективах сульфитного способа свидетельствует успешное функционирование небольшого сульфитцеллюлозного предприятия в Швеции [419], которое вырабатывает всего 30 тыс. т в год белой целлюлозы на Mg-основании. Небеленая целлюлоза имеет низкое содержание лигнина (8–9 ед. Карра), что достигается двухступенчатой варкой; имеется система регенерации, которая обеспечивает энергией производство целлюлозы. Вследствие низкого содержания лигнина целлюлозу отбеливают перекисью в одну степень при высокой концентрации массы.

Обращаясь к вопросу производства того или иного вида сульфитной целлюлозы, нужно отметить, что именно кислый сульфитный способ при пониженной конечной температуре (130–135 °С) обеспечивает получение целлюлозы с низким содержанием лигнина (40–60 перманг. единиц по Бьеркману) и высокими физико-механическими показателями, которую можно отбелить по технологии TCF. При варке бисульфитным способом указанная жесткость достигается при пониженном выходе по сравнению с кислой варкой [420].

В итоге выход небеленой и белой сульфатной целлюлозы ниже, чем аналогичных сульфитных целлюлоз. Капитальные и эксплуатационные затраты на отбелку сульфатной целлюлозы существенно больше, нежели сульфитной. Небеленая сульфатная целлюлоза не может использоваться в производстве писчих и печатных бумаг, тогда как сульфитная входит в композицию многих из них. Образование высокотоксичных летучих серосодержащих соединений, глубокие изменения в растворенных углеводах, возникновение тиофенов и др. – все это делает сульфатный щелок несравненно более экологически опасным по сравнению с сульфитным. Основные преимущества сульфатной целлюлозы сводятся к более широкой сырьевой базе и лучшим физико-механическим показателям. Для массовых видов писчих и печатных бумаг не требуется целлюлоза особо высокой прочности. В умеренных широтах северного полушария, т. е. в странах Европы и РФ главные лесообразующие породы могут перерабатываться любым способом, тем более что в промышленную переработку

поступает лес все более молодого возраста, когда у сосны ядровая часть занимает относительно небольшой процент.

Основное преимущество сульфатного способа сводится к успешному функционированию системы регенерации, что обеспечивает возврат химикатов, по меньшей мере, на 80% и энергией весь процесс производства целлюлозы [417, 421].

Очевидно, пока не будут решены вопросы регенерации щелоков на натриевом основании с возвратом основной массы натрия и серы, а также утилизации энергии органической части, или получения из щелоков высокоценной продукции, компенсирующей затраты на ее производство и указанные статьи расхода, сульфитный способ будет существовать в виде узкого сектора, использующего Mg-основание. Поэтому все вложения в технологии TCF и ECF сульфит-целлюлозных предприятий РФ без решения основного вопроса не имеют перспективы.

5.5. ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА

5.5.1. Древесные массы без применения химикатов

Производство волокнистых масс из исходного сырья с максимальным выходом при минимальных затратах – вечная проблема всех технологий. Особенно острой она стала к концу XX в., когда ресурсы древесного сырья естественного происхождения, как основного источника их получения, сократились настолько, что уже не могли удовлетворить потребности всех лесоперерабатывающих отраслей. Нужно отметить, что впервые древесина была использована для получения волокнистой массы именно способом, остающимся и в настоящее время самым экономически и экологически эффективным. Принцип, предложенный в 1845 г. [1, 422] остался неизменным – это истирание древесины цилиндрической поверхностью минеральной природы. Реализуется этот способ при контакте по образующей между цилиндрическими поверхностями древесины и так называемого дефибрерного камня, вращающегося с определенной скоростью. Зернистая поверхность камня сдирает наружный слой древесины, который в конце концов превращается в массу, состоящую из пучков и отдельных волокон, а также их обрывков. Этот процесс называется дефибрированием, а получаемая масса – дефибрерной древесной массой (ДДМ). В этом процессе отрезки ствола (баланс) должны отвечать целому ряду требований (кривизна, количество и размер сучков, величина и диаметр баланса, содержание пороков и т. д.). Процесс вначале был раз-

работан с использованием в качестве сырья ели, которая тогда была в изобилии и до сих пор остается наиболее оптимальной породой для ДДМ. Вместе с тем следует отметить, что получаемое из такой волокнистой массы полотно имеет низкие механические показатели при хороших печатных свойствах (впитываемость типографской краски, непрозрачность, коэффициент светорассеяния) при удовлетворительной белизне (54–61%). Поэтому ДДМ обычно используется в композиции с другими целлюлозными материалами, имеющими более длинные волокна с высокими механическими показателями и лучшей белизной. В частности, ДДМ составляет основной компонент газетной бумаги. Особо следует подчеркнуть, что выход ДДМ составляет 97–98% и в раствор переходит всего около 2% от массы исходной древесины. Это наиболее высокий выход волокнистой массы из всех известных видов, и стоки в минимальной степени загрязняют поверхностные воды. Одновременно нужно подчеркнуть, что хотя этот процесс связан со значительным потреблением электроэнергии, но удельный расход ее до сих пор остается меньше, чем в других методах получения механических волокнистых масс. Высокие требования к качеству древесины, узость сырьевой базы, низкие механические свойства и др. побудили к разработке более универсальных способов производства волокнистых масс. Хотя для ДДМ можно использовать и др. породы, в частности сосну, осину и тополь, но получаемая из них древесная масса уступает во многом показателям еловой ДДМ. Так, согласно имеющимся данным прочностные свойства ДДМ из сосны на 30–40% ниже по сравнению с аналогичной массой из ели [423]. Более того, при использовании сосновой древесины происходит забивание оборудования смолой, возрастает и без того немалый расход энергии, снижается качество древесной массы. Отложения смолы ведут к простоям оборудования. Все это обуславливает необходимость введения специальных добавок [424]. Согласно мнению некоторых авторов ДДМ из ели – лучший волокнистый материал из подобного типа полуфабрикатов, придающих бумаге непрозрачность и впитывающую способность типографской краски. Одновременно он отвечает экономическим и экологическим требованиям в большей степени, чем любой другой вид массы высокого выхода, хотя, как уже отмечалось, ее механические показатели, белизна и ее стабильность оставляют желать лучшего [425].

В связи с образованием в деревоперерабатывающих отраслях большого количества отходов разной формы и величины встал вопрос их рационального использования. Это послужило толчком к разработке технологии получения рафинерной массы в дисковых рафинерах с предварительным превращением кусковых отходов в технологическую щепу. Однако рафинерная

масса при повышенном удельном расходе электроэнергии на размол отличалась грубостью, т. е. значительным содержанием пучков волокон, «спичек» и тому подобных частиц. Ее преимущество состояло в основном в том, что для ее производства использовался не дорогой баланс, а более дешевая щепа из отходов. Дальнейшее развитие процессов получения волокнистых масс механическими способами выразилось в разработке так называемой термомеханической древесной массы (ТММ = ТМР). Сравнение свойств ДДМ и ТММ показало, что прочностные свойства нового волокнистого полуфабриката превосходят соответствующие показатели ДДМ (табл. 5.34). Хотя одна группа свойств улучшилась, но другая ухудшилась. Снижение коснулось таких важных показателей как белизна, непрозрачность и коэффициент светорассеяния, т. е. эстетических и печатных свойств бумаги. Последние два показателя характеризуют возможность производства бумаги с пониженной массой кв. метра, что имеет большое экономическое значение, а они говорят не в пользу ТММ. С другой стороны, более высокие значения механических свойств позволяют снизить массу кв. метра бумаги при сохранении ее прочности и уменьшить содержание в композиции бумаг, особенно газетной, целлюлозы, вырабатывать бумагу при повышенных скоростях. Использование ТММ привело к снижению массы кв. метра газетной бумаги вначале с 52 до 48,7 г/м², а затем и до 45 г/м² [427]. Для улучшения печатных свойств вводят в композицию бумаг некоторые другие виды древесной массы, в том числе ДДМ. Повышенные значения механических свойств ТММ обусловлены значительным содержанием длинноволокнистых фракций, но одновременно это обстоятельство приводит к снижению печатных свойств бумаги. Для улучшения последних требуется оптимизировать соотношение между крупными фракциями и мелочью. С одной стороны, ТММ рассматривают как 100% полуфабрикат в композиции газетной бумаги, что исключает использование других видов волокнистых материалов. С другой стороны, для получения газетной бумаги массой около 45 г/м² со стандартными печатными свойствами к ТММ следует добавлять до 30% ДДМ, что позволяет одновременно сохранить прочностные свойства бумажного листа [428]. В то же время белизна ТММ существенно ниже, чем у ДДМ (табл. 5.34). Ухудшение этого важного показателя связано с особенностями производства ТММ, основные этапы которого реализуются при температурах, превышающих 100 °С. В этих условиях происходит лучшая пластификация лигнина, вследствие чего разделение древесной ткани происходит по срединной пластинке в большей мере, чем при получении ДДМ, в меньшей степени происходит поперечный разрыв волокон и соответственно возрастает количество длинноволокнистых фракций. Одновременно повышенная температура приводит к некоторым изменениям в химическом составе исходной древесины, что выражается в возникновении хромофорных

групп (снижение белизны) и повышенному, по сравнению с ДДМ, растворению компонентов древесины, т. е. выход ТММ из исходной древесины ниже нежели ДДМ. Соответственно сточные воды содержат больше органических веществ при производстве ТММ. Несмотря на повышенную температуру при размоле щепы расход электрической энергии при получении ТММ значительно выше нежели при производстве ДДМ. Например, в проекте реконструкции Камского ЦБК было принято, что энергоемкость ТММ больше ДДМ на 30% и соответственно себестоимость 1 т ТММ выше на 10–15% [429], хотя для ее производства планировалось использовать покупную технологическую щепу.

Таблица 5.34. Некоторые показатели свойств ТММ и ДДМ [426]

Показатели	ТММ	ДДМ
Садкость, мл	88	98
Разрывная длина, м	3200	2500
Фактор сопротивления: продавливанию раздиранию	20,6 63	14,2 35
Белизна, %	53,4	59,4
Непрозрачность	94,3	95,7
Коэффициент светорассеяния, см ² /г	528	669

Большое количество длиноволокнистых фракций, включающих в себя пучки волокон, вынуждает их отсортировывать и подвергать дополнительному размолу для того, чтобы вернуть их в основной поток. Однако для получения качественного волокна эти фракции рекомендуют подвергать термохимической обработке, где в качестве химического реагента выступает в основном сульфит натрия [430–432]. Повышенные механические свойства ТММ позволяют производить газетную бумагу с очень низким содержанием целлюлозы. Обычная композиция ее состоит из 95% ТММ и 5% беленой сульфатной целлюлозы [432]. Вместе с тем следует еще раз указать на положительные и негативные стороны производства ТММ и ее свойства. К недостаткам относятся – высокий удельный расход электроэнергии на размол; пониженная белизна и выход по сравнению с ДДМ; повышенное содержание органических веществ в сточных водах; более сложная технологическая схема производства ТММ. Положительными сторонами производства ТММ являются ее лучшие механические свойства, но главное – значительно более широкий и универсальный источник сырья – технологическая щепка из отходов переработки древесины различных производств. Многие предприятия широко используют этот вид сырья как доступный и более дешевый и в производстве других видов волокнистых масс высокого выхода [433–435].

Рассматривая ДДМ и ТММ как два крайних по свойствам волокнистых полуфабриката, в Финляндии в течение ряда лет разрабатывается технология получения древесной массы, которая бы сочетала положительные стороны этих материалов: повышенные механические свойства и белизну с меньшим расходом электроэнергии. Модифицированный способ называется дефибрирование при повышенном давлении, т. е. в качестве оборудования применяется давно известный дефибрер с некоторыми конструктивными изменениями, тогда подача баланса на камень осуществляется при повышенном регулируемом давлении. Этот процесс изучался в различных организациях. Некоторые результаты сравнения свойств ТММ и масс, полученных в зависимости от температуры sprысковой воды и давлении древесины на дефибрерный камень при использовании в качестве сырья ели и различных видов сосны, показали, что достичь таких же значений прочностных свойств, какие получаются при размоле в дисковых мельницах, не удастся – они все же ниже. Однако было установлено, что с повышением температуры и давления возрастает процент длинноволокнистой фракции и соответственно увеличивается разрывная длина и сопротивление раздиранию по сравнению с ДДМ. Вместе с тем у этих масс белизна и коэффициент светорассеяния ниже чем у ДДМ, но остаются выше по сравнению с ТММ [436]. В некоторых работах особое внимание уделялось определению расхода энергии при получении ДДМ, ТММ и ДДМД (дефибрерной древесной массы под давлением). Обычно эти волокнистые массы обозначаются ДДМ = GW (groundwood), ДДМД = PGW (pressure groundwood) и ТММ = TMP (Termomechanical pulp). Сравнительные данные по удельному расходу энергии при получении двух последних масс наглядно подтверждают больший удельный расход энергии при выработке термомеханической массы (табл. 5.35) [437]. Авторы отмечают, что в период с 1980 по 1990 гг. традиционную ДДМ стали вытеснять новые виды механических масс, в том числе ТММ и ДДМД = PGW. Соответственно были разработаны технологии производства новых видов высококачественных бумаг при скорости бумагоделательных машин 1500 м/мин. и выше с использованием этих волокнистых полуфабрикатов. Однако для успешной работы такого рода машин и получения высококачественной бумаги с покрытиями требуется ТММ соответствующего качества, которую можно получить на предприятии из свежего баланса путем его рубки, а не из привозной щепы из отходов деревообработки и лесопиления. Как следует из полученных данных, для выработки 1 т ДДМД нужно на 1000 квт·ч меньше, чем для размолы щепы при производстве 1 т типичной TMP, когда одновременно расходуется значительное количество тепловой энергии. Из изложенного сле-

дует, что производство ТММ является энергоемким как в отношении электро-, так и тепловой энергии. Более того, вариант получения на предприятии щепы из свежезаготовленного баланса для ТММ представляется крайне сомнительным, так как затраты при высоком расходе энергии не компенсируются пониженной стоимостью технологической щепы со стороны, а, наоборот, возрастают за счет стоимости сырья и его рубки. С учетом роста цен на энергоносители перспективность такой технологии маловероятна. В одной из предыдущих работ на основании проведенных экспериментов было показано, что удельный расход электроэнергии при производстве ДДМД на 7% ниже чем при выработке ДДМ [438].

Нужно отметить, что по пути энергозатратной технологии получения ТММ из баланса пошло ОАО «Кондопога», хотя для производства газетной бумаги такого высокого качества этого вида механической массы не требуется, как для бумаг с тонким покрытием, что отмечалось выше [437]. В этой связи следует напомнить, что строительство линий по производству ТММ планировалось в СССР комплексной программой развития ЦБП еще в 80-е гг. прошлого века, но с вовлечением в переработку более 2 млн м³ древесных отходов и лиственной древесины [439].

Другой особенностью ТММ является ее пониженная белизна, как правило, при выработке газетной бумаги она не отбеливалась [440]. Однако для предприятия с экспортной направленностью повышение качества газетной бумаги, в особенности белизны, представляется далеко не последним делом, а это в еще большей степени повысит расход энергии, т. е. себестоимость продукции. Правомерно поставить вопрос – нужно ли для бумаги кратковременного хранения, какой является газетная, использовать высококачественное сырье и применять высокзатратные технологии?

Таблица 5.35. Удельный расход электроэнергии на 1 т ТММ (ТМР) и ДДМД (PGW) и статьи расхода [437]

Показатели	ТМР, низкий расход	ТМР типичный	PGW типичный
Общее потребление электроэнергии, кВт-ч	2930	3250	2000
Основное дефибрирование и размол отходов, кВт-ч	2630	2950	1700
Пар или теплая вода с регенерацией тепла, кВт-ч	1580	1770	850
Отношение стоимости тепла и электричества	1 : 3,5	1 : 3,5	1 : 7
Величина регенерации тепла, эквивалентная электричеству, кВт-ч	450	510	120
Доля в общей стоимости покупаемого электричества, %	-15	-15	-5

Нужно учесть, что при отбелке выход ТММ снизится, а загрязнение сточных вод возрастет. Обычно эти вопросы обходят молчаливым, выдвигая на первый план прочностные свойства ТММ.

Тем не менее, когда вопросы энергозатрат и загрязнения природной среды не стояли столь остро, производство ТММ росло высокими темпами. Так, к концу 1977 г. мировая выработка ее составила 3,6 млн в год [441]. К 1985 г. мировой выпуск ТММ достиг 12 млн т в год, а ДДМ 24 млн т/г [442]. По другим данным, к 1986 г. производство ТММ достигло 13,2 млн т/г, ДДМ 15 млн т/г, ДДМД 1,2 млн т/г и рафинерной древесной массы 1,2 млн т/г [443], т. е. суммарное количество этих видов механических волокнистых масс составило 30 млн т/г. В 1989 г. выработка их достигла уже 37 млн т/г [444].

5.5.2. Волокнистые массы высокого выхода с применением термохимических воздействий

Отмеченные недостатки ТММ – высокое содержание грубоволокнистых фракций (до 20%) и необходимость их дополнительного размола, трудности отбелки до повышенной белизны (70–80%) и соответственно ограниченность области применения побудили к дальнейшей модификации технологий производства волокнистых материалов высокого выхода. Следующим шагом стала разработка технологии получения химико-термомеханической массы (ХТММ = СТМР) и химико-механической массы (ХММ = СМР). Общим для всех этих модификаций является пропарка. Затем в процессе производства ТММ щепа подвергается размолу в дисковых мельницах различного типа в одну или две ступени при высокой концентрации массы; размол может идти при атмосферном или повышенном давлении и повышенной температуре. Введения каких-либо химикатов не предусмотрено. Выход небеленой массы 94–96% от исх. древ. При выработке ХТММ щепа пропитывается раствором Na_2SO_3 и NaOH с расходом соответственно 1 ÷ 5% первого и 1 ÷ 7% второго реагента от массы древесины. После дополнительного нагрева щепа размалывается при повышенной температуре. Выход ХТММ для хвойных пород 91–96, для лиственных 88–95% от массы исх. древ. Производство ХММ отличается увеличенным расходом сульфита натрия (10–20% от древесины) с последующей варкой при температуре 140–175 °С хвойной щепы и 130–160 °С щепы лиственных пород с дальнейшим размолом. Выход ХММ для хвойных пород 87–91%, лиственных 80–88% от исх. древесины [445].

Невысокий расход сернистокислого натрия с добавкой гидроксида натрия перед размолом пластифицирует древесную ткань, так что в итоге получается достаточно хорошо фибриллированная волокнистая масса

высокого выхода с повышенной белизной по сравнению с ТММ. ХТММ дает более плотный лист с повышенными значениями разрывной длины и сопротивления раздиранию, чем ТММ. Поэтому ХТММ могла быть использована в производстве более широкого ассортимента бумаг. ХТММ легче отбеливается перекисью водорода и гидросульфитом натрия до 75–80%, что также является ее важным преимуществом. Лучшая фибриллярная структура ХТММ позволяет вводить ее в композицию при выработке тонких видов бумаг. В составе таких бумаг ХТММ содержится в среднем 25% [446], что имеет большое экономическое значение.

При изучении пригодности различных древесных пород Германии для производства ХТММ было определено, что при осторожном размоле на первой ступени до 40° ШР (градус Шоппер-Риглера) расходуется 1200 квт-ч/т, при размоле на второй ступени до 70° ШР удельный расход электроэнергии составляет 1500 квт-ч/т. Однако уже при степени помола 20° ШР ХТММ имеет повышенные механические показатели. В целом было установлено, что ХТММ из сосны и тополя являются реальной альтернативой ХТММ из еловой древесины, хотя прочностные свойства ХТММ из сосны несколько уступают соответствующим показателям еловой ХТММ. Тополевою ХТММ получают при более низком удельном расходе энергии на 1 т. Древесина березы оказалась вполне пригодной для выработки этого вида полуфабрикатов. Дугласия и ива из-за низкой белизны получаемой массы считаются неподходящими древесными породами для получения ХТММ [447]. Меньшие значения механических показателей ХТММ из сосны по сравнению с такой же массой из ели были получены в ходе проведения экспериментов, но они были выше на 50% по сравнению с ТММ. Опыты также показали, что из свежесрубленной древесины сосны получается ХТММ с лучшими прочностными свойствами нежели после ее воздушной сушки. Авторы считают, что несмотря на сравнительно невысокие механические показатели прочности ХТММ из сосны может быть использована в композиции широкого ассортимента бумаг [448]. Предварительная пропитка щепы сульфитом и гидроксидом натрия позволяет получать хорошо разработанную массу с низким содержанием грубых частиц (костры). Кроме того, ХТММ имеет несколько большую белизну, чем ТММ. Фибриллированная волокнистая масса дает лист с повышенными прочностными свойствами. Все это, по мнению некоторых авторов, является достаточным, чтобы получать газетную бумагу из 100% ХТММ хвойных пород [449]. Технология производства и свойства ХТММ рассматриваются в качестве важного хозяйственного фактора в сфере ЦБП, так как при этом возможно вовлечение в промышленную переработку целого ряда пород с получением из них массы высокого выхода при низком расходе химикатов. Причем ХТММ уже при

градусе помола 25–40° ШР обладают удовлетворительными физико-механическими показателями, и в производстве многих видов бумажно-картонной продукции может заменить целлюлозу. Например, в бывшей ГДР при ограниченных сырьевых и энергетических ресурсах в состав газетной бумаги входили следующие волокнистые полуфабрикаты: 50% ДДМ из ели, 25% волокнистой массы из макулатуры, 15% сульфатной сосновой целлюлозы и 10% ХТММ из сосны [450]. Другим важным обстоятельством является отсутствие образования и выделения токсичных газов, так как процесс размола протекает в слабощелочной среде в присутствии сульфита натрия. К этому следует добавить низкое количество компонентов древесины, переходящих в раствор в процессе производства ХТММ. Этот полуфабрикат, в противоположность ТММ, имеет лучшую белизну и легче отбеливается перекисью водорода, но особо отмечается ее высокий выход из исходной древесины [450].

5.5.3. Потенциал лиственных пород в РФ и необходимость смены ориентиров

Особенно следует остановиться на использовании древесины лиственных пород в производстве различного рода волокнистых полуфабрикатов. Обращает на себя внимание широкое использование в странах с умеренным климатом осины и тополя [447, 450–457]. В частности, в Канаде были проведены обширные исследования процессов получения и свойств ХТММ и ХММ из осины. Такое внимание к этой породе вызвано сокращением запасов хвойных пород и большим ресурсом осины в стране – 1,5 млрд м³ [454]. Выход ХТММ из осины составляет 92–94% [451]. При характеристике волокнистой массы из этой древесины отмечают более тонкие и меньшие по длине прозенхимные клетки, которые в сочетании с более крупными волокнами обеспечивают хорошее формирование листа с гладкой поверхностью. ХТММ из осины имеет повышенную белизну и стабильность ее, т. е. она в меньшей степени склонна к пожелтению, нежели аналогичные массы из хвойных и других лиственных пород [452]. Наряду с ХТММ из осины получают качественную ХММ (химико-механическая масса), которая, как уже отмечалось, подвергается более жесткой обработке нежели ХТММ. Выход ХММ составляет 82,4–84,5% и более в зависимости от режима варки от массы исх. древесины. Механические свойства ХММ приближаются к прочностным показателям сульфитных целлюлоз, например, разрывная длина составляла 5800 м. При высокой степени помола она может достигать 8200 м [453, 454]. Такие характеристики ХТММ и ХММ, как высокий выход, повышенная белизна, возможность отбеливания перекисью водорода

до 80% и более, ее стабильность, а также повышенные механические свойства послужили основанием для строительства специализированных предприятий по производству указанных видов масс из осиновой древесины [455, 456]. На одном из предприятий осиновую ХТММ отбеливают H_2O_2 до белизны 85%. Более того, предусмотрен замкнутый цикл оборотных вод, избыток их после первичных отстойников выпаривают, и сконцентрированные органические и минеральные вещества сжигают [456]. Обращает на себя внимание перспектива развития производства БХТММ (беленой химико-термомеханической массы) в Канаде: из 14 работающих и планируемых к пуску в 90-е гг. прошлого века предприятий на 5 предполагалось использовать в качестве сырья исключительно осину, на 2-х – осину и хвойные, на остальных – хвойные породы [457]. Производство ХТММ из осины развито и в Скандинавских странах [452]. В последнее время ведется строительство нового предприятия по производству товарной ХТММ в Эстонии. Мощность завода 140 тыс. т/г беленой ХТММ из осиновой древесины, планируется его введение в строй в 2006 г. [458]. Таким образом, даже этот краткий перечень предприятий, областей применения и видов волокнистых материалов говорит о роли такой быстрорастущей широкораспространенной древесиной породы как осина. Основные характеристики механических древесных масс из ели и осины в сопоставлении с сульфатными целлюлозами из этих же пород подтверждают, что в соответствии с интенсивностью химического воздействия располагаются величины выхода этих волокнистых полуфабрикатов (табл. 5.36). Тем не менее механические виды волокнистых материалов имеют выход от 96 до 90% от исходной древесины, что в два раза превышает выход беленой сульфатной целлюлозы. Как видно, все массы (ДДМ, ДДМД, РДМ, ТММ, ХТММ) сравниваются между собой при одинаковой степени помола, которая характеризует ДДМ, используемую при производстве газетной бумаги. Такие механические показатели как разрывная длина и индекс сопротивления раздиранию располагаются в правильные ряды в возрастающем порядке, который противоположен ряду выходов – чем выше выход, тем меньше величина этих показателей. Однако и разрывная длина, и индекс сопротивления раздиранию значительно уступают соответствующим показателям сульфатной целлюлозы. Белизна небеленых волокнистых масс до ХТММ закономерно снижается, что уже отмечалось ранее. У ХТММ при достаточно приемлемой белизне пониженная непрозрачность, т. е. печатные свойства (в том числе коэф. светорассеяния) несколько ниже, чем у ДДМ. Примечательным представляется то, что беленая ХММ из осины по своим прочностным свойствам соответствует ХТММ из ели (табл. 5.36) [459].

Таблица 5.36. Характеристика физико-механических свойств механических древесных масс высокого выхода из ели и осины в сопоставлении с соответствующими сульфатными целлюлозами [459]

Показатели	Волокнистые полуфабрикаты из						
	ели				осины		
	ДДМ	ДДМ/Д	РДМ	ТММ	ХТММ	беленые	беленые
Выход, % от исх. древесины	96	95	94	94	92	90	85
Салкость, мл. канального стандарта	100	100	100	100	100	400	400
Степень помола, °ШР	68	68	68	68	68	32	32
Пухлость, см ³ /г	2,5	2,6	2,6	2,7	2,5	2,7	2,0
Разрывная длина, км	2,8	3,6	4,0	4,4	4,8	10,5	5,0
Индекс сопротивления раздиранию мН · м ² /г	4,4	5,1	7,4	8,0	8,8	1,3	6,2
Белизна, %	59	57	57	55	60	78	80
Непрозрачность, %	97	96	95	95	94	82	86
Относит. прочность, %	100	123	154	168	180	201	182
						355	251

Таблица 5.37. Удельный расход энергии и характеристика физико-механических показателей основных видов механических волокнистых масс из ели и некоторых сосен [460]

Показатели	Ель бальзамическая						Сосна Банкса						Сосна ладанная					
	ТММ			ХТММ			ТММ			ХТММ			ТММ			ХТММ		
	100	150	100	150	100	150	100	150	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Салкость по каналскому стандарту, мл			3	3	3	3				5			3					6
Добавка сульфата натрия, % от исх. древесины	1920	1730	2170	2050	2200	2360	2250	2560	2670	1970	2140	2560						
Уд. расход энергии на размол, кВт·ч/1 т возд. сух. волокон. массы	1,29	1,30	1,31	1,34	1,00	1,15	1,30	1,32	1,35	1,06	1,19	1,27						
Средняя длина волокна, мм	2,56	2,92	2,41	2,84	2,93	2,90	3,62	3,37	3,55	3,83	3,30	3,64						
Пухлость, см ³ /г	4,16	3,68	4,56	4,22	3,56	3,86	2,50	2,72	3,50	2,56	3,25	3,60						
Разрывная длина, км	2,13	2,05	2,23	2,17	2,20	1,88	2,00	2,28	2,08	—	—	—						
Растяжение, %	2,0	2,41	2,95	2,82	1,84	2,07	1,18	1,43	1,70	1,95	2,08	2,50						
Индекс сопротивления продавливанию, кПа·м ² /г	9,4	9,5	9,0	10,2	8,5	8,1	8,3	10,2	10,5	6,6	9,2	9,2						
Индекс сопротивления раздиранию, мН·м ² /г	635	602	563	539	594	504	550	536	468	545	495	490						
Коеф. светорассеяния	58,0	57,5	59,9	59,6	47,8	53,0	55,6	54,1	56,1	56,7	53,3	57,7						
Белизна, %	96,3	95,9	94,7	94,8	97,6	94,8	94,7	95,5	93,0	94,7	94,2	92,4						
Непрозрачность, %																		

Производство всех видов механических древесных масс является энергоемким, причем обычно размол ели требует меньшего расхода энергии по сравнению с сосной. Удельный расход энергии при размоле различных видов механических древесных масс для ели и разновидностей сосны и физико-механические показатели получаемых волокнистых полуфабрикатов, по данным канадских авторов, свидетельствуют, что древесина сосны требует больших ее затрат при одинаковой степени помола по сравнению с елью (табл. 5.37). Учитывая этот важнейший фактор, авторы подчеркивают, что производство указанных видов волокнистых полуфабрикатов нашло широкое развитие там, где имелась электроэнергия по низким ценам и древесные ресурсы, в первую очередь отходы деревоперерабатывающих предприятий [460].

Из данных табл. 5.37 следует, что все виды приведенных волокнистых масс из ели имеют лучшие значения как прочностных, так и печатных свойств по сравнению с соответствующими массами из сосны. Причем одни и те же типы волокнистых полуфабрикатов из разных видов сосен отличаются между собой по многим показателям. Так, ТММ и ХТММ из сосны Банкса имеют лучшие значения по большинству показателей по сравнению с соответствующими полуфабрикатами из других видов сосен. Особенно бросается в глаза разница по белизне и коэф. светорассеяния у волокнистых масс из ели и сосны. Указанные различия объясняются особенностями морфологии трахеид и химического состава этих пород. Авторы отмечают, что были предприняты серьезные усилия по разработке и совершенствованию оборудования и технология с целью получения из древесины сосны указанных типов полуфабрикатов с улучшенными свойствами [460].

В РФ также имеется опыт использования древесины осины при производстве и ДДМ, и ТММ. Так, например, производственные опыты на Соликамском ЦБК по получению ДДМ из осины и использованию ее в композиции газетной бумаги в количестве 6–17% при скорости бумагоделательной машины 400–500 м/мин. практически мало сказались на работе машины и качестве бумаги. ДДМ из осины вводилась также в композицию различных видов бумаги – писчей, обложечной, обойной, оберточной и др. На основании производственных опытов было установлено, что добавка ее в количестве 8% от общей композиции не сказывается отрицательно на свойствах бумаги. Согласно полученным данным (табл. 5.38) у ДДМ из ели и осины намного ниже значения сопротивления раздиранию, продавливанию и особенно излому по сравнению с небеленой сульфитной еловой целлюлозой при размолу ее до 20–24° ШР. В этой связи следует отметить, что дефибрирование осины велось по тому же регламенту, что и ели. Тем не менее осиновая ДДМ вводилась в композицию обойной, типографской, мундштучной

и карточной бумаг. Испытания опытных бумаг показали, что при определенных соотношениях введение ДДМ из осины улучшает ряд свойств бумаги (равномерность просвета, гладкость и др.) [461]. На одном из предприятий ДДМ из осины подвергалась отбелке гидросульфитом в одну ступень. При этом исходная белизна с 61,8–66,4% возрастала до 68,1–72,0%. При этом отмечается, что на отбелку ДДМ из осины требуется меньше реагента, чем при отбелке еловой ДДМ. Осиновая ДДМ после отбелки использовалась в количестве 30–50% в композиции некоторых бумаг [462]. В конце 70-х гг. прошлого века на Сясьском ЦБК (Ленинградская обл.) впервые в отрасли пущен поток по производству термохимической массы (ТХМ) из осиновой щепы мощностью 50 тыс. т в год. ТХМ должна иметь разрывную длину не менее 2500 м и белизну 55–60%. Часть ее поступает в виде товарного продукта, а основное количество используется для производства санитарно-гигиенических и санитарно-бытовых бумаг, картона различного вида и упаковочных бумаг [463]. На Сыктывкарском ЛПК в 1987 г. пущен поток производства ХММ из осины, которую отбеливают в одну ступень пероксидом водорода. Мощность потока – 30 тыс. м³ осины в год [464]. Известно широкое использование лиственной древесины на Котласском ЦБК, где осина перерабатывается совместно с березой [465]. Однако лиственные породы в ЦБП используются совершенно недостаточно, тем более осина на специализированных линиях. Во многих случаях осина как порода – пионер с быстрым ростом в молодом возрасте рассматривается как некая «сорная трава», которую надо «выполоть», чтобы она «не мешала» расти хвойным [466]. Вместе с тем эта порода относится к быстрорастущим и может служить источником сырья для разных отраслей промышленности. Например, в Карелии одна из форм осины – зеленокорая – в возрасте 55 лет имеет запас 192 м³/га, т. е. средний прирост ее составляет 3,5 м³ в год [467]. Хотя осина поражается сердцевинной гнилью уже в 25–30-летнем возрасте, но указанная форма имеет наименьший процент – всего 10,2%, тогда как у других форм в том же возрасте фаутиность достигает 20–23% [468]. Зеленокорая осина в условиях Южной Карелии в возрасте 51 года достигает в высоту 21 м при диаметре на высоте 1,3 м 27 см. Плотность древесины ее в абс. сух. состоянии составляет в среднем по стволу 0,417 г/см³, т. е. выше нежели у ели [468]. В 1997 г. участие осины в эксплуатационном фонде возросло до 3,0% при ликвидном запасе ее 8,3 млн м³ [466]. Однако и это стало «доброй» традицией, никаких мер по эффективному промышленному ее использованию не предпринимается. Не лучше обстоит дело с использованием в Карелии такой важной лесообразующей породы как береза, доля которой в лесозексплуатационном фонде в 1997 г. составляла 15,7% [466]. Значение ее для лесовосстановления, как укрывающей ель, и для промышленной переработки отмечалось в литературе неоднократно, например, в обширной

статье, посвященной этой породе [469]. О широком использовании березы для производства сульфатной целлюлозы свидетельствует реконструкция крупного предприятия, где для ее переработки выделена специальная линия непрерывной варки типа Камюр [470]. В Финляндии ежегодно используется около 9 млн м³ березы, причем 3 млн м³ из них импортируется из РФ [471], в том числе Карелия экспортирует около 700 тыс. м³ ежегодно. Хотя береза используется в основном при производстве сульфатной целлюлозы, тем не менее известны экспериментальные работы по получению из нее ТММ и ХТММ. Так, были проведены исследования по выработке из белой березы ТММ для газетной бумаги. Полученная древесная масса имела пониженные значения основных характеристик ТММ. Тем не менее введение ее в количестве 30% в композицию опытной газетной бумаги не привело к существенному снижению ее свойств [472]. Переход от ТММ к ХТММ позволил получить волокнистый полуфабрикат, отвечающий требованиям для этого вида бумаги [473]. При расходе 5% сульфита натрия и 5% гидроксида натрия из древесины березы была получена ХТММ с разрывной длиной 2900–4800 м при белизне 55% и более [474].

Таблица 5.38. Механические показатели небеленой сульфитной еловой целлюлозы и ДДМ из ели и осины [461]

Вид полуфабриката	Разрывная длина, м	Сопротивление		
		раздира- нию, г	продавли- ванию, кг/см ²	излому, ч. дв. перегибов на 180°
Небеленая сульфитная целлюлоза	4280	92	2,30	314
ДДМ из ели	2660	39	0,65	1
ДДМ из осины	1830	34	0,40	0

Особо следует подчеркнуть использование березы как основного вида древесного сырья при производстве так называемой полуцеллюлозы-полуфабриката с выходом 75–80% от исх. древесины при варке моносульфитным (нейтральносульфитным) способом. Этот вид волокнистого материала оказался наиболее оптимальным при производстве гофрированного картона, средний слой которого (гофра) состоит из полуцеллюлозы [475]. Гофрокартон широко применяется в качестве тары во многих странах. Кроме того, березовая полуцеллюлоза используется в составе других видов картона и различных бумаг.

Как следует из изложенного, до сих пор не удалось получить механическим воздействием (дефибрированием, размолом) высококачественной волокнистой массы. Развитие технологий ХТММ и ХММ было вызвано ограниченностью применения ТММ. Для получения качественных волокнистых полуфабрикатов широкого спектра применения потребовалось в той или иной степени подвергнуть исходное древесное сырье химико-термиче-

ской обработке. Тем не менее и в этих случаях получение волокнистой массы потребовало большого расхода энергии. Высокий выход массы связан с высоким энергопотреблением. Недаром производство ТММ нашло широкое применение в странах с дешевой электроэнергией и развитой деревообрабатывающей промышленностью, поставляющей из отходов технологическую щепу ЦБП, к которым в первую очередь относятся Канада и Норвегия. Одновременно следует отметить объемное потребление в промышленно развитых странах древесины лиственных пород, что уже отмечалось неоднократно. Если в производстве ДДМ практически используется в основном тополь (европейские страны), то при выработке ТММ, ХТММ и ХММ и другие лиственные породы [476], особенно осина [464]. При этом очевидно стремление организовать потоки по переработке древесины разных пород, но с примерно одинаковыми свойствами (плотность, структура ткани, содержание прозенхимных клеток и т. п.). В частности, к ели добавляют осину, а не березу или др. породы с высокой плотностью [464]. При хаотической смеси пород не удастся отработать режим производства качественного волокнистого полуфабриката, о чем свидетельствует опыт работы Сыктывкарского ЛПК [477]. При выработке ТММ, ХТММ наметилась тенденция технологии «нулевого» сброса, что в еще большей степени удорожает их себестоимость [456, 457].

В СССР, а затем в РФ лесные ресурсы не находили должного эффективного применения. Например, отмечалось, что в 1990 г. из всей переработанной в ЦБП древесины лиственные породы составляли 9,5 млн м^3 или всего 19,5% общего ее количества, а технологическая щепка со стороны – лишь 22,5%, что рассматривалось как совершенно недостаточно полное использование отходов лесопиления и деревообработки [478]. Особо подчеркивалось, что именно в европейской части РФ, где сосредоточены основные предприятия ЦБП, недорубы лиственных пород составляют 75–95%, тогда как береза представляет собой прекрасное сырье для производства целлюлозы, а осина – древесной массы [478]. С другой стороны, лишь треть предприятий (200 из 586) Минлеспрома, занятых переработкой древесины, производили технологическую щепу для ЦБП [479]. В то же время специализированные линии по наиболее эффективному использованию березы и осины имели единичный характер. При этом в некоторых регионах, как например, в Карелии, «нежелание» использовать лиственные породы в ЦБП обосновывается якобы невозможностью получения из них качественной продукции, хотя весь мировой опыт говорит об обратном. Так, например, ХТММ из осины по своим показателям приближается к аналогичному еловому полуфабрикату, а по белизне, способности к отбелке и стабильности белизны, а также по удельному расходу энергии превосходит ее, что уже отмечалось выше.

Обращаясь к производству сульфатной целлюлозы как к «монопольному» виду, необходимо обратить внимание на те серьезные изменения, которые произошли в технологии и расходах при выработке беленой целлюлозы в связи с проблемой загрязнения природной среды и быта человека производными диоксиана. Ранее неоднократно отмечалось, что небеленая сульфатная целлюлоза имеет пониженный выход по сравнению с сульфитной при большем содержании остаточного лигнина. Для того чтобы отбелить сульфатную целлюлозу с сохранением ее физико-механических свойств и при отбелке снизить поступление в водоемы хлорорганических соединений до требований нормативных документов или вообще прекратить их выбросы, пришлось разрабатывать режимы варки, приводящие к снижению в небеленой целлюлозе остаточного лигнина. Это в свою очередь ведет к снижению выхода целлюлозы из исх. древесины, повышению расхода гидроксида натрия, повышению нагрузки на выпарные установки, снижению производительности варочного оборудования и т. д. В итоге выход небеленой целлюлозы уменьшился с 43,7 до 42,5%, а расход щелочи возрос с 20,6 до 25,7% на т целлюлозы [480]. Это значит, что удельный расход гидроксида натрия возрос с 470 до 605 кг на 1 т целлюлозы. Отбелка значительно усложнилась, так как приходится вводить новые реагенты и дополнительные ступени обработки (один из вариантов отбелки кратко рассмотрен выше). Все это ведет к удорожанию производимой целлюлозы. А если к этому добавить непрерывный рост стоимости энергоносителей, то ситуация с производством беленой сульфатной целлюлозы как основного волокнистого полуфабриката становится проблематичной. Тем не менее каких-либо заметных сдвигов по переориентации производства беленой целлюлозы не происходит. По-нашему мнению, основным и решающим аргументом в пользу сульфатной целлюлозы выступает отлаженная и четко работающая система регенерации, т. е. возврат основной части химикатов и обеспечение процесса производства целлюлозы тепловой энергией за счет сжигания органической части щелоков. Такая система отсутствует при производстве сульфитных видов целлюлозы на натриевом основании, как самого пока доступного и обеспечивающего гибкость процессов варки. Это тупиковое положение будет продолжаться пока не будут разработаны приемлемые способы регенерации щелоков на натриевом основании и/или не будет производиться из них высокостойкая продукция, оправдывающая все затраты на ее производство и выработку целлюлозы.

В целом следует отметить неблагоприятные тенденции в развитии ЦБП для европейских стран с развитым лесным комплексом. К ним можно отнести в первую очередь смещение ЦБП в южные регионы – более интенсивное развитие ЦБП в южных штатах США, странах Латинской

Америки, южной и юго-восточной Азии и т. п. Это обусловлено возможностью выращивания древесных пород с ускоренным оборотом рубки, высокой производительностью древостоев, в особенности лиственных пород, меньшими затратами при строительстве и эксплуатации предприятий, более низкой стоимостью рабочей силы и т. д. В частности, согласно СМИ компания Stora-Enso планирует закрыть 2 предприятия в Швеции, 2 – в Финляндии, 2 – во Франции, но начать строительство ЦБ предприятий в странах Латинской Америки. Следует отметить, что ЦБП такой страны как Финляндия за последние 4 года столкнулась с серьезными экономическими трудностями и соответственно снижением ее конкурентоспособности [482]. На наш взгляд, монополизм сульфатного способа ограничивает возможности ЦБП в производстве качественных видов целлюлозы и соответственно бумажно-картонной продукции. Хотя этот способ в настоящее время рассматривается как самодостаточный (система регенерации позволяет производить собственно целлюлозу без привлечения значительных источников энергии со стороны), но он не открывает новых возможностей при изменении ситуаций на рынках сырья, готовой продукции и энергии. Сульфитный способ в целом не самодостаточен, но он имеет перспективы в создании новых технологий, в особенности в области утилизации его отходов с получением высокостойкой продукции, в том числе энергоносителей широкого применения. Сложившуюся ситуацию невозможно изменить без широких научных исследований в области химии древесины и смежных областей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tschudin P. F.* Der Weg der Papierindustrie von der Industrialisierung zur Automation // *Das Papier*. 1988. Vol. 42. N 1. S. 1–9.
2. *Paasche P.* Gedenken an den 200. Todestag von Jakob Christian Schaffer (1718–1790) // *Zellstoff und Papier*. 1990. Vol. 39. N 4. S. 152–154.
3. *Wulsch F., Holtappels H.* Die Imprägnierungsgeschwindigkeiten und der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Durchtränkung der Hackschnitzel im Ca-Bisulfitaufschluß // *Das Papier*. 1963. Vol. 17. N 12. S. 702–710.
4. *Аракин И. Е., Эштайберг М. Г.* Исследование кинетики пропитки щепы в процессе сульфитной варки целлюлозы // *Сб. Варка сульфитной целлюлозы. ЦНИИТЭИ. М., 1964. С. 3–15.*
5. Справочник бумажника. Т. 1. М.: «Лесная пром-сть». 1964. 842 с.
6. *Wacek A. V., Grablowitz O., Oberbichler W.* Über den Einfluß vom Sauerstoff auf den Sulfitkochprozeß // *Papier*. 1966. Vol. 20. N 7. S. 376–380.
7. *Vilamo T. E. H.* Патент № 33722 (Финляндия). Кл. 55в, 1/01; (Д21с). Заявл. 17.09.55, опубл. 15.08.64. Способ пропитки целлюлозосодержащего материала, например щепы, варочной жидкостью путем меняющегося давления. Цитируется по РЖХим. 1965. 17 С297П.

8. Мельников С. Ф. Опыт применения переменного гидравлического давления при пропитке щепы // Бум. пром-сть. 1958. № 8. С. 11–12.

9. Enroth A. H. Sulfiittiselluloosan keittomenetelmä. Патент № 33976 (Финляндия). Кл. 55в, 1/20; (Д21С). Заявл. 08.03.58, опубл. 15.12.64. Цитируется по РЖХим. 1967. 4С323П.

10. Никитин В. М. О роли основания при сульфитной делигнификации древесины // Бум. пром-сть. 1966. № 11. С. 3–5.

11. Элиашберг М. Г., Ефремов Ю. Н. Низкотемпературная сульфитная варка // Бум. пром-сть. 1966. № 9. С. 6–9.

12. Пелевин Ю. А., Крюкова З. М., Себелева Г. В. Изменение химического состава еловой древесины в процессе кислой сульфитной варки // Химия древесины. 1975. № 6. С. 35–37.

13. Minard G. M. Sulphite pulp: obsolescence or maturity? // Pulp and Paper Mag. Canada. 1964. Vol. 65. NC. P. 79–82. Цитируется по РЖХим. 1964. 20С176.

14. Evans I. C. W., Dyer H. International sulphite pulping conference – a big success // Paper Trade J. 1964. Vol. 148. N 26. P. 30–37.

15. Розенбергер Н. А. О различной растворимости твердых лигносульфонатов при сульфитной варке целлюлозы // Бум. пром-сть. 1957. № 10. С. 4–7.

16. Бутко Ю. Г. Исследование процесса сульфитной варки с растворимыми основаниями // Бум. пром-сть. 1958. № 7. С. 2–6.

17. Непенин Ю. Н., Буевская А. Д. Сульфонирование лигнина при сульфитной варке на различных основаниях // Бум. пром-сть. 1965. № 12. С. 3–6.

18. Розенбергер Н. А., Напханенко З. С. О влиянии природы основания на сульфитную варку еловой древесины // Бум. пром-сть. 1965. № 6. С. 3–7.

19. Элиашберг М. Г., Цыпкина М. Н. Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на аммониевом основании // Бум. пром-сть. 1959. № 12. С. 2–6.

20. Галуцак Г. Г. Опыт варки сульфитной целлюлозы с кислотой на аммониевом основании // Бум. пром-сть. 1961. № 6. С. 12–16.

21. Элиашберг М. Г. Варка сульфитной целлюлозы с кислотой, содержащей аммониевое основание // Бум. пром-сть. 1967. № 2. С. 23–24.

22. Савгира Н. Е., Пономарев О. И. Охрана водных ресурсов в целлюлозно-бумажном производстве. Обз. инф. ВНИПИИЛеспром. М., 1988. 48 с. (Охрана окруж. среды. Вып. 5).

23. Воробьев А. К., Смирнова Н. А. Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на растворимом основании // Реф. инф. Хим. переработка древесины. 1965. № 7. С. 3–5.

24. Annergren G. E., Rudholm S. A. On the stabilization of glucomannan in the pulping processes // Svensk papperstidn. 1960. Vol. 63. N 18. P. 591–600.

25. Annergren G. E., Croon I., Enstrom B. F., Rydholm S. A. On the stabilization of spruce glucomannan in wood and holocellulose // Svensk papperstidn. 1961. Vol. 64. N 10. P. 386–393.

26. Ogait A. Vorbehandlung von Tannen – und Fichtenholz – Hackschnitzeln zur Gewinnung von Zellstoff nach dem sauren Verfahren. Патент № 1134577 (ФРГ), кл. 55в, 1/20 (Д21с).

Verfahren zur Vorbehandlung von Holz vor der Sulfitkochung. Патент № 1098804 (ФРГ).

Verfahren zur Vorbehandlung von Holz vor der Sulfitkochung. Патент № 1204512 (ФРГ).

27. *Ogait A.* Verfahren zur Vorbehandlung von Holz vor der Sulfitekochung. Патент № 1190318 (ФРГ). Кл. 55в, 1/20 (Д21с).
28. *Жеребов Л. П., Милов Б. Г., Четвериков Н. М., Волина М. М.* О параметрах непрерывной варки сульфитной целлюлозы // Бум. пром-сть. 1958. № 5. С. 2–5.
29. *Annergren G., Backlund A.* Continuos sulphite cooking // *Pulp and Paper Mag. Canada*. 1966. Vol. 67. N 4. P. 220–224. Цитируется по РЖХим. 1967. 3С312.
30. First continuous cooking for acid sulphite (W. Germ.) // *Pulp and Paper Internat*. 1966. Vol. 8. P. 63. Цитируется по РЖХим. 1966. 23С384.
31. *Haas H.* Erfahrungen mit dem kontinuierlichen Kocher und der Bleicherei – Diffusionswasche in der neuen Waldhof Silfit-Zellstoff-Anlage // *Das Papier*. 1969. Vol. 23. N 10A. S. 653–659.
32. *Wurz O.* Magnesium als Base beim Sulfiterverfahren // *Wochenbl. Papierfabr.* 1966. Vol. 94. N 13. S. 467–468. 470. Цитируется по РЖХим. 1967. 11С311.
33. *Коробейников М. Ф., Тарасов С. А.* Совершенствование производства целлюлозы // Бум. пром-сть. 1964. № 2. С. 18–20.
34. *Sadler H., Trantina O.* Über die Herstellung von Eukalyptuszellstoff nach dem Sulfiterverfahren // *Holzforsch. und Holzverwert.* 1957. Vol. 9. N 3. S. 37–45.
35. *Schoon N. H.* The reaction between thiosulphate and wood during sulphite cooking // *Svensk papperstidn.* 1961. Vol. 64. N 17. P. 624–633.
36. *Schoon N. H.* Formation and reactions of thiosulphate during the sulphite cellulose process // *Doktorscavhandl. chalmers tekn. hogskola*. 1962. N 35. 20 p. Цитируется по РЖХим. 1964. 20С265.
37. *Ingruber O. V.* Chemical equilibria in heated sulphite solutions // *Pulp and Paper Mag. Canada*. 1965. Vol. 66. N 44. T215–T228. Цитируется по РЖХим. 1865. 22С220.
38. *Христюк И. А.* Стабильность варочной кислоты при сульфитной варке с перепуском щелока // Научн. тр. ЦНИИБ. М.; Л., 1957. Вып. 42. С. 29–47.
39. *Непенин Ю. Н., Буевская А. Д., Нарницкая Р. А.* Стабильность сульфитной варочной кислоты, содержащей растворимые основания // *Лесной журнал*. 1967. № 3. С. 125–129.
40. *Непенин Н. Н., Хвиюзов П. В.* Изучение вопросов регенерации // Материалы ЦНИИБ. 1933. Вып. 11(Х). С. 3–26.
41. *Parck C., Samuelson O.* Die Bildung von Methylalkohol wahrend der Sulfitekochung // *Svensk papperstidn.* 1955. Vol. 58. N 2. P. 31–32.
42. *Annergren G. E., Croon J.* The behaviour of acetyl groups during acid sulphite pulping of birch wood // *Svensk paperstidn.* 1961. Vol. 64. N 17. P. 618–623.
43. *Burczyk B., Bukala M. V.* Превращение терпеновых углеводов, присутствующих в еловой древесине, в процессах получения сульфитной целлюлозы. II Действие водных растворов SO₂ на α- и β-пинен в производственных условиях (пер. с польск.) // *Chem. stosow.* 1963. Vol. 7. N 4. S. 661–678 (польск.). Цитируется по РЖХим. 1964. 14П13.
44. *Soteland N., Ellefsen O.* Investigations on volatile components in connection with magnesium sulphite digestion // *Norsk skogind.* 1966. Vol. 20. N 4. P. 128–137. Цитируется по РЖХим. 1967. 15С298.
45. *Pohland D., Behrens U., Leibnitz E.* Untersuchungen zur technischen Verhefung von Sulfitablauge // *Zellstoff und Papier*. 1968. Vol. 17. N 1. S. 5–10.
46. *Гелес И. С., Васильева Н. А., Болотин Д. Б.* Использование газовой хроматографии для контроля состава летучих нейтральных веществ при переработке

сульфитных щелоков и гидролизатов // Научн.-техн. рефер. сб. Гидролизное производство. 1982. № 6. С. 12–14.

47. Непенин Ю. Н., Кузнецкий В. В. Химические изменения в процессе сульфитной варки на натриевом основании // Бум. пром-сть. 1958. № 5. С. 7–9.

48. Непенин Н. Н. Производство сульфитной целлюлозы. Т. 1. М., 1976. 624 с.
б Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 1. М.; Л., 1956. 748 с.

49. Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А., Соколов О. М. и др. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М., 1989. 360 с.

50. Rzedowski W. Rozwoj produkcji drozdzy paszowych // Przem. fermentacyjny. 1963. Vol. 6. N 9. S. 205–206. Цитируется по РЖХим. 1964. 10P245.

51. Андреев А., Агафонов И. Гидролизный спирт и кормовые дрожжи из непившевого сырья // Плановое хоз-во. 1964. № 1. С. 63–65.

52. Козлов А. И. Гидролизная промышленность к 50-летию образования Союза ССР // Реф. сб. Гидролизное производство. 1972. Вып. 11 (42). С. 1–4.

53. Rieche A., Martini A., Loenz M. Die Verhefung von Fichtenholz-Sulfitablauge und daraus gewonnene Maische und Schlempe // Zellstoff und Papier. 1966. Vol. 15. N 7. S. 205–206.

54. Peppler H. J. Aminoacid composition of yeast grown of different spent sulphite liquors // Agric. and Food Chem. 1965. Vol. 13. N 1. P. 34–36. Цитируется по РЖХим. 1965. 23П16.

55. Shaw A. C. Polysaccharide in Sulfitablauge (пер. с англ.) // Pulp Paper Mag. Can. 1956. Vol. 57. N 1. P. 95–97. Цитируется по Papier. 1956. Vol. 10. N 13/14. L63.

56. Бутко Ю. Г. Влияние длительности варки и концентрации SO_2 в варочной кислоте на выход сахаров в щелоке // Тр. ЛТИ им. В. М. Молотова. 1956. Вып. 4. С. 120–131.

57. Бутко Ю. Г. Влияние количества основания (CaO) в варочной кислоте и конечной температуры варки на выход сахаров в сульфитном щелоке // Тр. ЛТИ ЦБП. 1959. Вып. 7. С. 105–114.

58. Eriksson E., Samuelson O. Isolation of ghemicellulose from sulfite cooking liquors. Part 1. Acid sulfite cooking // Svensk papperstidn. 1962. Vol. 65. N 16. P. 600–605.

59. Samuelson O., Simonson R. The formation of aldonic acids during acid sulfite cooking // Svensk papperstidn. 1962. Vol. 65. N 18. P. 685–689.

60. Шарков В. Т., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз. М., 1972. 440 с.

61. Бутко Ю. Г. Влияние вида основания на выход сахаров в сульфитном щелоке // Тр. ЛТИ ЦБП. 1961. Вып. 8. С. 58–65.

62. Pszonka B. Przebieg hydrolizy hemiceluloz w procesie siarczynowego roztwarzania drewna // Przegl. papiern. 1965. Vol. 21. N 10. S. 311–314. Цитируется по РЖХим. 1966. 15C330.

63. Slavik J. K otazke rozkladu cukrov pri sulfitovej varke // Papir a celul. 1965. Vol. 20. N 2. S. 33–36. Цитируется по РЖХим. 1965. 15C306.

64. Eriksson E., Samuelson O., Viale A. Adsorption of hemicellulose isolated from sulfite cooking liquors by cellulose fibers // Svensk papperstidn. 1963. Vol. 66. N 10. P. 403–406.

65. Lengyel P. Состав и количество отработанного сульфитного щелока в ВНР (пер. с венг.) // Papiripar. 1966. Vol. 10. N 2. S. 42–45. Цитируется по РЖХим. 1967 3C339.

66. Гельфер Е. М. Оптимальное содержание основания в варочной кислоте // Бум. пром-сть. 1963. № 5. С. 25–26.
67. Сапоницкий С. А. Использование сульфитных шелоков. М., 1965. 284 с.
68. Пузырев С. А. Добиваться наилучших результатов по всем показателям производства целлюлозы // Бум. пром-сть. 1961. № 4. С. 3–4.
69. Bryce I. R. G., Lamed S., Tomlinson G. H. // Pulping with magnesia base liquors a comparison of pulp properties // Pulp and Paper Mag. Canada. 1964. Vol. 65. N 3. T. 155–T. 160. Цитируется по РЖХим. 1964. 18С263.
70. Arnold G. C. World's first continuous magnesite system: after seven months operation // Paper Trade J. 1964. Vol. 148. N 41. P. 28–34.
71. Eyken H. K. Continuous magnesite for newsprint // Pulp and Paper Mag. Canada. 1964. Vol. 65. N 9. P. 103–117. Цитируется по РЖХим. 1965. 9С259.
72. St. Croix converts successfully to magnesium bisulphite pulping // Paper Trade J. 1965. Vol. 149. N 8. P. 50–52. Цитируется по РЖХим. 1966. 11С316.
73. Burrows D. Great Lakes completes conversion to magnesium bisulphite pulping // Paper Trade J. 1964. Vol. 148. N 21. P. 30–33. Цитируется по РЖХим. 1965. 1С205.
74. Keef R. C. Magnesium bisulfite recovery startup // Tappi. 1971. Vol. 54. N 4. P. 564–567.
75. Sweden's new magnesite pulp mill / Worlds Paper Trade Rew. 1962. Vol. 158. N 10. P. 779–780, 783, 784, 786. Цитируется по РЖХим. 1963. 5Т354.
76. Бобров А. И., Полуэктов С. А., Шалеев А. Н. и др. Производство бисульфитной целлюлозы из лиственной древесины. (Опыт Кайского целлюлозного завода). Реф. инф. Химич. переработка древесины. 1967. № 10. С. 3–6.
77. Stark H., Eichinger R. Magnesite-Zellstoff in der Papiererzeugung // Wochenblatt für Papierfabrikation. 1979. Vol. 107. N 2. S. 51–56.
78. Hojnós J., Shadik K. Erfahrungen mit dem Fluidregenerierungssystem Copeland für Magnesiumsulfitablaugen // Zellstoff und Papier. 1985. N 2. P. 52–54.
79. Hornke R. Erfahrungen mit dem Lenzinger Magnesiumbisulfitverfahren // Papier. 1965. Vol. 19. N 10A. S. 685–688.
80. Hornke R., Doderlein R., Danminger H. Gegenüberstellung charakteristische Merkmale beim Holzaufschluß mit Magnesiumbisulfit im Vergleich zu Kalziumbisulfit // Das Papier. 1966. Vol. 20. N 12. S. 873–876.
81. Umweltschutzprojekt der Hallein Papier AG: ein großer Erfolg für die Umwelt durch die neue Zellstoffherzeugung // Papier aus Österreich. 1988. N 10. S. 18–20, 22.
82. Vethe A., Loras V., Loschbrandt F. Undersokelser over utbytte og egenskaper hos ublekte og blekte granmasser // Norsk skogind. 1963. Vol. 17. N 2. P. 37–44. Цитируется по РЖХим. 1963. 19Т338.
83. Virkola N. E., Jarvela O., Vartiainen V. Comparison of various pulping methods utilizing pine wood (*Pinus silvestris*) as raw material // Paperi ja Puu. 1965. Vol. 47. N 10. P. 575–598.
84. Harman S. M., Ernest F. M. Comparing soluble basis in bisulphite pulping // Paper Trade J. 1967. Vol. 151. N 9. P. 69–70. Цитируется по РЖХим. 1967. 18С260.
85. Бобров А. И., Турбанова А. Д. Получение целлюлозы из лиственной древесины бисульфитным способом // Сб. тр. ЦНИИБ. 1966. Вып. 1. С. 11–25.
86. Gorham C. F. Conversion from calcium acid sulphite to sodium bisulphite pulping at Baie Comeau // Pulp and Paper Mag. Canada. 1966. Vol. 67. N 1. T.56–T.64. Цитируется по РЖХим. 1966. 23С394.

87. Бондарева Т. А., Мutowина М. Г., Гранкин Ю. В. и др. Совершенствование производства сульфитной целлюлозы на Камском ЦБК // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага и картон. ВНИПИЭИлеспром. 1990. Вып. 9. С. 2–16.

88. Бондарева Т. А., Мutowина М. Г., Просолова В. З. и др. Натрий – бисульфитная целлюлоза для газетной бумаги // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага, картон. ВНИПИЭИлеспром. М., 1990. Вып. 9. С. 16–26.

89. Eriksson E., Samuelson O. Isolation of hemicellulose from sulfite cooking liquors. Part 2. Bisulfite cooking // Svensk papperstidn. 1963. Vol. 66. N 10. P. 407–411.

90. Pereira H., Patt R., Sinner M. Über das Verhalten der Hemicellulosen beim Aufschluss von Fichte mit Magnesiumbisulfitletung // Papperi ja Puu. 1974. Vol. 56. N 4a. P. 321–323, 325–326, 329–330.

91. Eriksson E., Samuelson O. Aldonic acid end groups in hemicellulose and cellulose after bisulfite cooking // Svensk papperstidn. 1963. Vol. 66. N 8. P. 298–300.

92. Примачева Л. Г., Андрианова Т. Н., Половинкина Н. И. и др. Органические кислоты бисульфитных шелоков // Химия древесины. 1989. № 4. С. 72–76.

93. Nelson P. F., Kalkipsakis C. G. The composition of a relief gas from sodium bisulphite pulping of *Pinus radiata* // Holzforsch. 1963. Vol. 17. N 5. S. 134–138.

94. Lapinska I. Исследования варки еловой древесины бисульфитным способом (пер. с польского) // Zesz. probl. postepow nauk roln. 1965. N 52. S. 59–72. Цитируется по РЖХим. 1967. 1С343.

95. Forss K. Possibilities of developing chemical products from spent sulphite liquors // Papperi ja Puu. 1974. Vol. 56. N 3. P. 174–181.

96. Иоффе Л. О. Перспективы совершенствования технологии сульфитной варки на заводах отрасли // Сб. докл. Всесоюз. научно-техн. конференции «Пути повышения эффективности целлюлозно-бумажной промышленности». пгт Коряжма. М., 1988. С. 30–33.

97. Avela E., Hase A., Soila R. Alcohol, furfural and acetic acid yields from calcium and magnesium spent sulphite liquors // Papperi ja Puu. 1969. Vol. 51. N 7. P. 565–570.

98. Kraetr M. Severomoravske celulozky Paskow-priklad maloocbpaolovego kombinatu na zpracovani dreva // Sb. Ped. fac. Plzni. Chem. 1990. S. 53–79. Цитируется по РЖХим «Технологические аспекты охраны окружающей среды». 1991. № 8. 8.85.573.

99. Somer V. Rückgewinnung von SO_2 aus Kochereiabgasen in flüssiger Form und die Einflüsse auf Qualität und Kosten // Das Papier. 1963. Vol. 17. N 10a. S. 568–573.

100. Sulphur dioxide recovery system reaps host of benefits for sulphite mills // Paper Trade J. 1963. Vol. 147. N 36. P. 36–38. Цитируется по РЖХим. 1964. 5С190.

101. Розенбергер Н. А. О сульфитной варке сосновой древесины // Бум. пром-сть. 1956. № 4. С. 5–10.

102. Пен Р. З., Жигалова М. П. О причинах затруднений при сульфитной варке древесины сосны // Тр. Сибир. техн. ин-та. Красноярск, 1966. Сб. 38. С. 154–158.

103. Ковтун Т. Н., Хакимова Ф. Х., Трейманис А. П. Особенности сульфитной делигнификации молодой и спелой древесины сосны // Химия древесины. 1984. № 4. С. 55–59.

104. Hillis W. E., Nelson P., Zadow G. The cause of discolouration of *Pinus radiata* bisulphite pulp // Appita. 1966. Vol. 19. N 4. P. 111–114. Цитируется по РЖХим. 1967. 4С331.

105. *Makkonen H., Virkola N. E.* On the stabilization of glucomannan in two-stage pulping of pine paper pulp // *Paperi ja Puu*. 1964. Vol. 46. N 11. P. 651–664.

106. *Croon J.* En jamforelse mellan gran och tall som ravara for massaprocessen // *Svensk papperstidn.* 1964. Vol. 67. N 11. P. 467–473. Цитируется по РЖХим. 1964. 24С233.

107. *Nelson P. J., Hemingway R. W.* Resin in bisulfite pulp from *Pinus radiata* wood and its relationship to pitch troubles // *Tappi*. 1971. Vol. 54. N 6. P. 968–971.

108. *Canty C., Perry F. G., Woodland L. K.* Pollution vs sulfite pulp mills // *Pulp and Paper*. 1973. Vol. 43. N 1. P. 53–54. Цитируется по Экспресс-инф. ЦБП. 1973. N 23. реф. 202.

109. *Farin W. G.* Flambeau Paper's new solution to sulphite waste liquor disposal // *Paper Trade J.* 1966. Vol. 150. N 3. P. 44–48. Цитируется по РЖХим. 1966. 14С361.

110. *Molsberry M. V.* The burning of calcium base spent sulphite liquor for the production of steam // *Pulp and Paper Mag. Canada*. 1961. Vol. 62. N 12. Т.532–Т.534. Цитируется по РЖХим. 1962. 6Т352.

111. *Wolf H.* Zur Untersuchungen von Magnesium-Bisulfite-Ablaugen // *Chem. Labor. und Betrieb* 1966. Vol. 17. N 8. S. 353–356.

112. *Torgard H.* Регенерация химических реагентов из отработанного щелока от сульфитной варки целлюлозы на магниевом основании (пер. с норв.) // *AJOUR-Tekn. inform.* 1965. Vol. 18. N 11. S. 835–836. Цитируется по РЖХим. 1966. 19С401.

113. *Douglas H. R., Snider I. W. W., Tomlinson G. H.* II Progress report on the use of the turbulent contact absorber for the preparation of magnesite cooking liquor // *Pulp and Paper Mag. Canada*. 1965. Vol. 6. N 6. Т.316–Т.318. Цитируется по РЖХим. 1966. 13С303.

114. *Rogers Ch. E., Matty R. E., Ralston E. L.* Regeneration of magnesium bisulphite pulping liquor and adsorption of sulphur dioxide during regeneration. Патент № 3273961 (США). кл. 23–131. Цитируется по РЖХим. 1968. 4С356П.

115. *Waterstradt H.* Das Sivola-Laugenregenerationsverfahren bei der Tampella Oy in Heinela, Finland // *Papier*. 1962. Vol. 16. N 7. S. 286–289.

116. *Saiha E.* Operating experience with the Sivola recovery process on NSSC liquor // *Paper Trade J.* 1964. Vol. 148. N 23. P. 30–36.

117. *Whittle D. I.* Sulfite and bisulfite pulp mill recovery systems // *Tappi*. 1971. Vol. 54. N 7. P. 1074–1088.

118. *Tenescu S., Cardi C. I.* Соображения о выборе для регенерации отработанных щелоков метода «Стора» и технологии проведения процесса на целлюлозном заводе S.I.C.A. (США) (пер. с франц.) // *Bull Assoc. techn. ind. papet.* 1964. Vol. 18. N 1. S. 15–25. Цитируется по РЖХим. 1965. 20С198.

119. *Фукуи С., Оно М.* (Мицубиси дзосэн кабусики кайся). Способ регенерации натрия из отработанных щелоков, полученных в процессе варки целлюлозы с Na-основанием, в частности сульфитной целлюлозы. Патент № 19601 (Япония). Кл. 39А422.9. Заявл. 25.10.61, опубл. 26.09. 63. Цитируется по РЖХим. 1966. 4С320П.

120. *Fukui S., Ono M., Nakaburi T.* Mitsubishi MRC pulping liquor recovery process // *Techn. Rev.* 1964. Vol. 4. N 1. P. 60–67. Цитируется по РЖХим. 1967. 20С350.

121. Procédé de récupération des lessives résiduelles de la préparation des pâtes de bois. Патент № 1341695 (Франция). Кл. Д. 21с. Заявл. 21.09.62, опублик. 23.09.63. Цитируется по РЖХим. 1965. 18С236П.

122. *Hojnes I.* Direkte Oxydation von Natriumsulfid zu Natriumsulfit als neue Methode der Regenerierung von Na-Sulfitablauge // *Zellstoff und Papier*. 1966. Vol. 12. N 3. S. 67–72.

123. *Rice J. W., Sanyer N.* Direct smelt oxidation for sulphite spent liquor recovery // *Paper Trade J.* 1967. Vol. 151. N 9. P. 70. Цитируется по РЖХим. 1967. 18С288.

124. *Schmidt H.* Die Regenerierung von Natriumsulfitablaugen nach dem Gasfeinverteilungs-Sulfitierungsverfahren. Grundlagen und halbertechnische Versuche // *Zellstoff und Papier*. 1964. N 6. S. 161–167.

125. *Whitney R. P., Han S. T., Bakken I. F., Kesler R. B.* Treatment of spent sulfite liquor. Патент № 2987432 (США) от 06.06.01. Цитируется по РЖХим. 6Т353П.

126. *Whitney R. P., Han S. T., Kesler R. B., Bakken I. F.* Bisulfite method of chemical recovery // *Tappi*. 1965. Vol. 48. N 1. P. 1–6. Цитируется по РЖХим. 1965. 19С267.

127. *Spalding C. M., Halko D. L., Carpenter H. S.* Deep well disposal of spent pulping liquors // *Tappi*. 1965. Vol. 48. N 5. P. 58А–71А. Цитируется по РЖХим. 1966. 24С428.

128. *Castagne M. R.* Report on container-Copeland new NSSC recovery process // *Pulp and Paper Internat.* 1963. Vol. 5. N 13. P. 56–57. Цитируется по РЖХим. 1964. 13С240.

129. *Copeland G. G.* Sulfite : fluidized bed system boasts several advantages // *Pulp and Paper*. 1965. Vol. 39. N 44. P. 38. Цитируется по РЖХим. 1966. 8С336.

130. *Copeland G. G., Overall J. E.* Elimination of sulfite mill wastes by fluid bed treatment // *Amer. Paper Ind.* 1967. Vol. 48. N 3. P. 41–42, 45–49. Цитируется по РЖХим. 1967. 24С541.

131. *Erdman A. Jr.* Spent liquor combustion for fluidized bed processing // *Pulp and Paper*. 1967. Vol. 41. N 3. P. 34. Цитируется по РЖХим. 1967. 15С327.

132. *Христюк И. А., Иоффе Л. О.* Катионообменный способ регенерации растворимых оснований из отработанного сульфитного щелока // *Хим. переработка древесины*. 1963. Сб. 6. С. 5–8.

133. *Иоффе Л. О.* Исследование основных закономерностей катионообменного способа регенерации аммиака из отработанного сульфитного щелока (Из дисс. работы) // *Тр. ВНИИ ЦБП*. 1965. Вып. 50. С. 110–129.

134. *Hodler D. A., Mindler A. B., Manchester D. F.* Further evolution of an ion-exchange recovery process for sulphite pulping // *Pulp and Paper Mag. Canada*. 1965. Vol. 66. N 2. Т.55–Т.64.

135. *Spangler C. V., Davis W. E.* Soluble base recovery process from spent sulfit liquor successfully piloted // *Pulp and Paper*. 1966. Vol. 40. N 51. P. 30–34. Цитируется по РЖХим. 1967. 19С227.

136. *Dubey G. A., McElhinney T. R., Wiley A. I.* Electrodialysis – a new unit operation for recovery of values from spent sulfite liquor // *Tappi*. 1965. Vol. 48. N 2. P. 95–98.

137. *Скачков С. Е., Мазитов Л. А.* Получение углеродных сорбентов из сульфитных щелоков // *Утилизация отходов на предприятиях ЦБП. Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага и картон*. М., 1983. Вып. 9. С. 14–17.

138. New Canadian plant for lignosulphonate // Chem. Age. 1964. Vol. 91. N 2336. P. 639. Цитируется по РЖХим. 1964. 19С311.

139. *Schmidt U.* Herstellung von demethylierten Lignin aus basischem Kalziumlignosulfat-ein Beitrag zur Sulfitablaugenverwertung // Zellstoff und Papier. 1965. Vol. 14. N 3. S. 73–78.

140. *Kleinert T. N.* Sulfitablaugenlignin in der Kunststoffherstellung. I. Abscheidung und Modifikation des Lignins // Holzforsch. und Holzverwert. 1965. Vol. 17. N 4. S. 69–72.

141. *Holderby J. M., Olson H. S., Wegener W. H.* Thermosetting adhesive from electrodyalized lignosulfonates // Tappi. 1967. Vol. 50. N 9. A92–A94. Цитируется по РЖХим. 1968. 8С316.

142. *Виноградова М. А., Копылова А. Ф.* Модифицированные технические лигносульфонаты – наполнители клея при производстве фанеры // Гидрол. и лесохим. пром-сть. 1990. № 8. С. 8.

143. *Levai A., Toth B.* Использование сульфитного щелока после десульфонирования в качестве дубильного материала (пер. с венгер.) // Papiripar. 1964. Vol. 8. N 1. P. 5–11.

144. *Розенберг Л. В., Берлин Ад. А., Визгерт Р. В.* Привитые сополимеры на основе лигносульфоната // Гидрол. и лесохим. пром-сть. 1972. № 5. С. 16–17.

145. *Азарова В. И., Моисеева Т. Ф., Кшановская Т. А., Азаров О. В.* Использование сульфитного щелока и продуктов его переработки в качестве компонентов моющих растворов // Гидрол. и лесохим. пром-сть. 1990. № 8. С. 13–14.

146. *Портная И. Б., Соловьева Т. С., Бобровская М. К., Казикова О. А.* Новые диспергирующие композиции для латексной технологии // Тез. докл. 8 Всесоюз. науч.-техн. конф. «Синтетические латексы, их применение и модифицирование». Воронеж, Июнь 1991. М., 1991. С. 86–87.

147. *Борзенкова А. Я., Дашевская Р. И., Тренникова Г. К., Ельканович И. В.* Пути использования лигносульфонатов в технологии переработки эластомеров // Лесной журнал. 1991. № 4. С. 90–94.

148. *Емельянова И. З., Батракова Т. А.* Новый метод количественного определения редуцирующих сахаров в древесных гидролизатах и в сульфитных щелоках при помощи хроматографии на бумаге // ЖАХ. 1958. Т. XIII. Вып. 1. С. 142–147.

149. *Инишаков М. Д., Сивкова А. П.* Усовершенствованный метод бумажной хроматографии для анализа углеводов сульфитного щелока и предгидролизатов // Науч.-техн. инф. 1961. № 2. С. 40–48.

150. *Pszonka B.* Chromatograficzna metoda oznaczania cukrow w lugach posiaraczynowych // Chem. analit. 1962. Vol. 7. N 3. S. 667–672. Цитируется по РЖХим. 1962. 3П20.

151. *Larsson L. I., Samuelson O.* Sugars in sulfite spent liquor // Svensk papperstidn. 1967. Vol. 70. N 8. P. 571–575.

152. *Sjostrom E., Haglund P., Janson J.* Quantitative determination of carbohydrates in cellulosic materials by gas-liquid chromatography // Svensk papperstidn. 1966. Vol. 69. N 11. P. 381–385.

153. *Sjostrom E.* Gas chromatographic determination of carbohydrates in wood and pulp // Cellulose Chemistry and Technology. 1971. Vol. 5. N 2. P. 139–145.

154. *Суворова Л. А., Кутаева С. Х.* Определение углеводного состава отработанных сульфитных щелоков // Реф. инф. Целлюлоза, бумага, картон. ВНИПИЭ-Илеспром. 1978. № 20. С. 13.

155. *Штрейс Г. Б., Бобров А. И., Бондарева Т. А.* К определению углеводного состава древесины лиственницы и выделенной из нее бисульфитной целлюлозы методом газожидкостной хроматографии. Качественный анализ // *Химия древесины*. Рига, 1972. Вып. 12. С. 79–84.
156. *Харин С. Е., Милюкин М. В., Полянский К. К., Шестов А. Г.* Газо-жидкостная хроматография ацетоальдонитрилов редуцирующих моно- и дисахаридов // *Известия вузов. Пищевая технология*. 1975. № 3. С. 167–169.
157. *Jayme G., Knolle H.* Papierchromatographie von Zuckergemischen auf Glasfaserpapieren // *Angew. Chem*. 1956. Vol. 68. N 7. S. 243–245.
158. *Гелес И. С.* Исследование состава сахаров ускоренным бумажно-хроматографическим методом // *Реф. информ. Химич. переработка древесины*. 1967. № 15. С. 10–12.
159. *Гелес И. С.* Исследование сульфитного щелока производственных варок методом хроматографии на бумаге // *Реф. информ. Химич. переработка древесины*. 1967. Т. 20. С. 10–11.
160. *Гелес И. С., Овчинникова Е. В.* Исследование одноступенчатой бисульфитной варки на магниевом основании // *Реф. информ. Химич. переработка древесины*. 1967. № 24. С. 9–10.
161. *Воробьев Г. И., Мухамедишин К. Д., Девяткин Л. М.* Лесное хозяйство мира. М., 1984. 352 с.
162. *Волков А. Д.* Антропогенное изменение лесов Республики Карелия – современное состояние и перспективы // *Проблемы устойчивого развития лесного комплекса Республики Карелия*. Научн. тр. Петрозаводск, 2000. № 3. С. 3–6.
163. *Васильева Н. А., Коржова М. А.* Химический состав тонкомерной древесины как дополнительного сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // *Физико-химические исследования древесины и ее комплексное использование*. Петрозаводск, 1978. С. 80–81.
164. *Гелес И. С., Коржицкая З. А., Агеева М. И., Васильева Н. А.* Характеристика тонкомерной древесины как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // *Проблемы комплексного использования древесного сырья*. Петрозаводск, 1981. С. 5–58.
165. *Гелес И. С., Коржицкая З. А., Агеева М. И. и др.* Использование тонкомерной древесины от рубок ухода в производстве сульфитной целлюлозы // *Инф. листок*; 44–1981. Карельский ЦНТИ, Петрозаводск.
166. *Гелес И. С., Коржицкая З. А., Васильева Н. А. и др.* К вопросу использования тонкомерной древесины от рубок прореживания в производстве сульфитной целлюлозы // *Древесное сырье и возможности его комплексного использования*. Петрозаводск, 1983. С. 4–38.
167. *Гелес И. С., Коржицкая З. А., Агеева М. А.* Свойства сульфитных целлюлоз из тонкомерной древесины сосны // *Межвуз. сб. науч. работ. Химия и технология целлюлозы и лигнина*. Л. (ЛТА). 1982. С. 23–29.
168. *Mahdalik M., Slavik I.* Beseitigung der Harzschwierigkeiten durch Abänderung des technologischen Verfahrens und durch Dampfen des Holzes vor der Sulfitkochen // *Paperi ja Puu*. 1965. Vol. 47. N 9. P. 503–508.
169. *Гелес И. С.* О связи морфологической структуры трахеид еловой древесины с содержанием лигнина в небеленых сульфитных целлюлозах // *Химия древесины*. 1975. № 3. С. 19–24.

170. Гелес И. С., Левкина Г. М. Влияние морфологии трахеид сосны и ели на результаты сульфитной варки и свойства получаемой небеленой целлюлозы // Лесной журнал. 1994. № 2. С. 96–102.

171. Старостенко Н. П., Непенин Н. Н., Леценко И. Г. Влияние состава смолы на вредностсмолистые свойства целлюлозы // Бум. пром-сть. 1957. № 9. С. 2–5.

172. Flamm E. Harzschwierigkeiten in der Sulfitzellstoffindustrie insbesondere bei Verwendung von Borke als Rohstoff // Holzforch. und Holzverwert. 1963. Vol. 15. N 5. S. 107–109.

173. Гертнер Ф. Химические добавки для борьбы с вредной смолистостью целлюлозы [статья из Швеции] // Бум. пром-сть. 1974. № 6. С. 30–31.

174. Талмуд С. Л., Шпензер Н. П., Блинов Е. П. и др. Снижение смолистости целлюлозы с помощью поверхностноактивных веществ, вводимых в процессе сульфитной варки // Межвуз. сб. научн. тр. Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги. Раздел 3. Химия и технология бумаги. Л. (ЛТИ ЦБП). 1976. Вып. 3. С. 106–112.

175. Старостенко Н. П., Сапунова Н. А., Сиваченко Т. В. Добавки поверхностно-активных веществ при сульфитной варке для обессмоливания целлюлозы из березы // Бум. пром-сть. 1980. № 3. С. 11–12.

176. Шпензер Н. П., Соловьева О. А., Ковалева И. Н. и др. Применение ПАВ для уменьшения смолистости сульфитной целлюлозы // Бум. пром-сть. 1988. № 3. С. 6–7.

177. Rutkowski J. Влияние добавки поверхностно-активных веществ на некоторые реакции и явления варки (пер. с польск.) // Przegl. papiern. 1967. Vol. 23. N 8. S. 256–259. Цитируется по РЖХим. 1968. 16С 323.

178. Боярская Р. К., Романенко Ж. К., Гугнина О. П., Мифтахова Н. И. Применение различных добавок при промывке сульфитной целлюлозы из сосны для снижения ее смолистости // Сб. научн. тр. ВНИИБа. Совершенствование технологий производства сульфитной и сульфатной целлюлозы. Л., 1988. С. 23–28.

179. Кухникова М. С., Пен Р. З., Слесарева Э. В. Обессмоливание и отбелка сульфитной целлюлозы из сибирской сосны (сообщ. 2) // Материалы 2-й научн. конф. Красноярск, 1962. С. 3–12.

180. Гелес И. С. К вопросу использования сульфитных целлюлоз в связи с их обессмоливанием // Лесной журнал. 1998. № 6. С. 94–101.

181. Погожева Т. А., Непенин Ю. Н., Порубова А. Т. Изучение стабильности сульфитной варочной кислоты, приготовленной на щелоках от горячего щелочного облагораживания // Материалы к науч.-техн. конф. 1969 г. химико-технол. факультета. Л. (ЛТА). 1969. С. 66–73.

182. Adler E. Sulfite pulping properties of spruce wood from unpeeled, floated logs. Part 1. Catechol tannins in the surface layer of the sapwood // Svensk papperstidn. 1951. Vol. 54. N 13. P. 445–450.

183. Adler E., Stockman L. Sulfite pulping properties of spruce wood from unpeeled, floated logs. Part II. Sulfite cooking experiments // Svensk papperstidn. 1951. Vol. 54. N 14. P. 477–482.

184. Житков А. В. Утилизация древесной коры. М., 1985. 136 с.

185. Гелес И. С., Коржицкая З. А., Голубева Л. В. О некоторых направлениях переработки щепы из неокоренной древесины и возможности использования вод узлов окорки // Проблемы комплексного использования древесного сырья. Петрозаводск, 1981. С. 59–82.

186. Голубева Л. В. Изучение влияния водозэкстрактивных веществ коры ели на процесс сульфитной варки древесины // Особенности процессов делигнификации при различных добавках. Петрозаводск, 1986. С. 5–22.

187. Гелес И. С., Голубева Л. В. Варочный раствор для получения сульфитной целлюлозы. А.с. № 1151629 (СССР). МКИ Д21С3/06. Бюлл. открытия, изобретения. 1985. № 15. С. 85.

188. Токарев Б. И., Ракутина Н. С., Петрушко Г. И. Влияние примеси коры в сырье на биологическую доброкачественность гидролизатов // Сб. тр. ВНИИ гидрол. и сульфитно-спирт. пром-сти. 1966. Вып. 15. С. 82–87.

189. Гелес И. С., Гусарова Л. А., Васильева Н. А., Коржова М. А. и др. Влияние водозэкстрактивных веществ коры ели на доброкачественность предгидролизатов, гидролизатов и сульфитных щелоков при получении кормового белка // Химия и технология переработки древесины и коры. Петрозаводск, 1990. С. 83–103.

190. Гусарова Л.А., Акура В.Д., Семушина Т.Н. и др. Штамм гриба *Palcilomyces carneus* – продуцент белка на предгидролизатах коры хвойной древесины. А. с. № 1396599 (СССР).

191. Forss K., Jokinen K., Lehtomaki M. Aspect of the pekilo protein process // Paperi ja Puu. 1986. Vol. 68. N 11. P. 839–844.

192. Хазанов С. И. Сульфитные щелока как топливо // Бум. пром-сть. 1960. № 9. С. 17–19.

193. Шамко В. Е. Состояние и перспективы развития сульфитных процессов // Обз. инф. ВНИПИЭИлеспром. М., 1988. 52 с. (Целлюлоза, бумага и картон).

194. Купряшкина Н. В центре внимания – вопросы экологии сульфитно-целлюлозного производства // Бум. пром-сть. 1990. № 2. С. 28–29.

195. Малков Ю. А. Не только инвестиции // Целлюлоза, бумага, картон. 2004. № 2. С. 10–12.

196. Иониты. Всесоюзная промышленная выставка. Геология, нефть, химия. Мин. хим. пром-сти. М., 1957.

197. Элиаишберг М. Г., Цыпкина М. Н., Махновецкая Г. И. и др. Способ получения катионообменной смолы из отработанных сульфитных щелоков. А.с. № 173952 (СССР). Бюл. 1965. № 16.

198. Элиаишберг М. Г., Цыпкина М. Н., Махновецкая Г. И. и др. Способ получения катионообменной смолы из отработанных растворов сульфит-целлюлозного производства. А.с. № 178096 (СССР). Бюл. 1966. № 2. Зависимое от а.с. № 173952.

199. Апельцин И. Е., Клячко В. А., Лурье Ю. Ю., Смирнов А. С. Иониты и их применение. «Стандартгиз». 1949. 252 с.

200. Сергеева В. В., Цыпкина М. Н. Исследование конденсации лигнина при сульфитной варке // Химия древесины. I. Лигнин и его использование. По материалам Всес. совещания. Октябрь. 1966. Рига, 1968. С. 231–239.

201. Станишевская А. Ф. Ионообменные смолы из сульфитных щелоков // Бум. пром-сть. 1961. № 6. С. 7–8.

202. Христюк И. А., Тихомирова Н. Г., Махновецкая Г. И., Ардашникова В. М. Получение катионообменной смолы из сульфитных щелоков // Сб. тр. ВНИИБ. М., 1970. Вып. 57. С. 94–102.

203. Тихомирова И. Г., Ардашникова В. М., Христюк И. А. Ионообменные материалы из отработанного сульфитного щелока, пригодные для использования в

сельском хозяйстве в качестве удобрений // Тез. докл. I-й Всесоюзн. конф. Использование лигнина и его производных в сельском хозяйстве. Рига. 1978. С. 157–159.

204. Гребенюк В. Д., Соболевская Т. Т., Махно А. Г. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 5. С. 407–421.

205. Гончаров С. И., Паранько Н. М., Сутула А. С. и др. Гигиеническая оценка условий сброса сточных вод гальванических производств // Гигиена и санитария. 1993. № 2. С. 16–18.

206. Цыпкина М. Н., Махновецкая Г. И., Сергеева В. В. Об «активной» и «неактивной» сере катионитов // ЖПХ. 1962. Т. XXXV. Вып. 11. С. 2440–2444.

207. Гелес И. С. Новые возможности получения катионитов из лигносульфонатов (на примере бисульфитных щелоков ОАО «Кондопога») // Лесной вестник. 2004. № 1. С. 105–110.

208. Гелес И. С., Коржова М. А. Некоторые характеристики катионитов из лигносульфонатов бисульфитной варки // Лесной вестник. 2005. № 6. С. 71–72.

209. Боярская Р. К., Цыпкина М. Н. Превращение сульфоксильных групп при некоторых обработках лигносульфоновых кислот // Химия древесины. I. Лигнин и его использование. По материалам Всес. совещ. Октябрь. 1966. Рига. 1968. С. 243–251.

210. Боярская Р. К., Цыпкина М. Н. О кислых сульфатных группах в лигносульфоновых кислотах // Сб. тр. ВНИИБ. М., 1970. Вып. 57. С. 81–87.

211. Johnson J. W. Removal of calcium from spent sulphite liquor by ion-exchange // Pulp and Paper. Canada. 1981. Vol. 82. N 4. Т. 127–132.

212. Гелес И. С., Коржова М. А. К вопросу разработки технологии получения катионитов из лигносульфонатов бисульфитной варки или на натриевом основании с минимизацией ущерба поверхностным водам // Лесной вестник. 2003. № 5. С. 86–88.

213. Fellegi J., Ianci Y. Kondenzacie a farebne reakcie ligninu pri vareni dreva v lyku // Sb. Vyskumn. prac z odboru celul a papiera. 1962. N 7. S. 73–89. Цитируется по РЖХим. 1965. 13С298.

214. Tomlinson G. H. New fast cook unveiled by Domtar researchers // Pulp and Paper. 1964. Vol. 38. N 4. P. 7, 9.

215. Domtar unveils new alkafide process // Canad. Chem. Process. 1964. Vol. 48. N 3. P. 52–55. Цитируется по РЖХим. 1964. 19С277.

216. Sutherland D. G. Continuous highspeed cooking of kraft // Tappi. 1963. Vol. 46. N 8. P. 178–181.

217. Castagne M. R. Fast continuous kraft pulping // Pulp and Paper. 1964. Vol. 38. N 3. P. 5–7. Цитируется по РЖХим. 1964. 16С294.

218. Fast cook shrinks pulping costs // Chem. week. 1964. Vol. 94. N 8. P. 42–43. Цитируется по РЖХим. 1964. 19С281.

219. Martin J. L. Two-temperature kraft pulping in a continuous digester // Paper Trade J. 1966. Vol. 150. N 39. P. 50–52. Цитируется по РЖХим. 1967. 15С302.

220. Kleinert T. N. Discussion of results and the principles of rapid delignification // Tappi. 1965. Vol. 48. N 8. P. 447–451.

221. Dyer H. Continuous versus batch pulping: what in meas to Consolidated's Three Rivers mill // Paper Trade. J. 1963. Vol. 147. N 20. P. 28–30. Цитируется по РЖХим. 1964. 2С257.

222. *Annergren G. E., Ohrn O. E., Rudholm S. A.* Kraft pulp quality from batch and continuous cooking // *Svensk papperstidn.* 1963. Vol. 66. N 4. P. 110–114.
223. *Гелес И. С., Коржицкая З. А., Агеева М. Т.* Щелочная варка древесины в присутствии некоторых добавок // Особенности процессов делигнификации при различных добавках. Петрозаводск, 1986. С. 23–40.
224. *Чиркин Г., Тищенко Д.* Окислительно-восстановительные реакции при щелочных варках древесины // *ЖПХ.* 1962. Т. 35. № 1. С. 153–159.
225. *Щеголев В. П., Никитин В. М.* Поведение серы при варке еловой древесины с сернистым натрием // *Бум. пром-сть.* 1964. № 7. С. 3–7.
226. *Жигалов Ю. В., Тищенко Д. В.* О природе серы в сульфатном лигнине // *Материалы науч.-техн. конф. (ЛЛТА).* Л., 1966. Вып. 4. С. 156–160.
227. *Enkvist T.* The existence of thioglignins // *Paperi ja Puu.* 1963. Vol. 45. N 11. P. 649–656.
228. *Hartler N.* Nagra aspekter pa sulfatkokningens oorganiska kemu // *Svensk papperstidn.* 1966. Vol. 69. N 6. P. 191–198. Цитируется по РЖХим. 1967. 10С298.
229. *Lindberg I. J., Tylli H., Majani C.* Notes on the molecular weight and the fractionation of lignin with organic solvents // *Paperi ja Puu.* 1964. Vol. 46. N 9. P. 521–526.
230. *Исидзу А., Оита О., Никано Д., Мигита Н.* Действие щелочной варки на лигнин. VIII. Роль сульфида натрия в щелоке сульфатной варки // *Мокудзай гаккайси.* Mokizai gakkaisi., J. Japan Wood Res. Soc. 1965. Vol. 11. N 3. P. 144–121. Цитируется по РЖХим. 1967. 12С350
231. *Савов К. А., Кирюшина М. Ф., Зарубин М. Я., Султанов В. С.* Конденсационные превращения мономерных моделей лигнина в присутствии мягких нуклеофильных реагентов // *Химия древесины.* 1985. № 6. С. 55–60.
232. *Janson J., Palenius I.* Aspects of the colour of kraft pulp and kraft lignin // *Paperi ja Puu.* 1972. Vol. 54. N 6. P. 343–359.
233. *Чиркин Г. С., Тищенко Д.* Окрашивающие вещества щелочной целлюлозы // *Бум. пром-сть.* 1964. № 5. С. 3–5.
234. *Чиркин Г. С., Тищенко Д. В.* Окрашивающие вещества целлюлозы // *ЖПХ.* 1966. Т. 39. № 2. С. 432–438.
235. *Sarkanen K. V., Chirkin G., Hrutford B. F.* Base-catalyzed hydrolysis of aromatic ether linkages in lignin. 1. The rate of hydrolysis of methoxyl groups by sodium hydroxide // *Tappi.* 1963. Vol. 46. N 6. P. 375–379.
236. *Мроз В., Суревич В.* Влияние параметров процесса варки на белизну сульфатной целлюлозы // *Экспресс-инф. ЦБП.* 1977. № 5. реф. 36.
237. *Химия древесины.* Под редакцией Б. Л. Браунса. Сокр. пер. с англ. М., 1967. 415 с.
238. *Hemingway R. W., Hillis W. E.* Behavior of ellagitannins, gallic acid and ellagic acid under alkaline conditions // *Tappi.* 1971. Vol. 54. N 6. P. 933–936.
239. *Санкин И. Н.* Тенденции развития лесной промышленности США и Канады // *Лесная пром-сть.* 1990. № 9. С. 24–25.
240. *Урясьева Н. Д.* Заготовка щепы на лесосеке в США // *Лесная пром-сть.* 1990. № 10. С. 31.
241. *Нупа М.* Recovery boiler chemistry the picture becomas sharper // *Paperi ja Puu.* 1993. Vol. 75. N 5. P. 310–319.

242. *Hagglund E., Schollin-Borg G.* Untersuchungen über den Einfluß des Zusatzes von Schwarzlauge bei der Sulfatzellstoffkochung // *Das Papier-Fabrikant*. 1932. Vol. XXX. N 23. S. 359–363.

243. *Коссой А. С.* Значение добавок черного щелока при сульфатной варке целлюлозы из лиственной древесины // *Тр. ЛТИ ЦБП*. 1958. Вып. 5. С. 59–63.

244. *Farkas J.* Predimpregnacia ako sucast varneho postupu pri vyrobe sulfatovych vysokovytkovych bunicin // *Papir a celul*. 1963. Vol. 18. N 8. S. 156–160. Цитируется по РЖХим. 1965. 10С295.

245. *Долинко В. В., Загорулько А. А., Красуцкая Л. П.* Влияние лигнина черного березового щелока при варке древесины сосны на выход и качество целлюлозы // *Проблемы в области охраны окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности*. Сб. тр. Киев, 1982. С. 133–137.

246. *Wilson D. F., Hrutfiord B. F. Sekor IV.* Formation of volatile organic compounds in the kraft pulping process // *Tappi*. 1971. Vol. 54. N 7. P. 1094–1098.

247. *Hynninen P.* On the reactions of methyl mercaptan and its oxidation products in air-or steam stripping of sulfate mill condensates // *Paperi ja Puu*. 1971. Vol. 53. N 4a. P. 159–169.

248. *McKean W. T., Hrutfiord B. F., Sarkanen K. V.* Kinetic analysis of odor formation in kraft pulping // *Paper Trade J*. 1965. Vol. 149. N 35. P. 41–42. Цитируется по РЖХим. 1966. 23С401.

249. *Борисов Г. В., Богомолов Б. Д., Леонтьев Ю. А.* Производство одоранта сульфана в ПО «Братский ЛПК» // *Бум. пром-сть*. 1981. № 3. С. 25–27.

250. *Максимов В. Ф., Вольф И. В., Наумов А. В. и др.* Развитие методов очистки газовых выбросов // *Бум. пром-сть*. 1981. № 5. С. 4–5.

251. *Саухин Н. А.* Комплексная очистка отходящих газов и конденсатов // *Бум. пром-сть*. 1985. № 5. С. 7–8.

252. *Широков Ю. П., Телюкин Г. В., Попов А. А., Попова В. П.* Очистка парогазовых выбросов вакуумных выпарных установок // *Бум. пром-сть*. 1987. № 6. С. 4.

253. *Хачатурова Л. В., Новик Е. Р.* Локальная очистка газовых выбросов в ЦБП за рубежом // *Обз. инф. ВНИПИЭИлеспром*. М., 1989. Целлюлоза, бумага, картон. Вып. 15–16. 48 с.

254. *Синицын В. Ю., Донцов А. Г., Губинов Н. А.* Очистка серосодержащих газовых выбросов сульфатно-целлюлозного производства с использованием твердофазных биофильтров // *Бум. пром-сть*. 1991. № 6. С. 17.

255. *Химия древесины*. Пер. с финск. М., 1982. 400 с.

256. *Aronovic S. M., Crowell E. P., Whalen C. D., Burnett B. B.* Determination of low molecular weight organic acids in pulping liquors // *Tappi*. 1971. Vol. 54. N 10. P. 1693–1697.

257. *Farkas J.* Chemizmus a kinetika rozpustania polysacharidov pri sulfatovom varení bukoveho dreva // *Papier a celul*. 1962. Vol. 17. N 6. S. 121–124.

258. *Simonson R.* Isolering av hemicellulosa ur lutar under sulfatkokningen // *Svensk papperstidn*. 1962. Vol. 65. N 20. P. 817–818.

259. *Simonson R.* The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 1. The isolation of hemicellulose fractions from pine sulfate cooking liquors // *Svensk papperstidn*. 1963. Vol. 66. N 20. P. 839–845.

260. *Simonson R.* The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 3. The isolation of hemicellulose fractions from birch sulfate cooking liquors // *Svensk papperstidn.* 1965. Vol. 68. N 8. P. 275–280.

261. *Aurell R.* Kraft pulping of birch. Part 1. The changes in the composition of the wood residue during the cooking process // *Svensk papperstidn.* 1964. Vol. 67. N 2. P. 43–49.

262. *Farkas J., Gaidos J.* Характеристика варочного процесса при производстве сульфатной целлюлозы из березы и сосны (пер. с слов.) // *Sb. Vyskumn. prac. odboru papiera a celul.* 1967. Vol. 22. N 12. S. 57–62. Цитируется по РЖХим. 1968. 11С272.

263. *Croon I., Enstrom B.* The hemicelluloses in sulphate pulp from scots pine // *Svensk papperstidn.* 1962. Vol. 65. N 16. P. 595–599.

264. *Aurell R., Karlsson K.* The 4-0-methyl-D-glucuronic acid content of xylan isolated from birch kraft pulps // *Svensk papperstidn.* 1964. Vol. 67. N 5. P. 167–169.

265. *Clayton D. W.* The alkaline degradation of some hardwood 4-0-methyl-D-glucuronoxyxylans // *Svensk papperstidn.* 1963. Vol. 66. N 4. P. 115–124.

266. *Casebier R. L., Hamilton J. K.* Alkaline degradation of xylans // *Tappi.* 1967. Vol. 50. N 9. P. 441–449.

267. *Yllner S., Enstrom B.* Studien die Adsorption von Xylan an Zellulosefasern während der Sulfatkochung. Teil 2 // *Svensk papperstidn.* 1957. Vol. 60. N 15. P. 549–554. Цитируется по *Zellstoff und Papier.* 1957. N 12. S. 390.

268. *Hartler N., Lund A.* Sorption of xylans on cotton // *Svensk papperstidn.* 1962. Vol. 65. N 23. P. 951–955.

269. *Clayton D. W., Stone I. E.* The redposition of hemicelluloses during pulping. Part 1. The use of a tritium-labelled xylan // *Pulp and Paper Mag. Canada.* 1963. Vol. 64. N 11. T.459–T.468. Цитируется по РЖХим. 1964. 13 С212.

270. *Clayton D. W., Phelps G. R.* The sorption of glucomannan and xylan on α -cellulose woods fibers // *J. Polymer Sci.* 1965. N 11. P. 197–220. Цитируется по РЖХим. 1967. 6С361.

271. *Surewicz W.* The sorption of organic components from cooking liquor by cellulose fibers; its relation to the «dangerous cooking crest» in alkaline pulping. I // *Tappi.* 1962. Vol. 45. N 7. P. 57–578.

272. *Jacopian V.* О поведении гемицеллюлоз в процессе щелочной варки (пер. с польск.) // *Zesz. probl. postepow nauk roln.* 1965. N 52. S. 151–175. Цитируется по РЖХим. 1966. 4С286.

273. *Jayme G., von Koppen A.* Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen // *Das Papier.* 1950. Vol. 4. N 21/22. S. 415–462.

274. *Мосур Л. А., Трущина Н. П., Никитин Я. В., Болотин Д. Б. и др.* Распределение серосодержащих соединений, метанола и этанола в конденсатах сульфатно-целлюлозного производства // *Лесной журнал.* 1991. № 1. С. 106–109.

275. *Комишилов Н. Ф., Пилюгина Л. Г.* Сахара черных щелоков // *Тр. Кар. фил. АН СССР.* 1963. Вып. 38. С. 39–44.

276. *Пилюгина Л. Г., Комишилов Н. Ф.* Оксикислоты черных щелоков // *Там же.* С. 45–52.

277. *Успехи химии целлюлозы и крахмала.* Пер. с англ. М., 1962. 443 с.

278. *Meller A.* The effect of crystalline structure on the alkaline degradation of cellulose fibers // *J. of Polym. Sci.* 1961. Vol. 51. P. 99–109.

279. Широкова М. Н., Крутов С. М., Костина С. П. Состав оксикислотно-лактонной части сульфатного черного щелока // Химия древесины. 1977. № 5. С. 60–63.

280. Киприанов А. И., Ковалев В. Е., Широкова М. Н. и др. Состав органических кислот сульфатного черного щелока от варки древесины пихты // Химия древесины. 1979. № 3. С. 25–29.

281. Киприанов А. И., Прохорчук Т. И., Кибасова Е. Н. и др. Водорастворимые вещества сульфатных щелоков. 3. Состав водорастворимых веществ сульфатных щелоков от варок древесины лиственных пород // Химия древесины. 1981. № 6. С. 26–29.

282. Alen R., Lahtela M., Niemela K., Sjoström E. Formation of hydroxy carboxylic acids from softwood polysaccharides during alkaline pulping // Holzforch. 1985. Vol. 39. N 4. P. 235–238.

283. Niemela K., Alen R., Sjoström E. The formation of carboxylic acids during kraft and kraft-anthra-quinone pulping of birch wood // Holzforsch. 1985. Vol. 39. N 3. P. 167–172.

284. Clayton D. W., Marraccini L. M. The effect of additives on the stability of polysaccharides in hot alkali // Svensk papperstidn. 1966. Vol. 69. N 9. P. 311–321.

285. Gadda L. Kraft pulping with anthraquinone, effect on delignification of the tracheid cell wall // Paperi ja Puu. 1981. N 12. P. 793–797.

286. Бойко Ю. А., Иванов М. А., Крюков В. М., Рачков Г. В. Щелочная варка с использованием антрахинона // Науч.-техн. рефер. сборник. Целлюлоза, бумага и картон. 1980. Вып. 8. С. 3.

287. Borhan G., Popesen J., Birsan M. Fierberea Kraft-antrachinina a lemnului de foioase // Celul. si hirt. 1987. Vol. 36. N 4. S. 159–162. Цитируется по РЖХим. 1988. 20ФБ.

288. Donnini G. P., Black T. J., Holton H. H., Kuthey G. W. 300 alkaline pulping additives: structure-activity relationships // Pulp and Paper Canada. 1983. Vol. 84. N 11. P. 134–140.

289. Чудаков М. И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины (Обзор) // Химия древесины. 1981. № 6. С. 3–18.

290. Чунка Э. И., Стромская Г. М., Вершаль В. В. Щелочная варка с добавками модифицированных препаратов лигнина и черных щелоков // Бум. пром-сть. 1988. № 5. С. 13–14.

291. Запроматов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.

292. Гелес И. С., Коржицкая З. А., Агеева М. И. Щелочная варка древесины в присутствии некоторых добавок // Особенности процессов делигнификации при различных добавках. Петрозаводск, 1986. С. 23–40.

293. Kleppe P. I., Kringstad K. Sulphate pulping by the polysulphide process. I Investigations on spruce and pine // Norsk skogind. 1963. Vol. 17. N 11. P. 428–440. Цитируется по РЖХим. 1964. 15С242.

294. Brooks R. D., Thompson N. S. A chemical characterization kraft and polysulfide pulps cooked in liquors of increasing sulfur content // Tappi. 1964. Vol. 47. N 11. P. 729–732.

295. Sanyer N. Progress and prospects in polysulfide pulping // Tappi. 1968. Vol. 51. N 8. P. 48–51.

296. Kleppe P. J. Polysulfide pulping in a dual-vessel Kamyr digester // Tappi. 1975. Vol. 58. N 8. P. 172–176.

297. Тага Горо, Мияо Сайсэй, Ниси Тадаси. Получение целлюлозы с высоким выходом путем применения полисульфидов. Часть 2. Двухступенчатая варка с применением полисульфидов и щелочных варочных растворов // Камипа гикеси. J. Japan. Techn. Assol. Pulp and Paper Ind. 1964. Vol. 18. N 1. P. 27–31. Цитируется по РЖХим. 1965. 4С258.

298. Мияо Сайсэй, Накано Дзюндзо, Мигита Нобухико. Исследование полисульфидной варки. II. Увеличение выхода целлюлозы при двухступенчатой полисульфидной варке // Mokuzai gakkaiishi, J. Japan Wood Res. Soc. 1964. Vol. 10. N 5. P. 193–199. Цитируется по РЖХим. 1966. 3С300.

299. Lightfoot W. E. New katalyst improves polysulfide liquor makeup, O₂ delignification // Pulp and Paper. 1990. Vol. 64. N 1. P. 88–93. Цитируется по РЖХим. 1991. 1Ф28.

300. Новиков А. И., Маховер С. С. Модифицированная сульфатная варка целлюлозы // Бум. пром-сть. 1991. № 12. С. 3–4.

301. Hartler N. Resent experiences in polysulfide cooking // Tappi. 1967. Vol. 50. N 3. P. 156–160.

302. Драчев А. П., Рудакова В. А., Личутина Т. Ф., Малков Ю. А. Образование летучих соединений серы при полисульфидном методе получения целлюлозы // Бум. пром-сть. 1987. № 6. С. 20–21.

303. Meller A., Ritman B. L. Retention of polysaccharides in kraftpulp II. The effect of borohydride addition to kraft liquor on pulp yield, chemical characteristics and paper making properties of Pinus radiata pulps // Tappi. 1964. Vol. 47. N 1. P. 55–64.

304. Миякэ Мотоо. Сульфатная варка с добавкой восстанавливающих веществ. Часть 1. Поведение полисахаридов при сульфатной варке древесины твердых пород // Камипа гикеси. J. Japan Techn. Assol. Pulp and paper ind. 1966. Vol. 20. N 11. P. 618–625. Цитируется по РЖХим. 1967. 13С340.

305. Diaconescu V., Petrovan S. Beitrag zum Studium der Kinetik des Sulfataufschlusses bei Zusatz von Natriumborhydrid // Cellulose Chemistry and Technology. 1976. Vol. 10. N 3. S. 357–378.

306. Kleiner T. N. Cotton degradation by sodium borohydride in alkaline cooking at 180 °C // Holzforsch. 1966. Vol. 20. N 2. S. 43–45.

307. Aurell R., Hartler N. Sulfate cooking with the addition of reducing agents. Part III. The effect of added sodium borohydride // Tappi. 1963. Vol. 46. N 4. P. 209–215.

308. Косая Г. С. Производство сульфатной вискозной целлюлозы. М., 1966. 181 с.

309. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. II. Производство сульфатной целлюлозы. М., 1963. 936 с.

310. Mao B., Hartler N. Improved modified kraft cooking. Part I. Pretreatment with a sodium sulfide solution // Paperi ja Puu. 1992. Vol. 74. N 6. P. 491–494.

311. Kovasin K. K., Tikka P. Low-kappa kraft pulping and its advantages // Paperi ja Puu. 1993. Vol. 75. N 7. P. 491–497.

312. Engstrom J., Lonnberg B., Pekkala O. Black liquor pretreatment in kraft cooking // Paperi ja Puu. 1994. Vol. 76. N 1–2. P. 59–66.

313. Gullichsen J., Hyvarinen R., Sundgwist H. On the nonuniformity on the kraft cook. Part 2 // Paperi ja Puu. 1995. Vol. 77. N 5. P. 331–337.

314. Kettunen A., Ramark H., Harsia K., Henricson K. Effect of cooking stage EA concentration profiles on softwood kraft pulping // Paperi ja Puu. 1997. Vol. 79. N 4. P. 232–239.

315. *Herschmiller D. W.* A new process for pulping with high initial hydrosulfide concentration // *Tappi J.* 1997. Vol. 80. N 3. P. 115–121.

316. *Jameel H., Gratzl J., Prasad D. Y., Chivukula Sr.* Extending delignification with AQ / Polysulfide // *Tappi. J.* 1995. Vol. 78. N 9. P. 151–160.

317. *Stevenson S.* Sulphite some call it the pulp for all reasons // *Pulp and Paper Can.* 1986. Vol. 87. N 8. P. 89–90.

318. *Огородникова Т. Е., Борохова О. Э., Михайлова Н. П. и др.* Биоконверсия в этанол пентозной фракции гидролизатов растительного сырья // Использование вторичных древесных ресурсов в производстве промышленных товаров, конструкционных материалов и энергии (проблемы, решения, экономика). Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. М., 1990. С. 108–109.

319. *Борохова О. Э., Огородникова Т. Е., Михайлова Н. П.* Сравнительная бро-дильная активность некоторых штаммов дрожжей, усваивающих ксилозу // Гидрол. и лесохим. пром-сть. 1991. № 8. С. 1–4.

320. *Огородникова Т. Е., Кожурова М. В., Борохова О. Э. и др.* Микробиологическая переработка гемицеллюлозы в этанол. Сообщение II. Сбраживание гемицеллюлозных фракций растительных гидролизатов в этанол дрожжами *Pachysolen Tannophilus* // Гидрол. и лесохим. пром-сть. 1992. № 4. С. 6–8.

321. *Гринченко Л. С., Гимашева Р. Г., Выговская А. В. и др.* Биохимическое использование органической части концентрированных щелоков одноступенчатой кислородно-содовой варки целлюлозы // *Химия древесины.* 1981. № 6. С. 23–25.

322. *Findley M. E.* Gewinnung von Lignin und organischen Sauren aus Schwarzlauge der Kraftzellstoffkochung // *Tappi.* 1960. Vol. 43. N 8. P. 183A–188A. Цитируется по *Das Papier.* 1961. Vol. 15. N 2. L. 16.

323. *Hamilton J. K., Thompson N. S.* A chemical composition of kraft and sulphite pulps // *Pulp and Paper Mag. of Canada.* 1960. Vol. 61. N 1. T.263–T.272.

324. *Annergren G., Rydholm S., Vardheim S.* Influence of raw material and pulping process on the chemical composition and physical properties of paper pulps // *Svensk papperstidn.* 1963. Vol. 66. N 6. P. 196–200.

325. *Tomlinson G. H.* Some fundamental differences between kraft and sulphite pulps // *Pulp and Paper Mag. Canada.* 1960. Vol. 61. N 5. T.283–T.288.

326. *Wenzl H. F. J.* Progress in continuous sulphite pulping // *Paper Trade J.* 1965. Vol. 149. N 20. P. 52–54.

327. *Annergren G., Backlund A.* Practical continuous sulfite cooking // *Pulp and Paper.* 1966. Vol. 40. N 6. P. 37.

328. *Date J. L.* Magnesium sulphite processes a challenge to kraft? // *Paper Trade J.* 1965. Vol. 149. N 35. P. 54–56.

329. *Rahm H.* Sulfit versus Sulfat-aus der Sicht des Umweltschutzes // *Das Papier.* 1976. Vol. 30. N 10A. S. 24–32.

330. *Малыгина И. Ф.* Выращивание кормовых дрожжей непрерывным способом на барде упаренного сульфитного щелока // *Химич. переработка древесины.* 1963. Сб. 28. С. 5–6.

331. *Комаров Ф. П., Гугнина О. П., Ружникова Т. Е., Смородина Т. А.* Некоторые вопросы отбелки целлюлозы // *Тр. ВНИИ ЦБП.* 1961. Вып. 47. С. 76–85.

332. *Norstedt J., Samuelson O.* Degradation of cellulose by alkaline hypochlorite // *Svensk papperstidn.* 1965. Vol. 68. N 17. P. 565–571.

333. Димов К., Лалева В. Окисление целлюлозы гипохлоритом натрия в присутствии неорганических ионов и карбамида (пер. с болг.) // Годишник Висш. хим.-технол. институт. София. 1965(1966). Vol. 12. N 2. S. 81–94. Цитируется по РЖХим. 1968. 17С419.

334. Gibson L. M. Two stage hypochlorite peroxide bleaching // South. pulp and paper manufacturer. 1962. Vol. 25. N 12. P. 94, 96. Цитируется по РЖХим. 1964. 8С321.

335. Russell N. A. The initial phase of the aqueous chlorination of kraft pulp meals // Tappi. 1966. Vol. 49. N 9. P. 418–422.

336. Aldrich L. C. Chlorination of southern pine kraft pulp // Paper Trade J. 1967. Vol. 151. N 9. P. 68–69. Цитируется по РЖХим. 1967. 17С272.

337. Вехов В. А., Гаранжа Л. П., Некрасова З. Д., Кулиш Н. Ф. Некоторые закономерности изменения растворимости хлорлигнина в щелочах // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. 1964. № 2. С. 16–17.

338. Аким Л. Е., Вернер М. А., Карпинский М. Н. и др. Изменение содержания функциональных групп при различных процессах получения беленой облагороженной древесной целлюлозы // Хим. переработка древесины. 1963. Сб. 13. С. 6–9.

339. Rothamel L. Fortschritte in der Zellstoffbleiche seit Kriegsende // Papier. 1964. Vol. 18. N 4. S. 174–177.

340. Warrington C. J. Kraft pulp bleaching hassle // Indian pulp and paper. 1967. Vol. 22. N 1. P. 39–42. Цитируется по РЖХим. 1968. 5С246.

341. New process eliminates chlorine and caustic in kraft pulping // Chem. Canada. 1965. Vol. 17. N 3. P. 14. Цитируется по РЖХим. 1966. 10С326.

342. Аким Л. Е., Вайдман Р. И. Получение вискозной облагороженной целлюлозы с применением двуокиси хлора // Тр. ЛТИ ЦБП. М.; Л., 1958. Вып. V. С. 64–70.

343. Комаров Ф. П. Повышение эффективности отбелки целлюлозы двуокисью хлора // Бум. пром-сть. 1961. № 8. С. 11–12.

344. Atkinson E. S., Partridge H. de V. Bleaching progress review // Pulp and paper. 1965. Vol. 39. N 43. P. 33–34. Цитируется по РЖХим. 1966. 16С322.

345. Croon J., Dillen St. Bleaching studies on pulp from Scandinavian softwood // Paper Trade J. 1967. Vol. 151. N 20. P. 55–56.

346. Jack W. Q., Feller L. D. Lower-cost pulp bleaching with chlorine dioxide as the first treatment // Pulp and paper mag. Canada. 1967. Vol. 68. N 9. Т. 461–Т. 471.

347. Hatton J. V. Sequential addition of ClO_2 and Cl_2 in first stage // Paper Trade J. 1967. Vol. 151. N 6. P. 47. Цитируется по РЖХим. 1967. 17С 274.

348. Wawer A., Scribner H. C. Chlorination with mixtures «mostly rewarding» // Pulp and Paper. 1967. Vol. 41. N 20. P. 36–37. Цитируется по РЖХим. 1968. 1С221.

349. Kraft F. Pulp bleaching in the U.S. Part 3 // Pulp and paper. 1963. Vol. 37. N 8. P. 69–72. Цитируется по РЖХим. 1964. 4С203.

350. Liebergott N. The bleaching of pulp // Trend. 1965. N 6. P. 9–11. Цитируется по РЖХим. 1966. 9С343.

351. Slove M. L. Bleaching bisulfite pulps to high reverted brightness // Tappi. 1965. Vol. 48. N 10. P. 121–125.

352. Slove M. L. Advantages of C–E–H–D–P bleaching for high brightness kraft pulp production // Tappi. 1964. Vol. 47. N 12. P. 170–175.

353. *Singh R. P., Andrews D. H.* Modifications in the sequence CEDED in the bleaching of kraft pulp // Paper Trade J. 1965. Vol. 149. N 27. P. 29–30. Цитируется по РЖХим. 1965. 24С312.
354. *Gajdos J.* Экономика отбелки сульфатной целлюлозы (пер. со слов.) // Sb. Vyskumn. prac odboru cel. a papiera. 1965. N 10. S. 203–217. Цитируется по РЖХим. 1967. 15С 310.
355. *Hinrichs D. D.* Отбелка сульфатной целлюлозы двуокисью хлора // Хим. переработка древесины. 1962. № 9. С. 40–51.
356. *Virkola N. E., Jarvela O., Vartianinen V.* Eri keittome netelmien vertailua lahinna valkenevuuden kannalta // Paperi ja Puu. 1963. Vol. 45. N 9. P. 457–481.
357. *Лузина Л. И., Иванова И. С., Перминов Е. Д.* Растворение лигнина и углеводов при многоступенчатой отбелке сульфатной целлюлозы // Бум. пром-сть. 1981. № 4. С. 16–17.
358. *Sarkanen K. V.* The chemistry of delignification in pulp bleaching // Pure and Appl. Chem. 1962. Vol. 5. N 1. P. 219–231.
359. Отбелка целлюлозы. Монография ТАППИ № 27 под ред. У. Г. Рэпсона. Сокр. пер. с англ. М., 1968. 284 с.
360. *Bjorklund J. M., Dahlman O., Mansson K. u др.* Enviromental and health aspects on bleached paper products // STFI meddelande E 90/29. 13 p.
361. *Федоров Л. А.* От Севезо до Уфы // Химия и жизнь. 1991. № 7. С. 3–7.
362. *Федоров Л. А.* Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М., 1993. 266 с.
363. *Федоров Л. А., Яблоков А. В.* Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. М., 1999. 460 с. (Сер. «Уроки XX века»).
364. *Kringstad K. P., Ljungquist P. O., McKague B. A. u др.* Lipophilic compounds in spent bleach liquors // 4 Int. Symp. Wood and Pulping Chem. Paris. Apr. 27–30. 1987. Vol. 1. P. 167–169. Цитируется по РЖХим. 1988. 13Ф26.
365. *Kringstad K. P.* Zellstoffbleiche und Umweltschutz – wie soll es weiter gehen? // Das Papier. 1989. Vol. 43. N 10A. S. 12–19.
366. *Hise R. G.* Split addition of chlorine and pH control for reducing formation of dioxins // Tappi J. 1989. Vol. 72. N 12. P. 121–126.
367. *Kringstad K. P., Johansson L. u др.* The influence of chlorine ratio und oxygen bleaching on the formation of PCDF_s and PCDD_s in pulp bleaching. Part 2.0 full mill study // Tappi. 1989. Vol. 72. N 6. P. 163–170.
368. *Wartiovaara J.* Trends in bleaching in Finland // Paperi ja Puu. 1990. Vol. 72. N 2. P. 117–119.
369. *Hise R. G., Hintz L.* The effect of brownstock washing on the formation of chlorinated dioxins and furans during bleaching // Tappi. 1990. Vol. 73. N 1. P. 185–190.
370. *Voss R. H., Luthe C. E., Fleming B. J. u др.* Some new insights into the origins of dioxins formid during chemical pulp bleaching // Pulp and Paper Canada. 1988. Vol. 89. N 12. T.401–410.
371. *Reeve D. W., Weishar K. M.* Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production. P. IV. The occurrence of chlorinated organic matter in bleached pulp // J. Pulp and Paper Science. 1990. Vol. 16. N 4. P. 118–125.
372. *Че Сан Гун, Луэжанская И. М.* Определение полихлорированных дибензодиоксинов в беленой целлюлозе и сточных водах АО «Братский ЛПК» // Целлюлоза, бумага, картон. 1995. № 11–12. С. 34–35.

373. *McCubbin N., Sprague I. B., Bonsor N.* Kraft mill effluents in Ontario // Pulp and Paper Can. 1990. Vol. 91. N 3. P. 112–116.

374. *Capps C.* Chlorines bleaching days are numbered // Pulp and Paper Int. 1990. Vol. 32. N 4. P. 60–61. Цитируется по РЖХим. 1991. 2Ф41.

375. *Reeve D. W., Earl P. F.* Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production. P.1. Environmental impact and regulation of effluents // Pulp and Paper Can. 1989. Vol. 90. N 4. P. 65–69.

376. *Lunde A., Skramstad J., Carlberg G. E.* Identification mutagenicity and origin of chlorinated thiophenes in kraft bleaching effluent // Paperi ja Puu. 1991. Vol. 73. N 6. P. 522–526.

377. *Никитин В. М., Оболенская А. В.* Окисление лигнина кислородом в щелочной среде // Тр. ЛОЛ ЛТА им. Кирова. 1958. № 80. Ч. II. С. 65–75.

378. *Никитин В. М., Аким Г. Л.* Делигнификация и облагораживание небеленой целлюлозы кислородно-щелочным методом (сообщение II). Там же. С. 77–90.

379. *Аким Г. Л., Протасов А. В.* Отбелка сульфитной целлюлозы из осины молекулярным кислородом // Бум. пром-сть. 1964. № 3. С. 7–9.

380. *Аким Г. Л., Никитин В. М., Гирдюк В. В.* Отбелка сульфатной целлюлозы молекулярным кислородом // Бум. пром-сть. 1965. № 10.

381. *Ватанабе Садаеси.* Способ очистки целлюлозы окислением воздухом. Патент кл. 39A46, № 3909, Япония. заявлено 19.03.60. Оpubл. 9.0662. Цитируется по РЖХим. 1964. 14С292П.

382. *Rerolle P., Claude R.* Усовершенствование процесса делигнификации целлюлозы для бумаги. Патент № 1404605 кл. Д21с (Франция). Заявлено 22.05.64. Оpubл. 24.05.65. Цитируется по РЖХим. 1966. 21С364П.

383. *Robert A., Viallet A., Rerolle P., Andreolety J. P.* Questions an answers on O₂/NaOH bleaching and its practicality // Paper Trade J. 1968. Vol. 152. N 33. P. 40–41. Цитируется по Экспресс-инф. ЦБП. 1968. N 45. реф. 371.

384. *Makkonen H., Pitkanen M., Nikki M.* Oxygen bleaching of a sulphite pulp of easy-bleach grade, with subsequent peroxide bleaching // Paperi ja Puu. 1973. Vol. 55. N 12. P. 947–958.

385. *Makkonen H., Ranua M.* Sauerstoffbleiche der Sulfitzellstoffe // Das Papier. 1975. Vol. 29. N 10A. S. 25–32.

386. *Болотин Д. Б.* Исследование растворимых продуктов кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы. 05.21.03 «Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги». Автореф. дис. ... канд. хим. Л., 1980. 19 с.

387. *Enstrom H. E., Ivnas L., Pettersson B.* Advances in oxygen bleaching. II The oxygen bleaching stage mechanical system // Tappi. 1971. Vol. 54. N 11. P. 1899–1902.

388. *Munro F. C.* The impact of oxygen delignification in Espanola's softwood bleaching sequence // Pulp and Paper Can. 1987. Vol. 88. N 7. T.228–T.232.

389. *Rowlandson G.* Continuous oxygen bleaching in commercial production // Tappi. 1971. Vol. 54. N 6. P. 962–967.

390. *Idner K., Kjellberg N.* Oxygen bleaching of sulphate pulp // Paperi ja Puu. 1989. Vol. 71. N 3. P. 262–268.

391. *Sjostrom E., Valttila O.* Inhibition of carbonydrate degradation during oxygen bleaching. Part 1. Comparison of varios additives // Paperi ja Puu. 1972. Vol. 54. N 11. P. 695–705.

392. Коротко о разном. Использование перекиси водорода в укороченных системах отбелки целлюлозы // Бум. пром-сть. 1986. № 9. С. 19.
393. *Virkova N.* Die Verwendung von Chlordioxid und Peroxyden bei der Bleiche // *Zellstoff und Papier*. 1960. Vol. 9. N 11. S. 412–417.
394. *Finnele F. L., Stalter N. J.* Advantages of hydrogen peroxide for bleaching kraft pulp // *Taper Trade J.* 1967. Vol. 151. N 20. P. 57. Цитируется по РЖХим. 1967. 21С360.
395. *Рачков Г. В., Перминов Е. Д.* Сравнение схем отбелки сульфатной целлюлозы // Бум. пром-сть. 1976. № 5. С. 10–11.
396. *Delattre M. G.* Hydrogen peroxide as a bleaching agent for kraft pulp // *Paperi ja Puu*. 1971. Vol. 53. N 3. P. 117–127.
397. *Paasonen P.* Certain aspects concerning sulphate pulp bleaching with peroxide // *Paperi ja Puu*. 1974. Vol. 59. N 4. P. 696–701.
398. *Lachenal D., Nguyen Thi N. B., Chirat C., Soria L.* Optimum use of H_2O_2 in kraft pulp delignification // *Paperi ja Puu*. 1997. Vol. 79. N 4. P. 252–256.
399. *Secrist R. B., Singh R. P.* Kraft pulp bleaching. II Studies on the ozonation of chemical pulp // *Tappi*. 1971. Vol. 54. N 4. P. 581–584.
400. *Rothenberg S., Robinson D.H., Sohnsonbauch D.K.* Bleaching of oxygen pulp with ozone // *Tappi*. 1975. Vol. 58. N 8. P. 182–186.
401. *Dillner B., Peter W.* Application of MC ozone delignification to bleaching chemical pulp // *Paperi ja Puu*. 1992. Vol. 74. N 9. P. 720–726.
402. *Chirat C., Viardin M. T., Lachenal D.* Protection of cellulose during ozone bleaching // *Paperi ja Puu*. 1993. Vol. 75. N 5. P. 338–342.
403. *Fuhrmann A., Rasimus R., Rautonen R.* Ozone bleaching – new encouraging perspective // *Paperi ja Puu*. 1998. Vol. 80. N 4. P. 243–248.
404. *Bailey C. W., Dence C. W.* Peroxyacetic acid bleaching of chemical pulp // *Tappi*. 1966. Vol. 49. N 1. P. 9–15. Цитируется по РЖХим. 1966. 12С307.
405. *Christiansen C. B., Burroway G. L., Parker W. F.* Laboratory studies of peracetic acid bleaching // *Tappi*. 1966. Vol. 49. N 2. P. 49–52. Цитируется по РЖХим. 1966. 16С324.
406. *Martens M., Siltula M., Winberg K., Renders A.* Peracetic acid in a combined delignification stage with ozone: from laboratory studies to mill demonstration // *Paperi ja Puu*. 1998. Vol. 80. N 4. P. 271–280.
407. *Jakara J., Paren A., Nyman J.* Production and use of different peracids in chemical pulp bleaching // *Ibid.* P. 281–287.
408. *Liebergott N., Van Lierop B., Garner B. C., Kubes G. J.* Bleaching a softwood kraft pulp without chlorine compounds // *Pulp. Conf. Houston*. Okt. 1983. *Tappi. Book 1. Atlanta*. 1983. P. 323–332. Цитируется по РЖХим. 1986. Ч. III. 22Ф23.
409. *Купеева С. А.* Отбелка сульфитной целлюлозы композициями на основе перуксусной кислоты. Специальность 05.21.03. Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева. Химия древесины. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2003. 19 с.
410. *Кротов В. С., Лизунов В. В., Дубицкая Н. И.* Экологически безопасная технология отбелки целлюлозы // Бум. пром-сть. 1991. № 1. С. 24–26.
411. *Cates Dw. H., Eggert C., Yang J. L., Eriksson K. E.* Comparison of effluents from TCF and ECF bleaching of kraft pulps // *Tappi J.* 1995. Vol. 78. N 12. P. 93–98.

412. *Сергеев А. Д., Атьман О. П., Сергеева И. В. и др.* Разработка современной технологии ЕCF отбелки целлюлозы из лиственных пород древесины // Целлюлоза, бумага, картон. 2003. № 7–8. С. 24–25.

413. *Malinen R., Wartiovaara J., Valttila O.* Development of bleached kraft pulp technology in Finland-present state and future prospect // *Paperi ja Puu*. 1991. Vol. 73. N 5. P. 376–383.

414. *Pauksta P. M.* A current perspective on the chlorine debate // *Tappi J.* 1995. Vol. 78. N 7. P. 63–65.

415. *Pryce D. C., Reeve D. W. A.* A survey of ClO₂ delignification practices in Canada // *Tappi J.* 1997. Vol. 80. N 5. P. 153–161.

416. *Mason J. P.* Sulphite mills capitalize on demand for chlorine-free pulp // *Pulp and Paper J.* 1990. Vol. 40. N 6. P. 27.

417. *Gasche U.* Hat das Sulfitverfahren heute noch eine Existenzberechtigung? Vergleich des Sulfitprozesses mit den neuen Aufschlußverfahren // *Papier*. 1990. Vol. 44. N 3. S. 85–91.

418. *Oberholz A.* Was wird aus der chlorbleiche? Blick hinter die Kulissen der Papierverarbeitung // *Umweltmagazin*. 1990. Vol. 19. N 9. S. 56–58. Цитируется по РЖХим. 1991. 7Ф59.

419. *Неволин В. Ф.* Экологически безопасный и рентабельный комбинат, производящий беленую сульфитную целлюлозу // ЦБК. 2001. № 5–6. С. 51–53.

420. *Филатов Б. Н., Шнаков Ф. В.* Особенности варки сульфитной целлюлозы // ЦБК. 2005. № 1. С. 58–60.

421. *Sundquist J.* Towards cleaner technologies in pulp and paper manufacture // *Paperi ja Puu*. 1994. Vol. 76. N 1–2.

422. *Ласкеев П. Х.* Производство древесной массы. М., 1967. 403 с.

423. *Alfthan G. N.* Stone groundwood pulping – a doomed process? // *Paperi ja Puu*. 1974. Vol. 56. N 3. P. 152–156.

424. *Gavelin N. G.* Ch.8. Wood, raw material for mechanical pulp production // *Science and technology of mechanical pulp manufacture*. Lockwood publishing company. N.-Y. 1966. P. 116–121.

425. *Пузырев С. С., Кириленко Т. М., Чижов Г. И.* ДДМ: Пути совершенствования производства и повышения качества // Бум. пром-сть. 1989. № 4. С. 5–6.

426. *Mannstrom B.* Some characteristics of thermomechanical pulp // *Paperi ja Puu*. 1974. Vol. 56. N 3. P. 158–166.

427. Применение рафинированной и термомеханической древесной массы для производства газетной бумаги и бумаги для глубокой печати // Экспресс-инф. Бумага и целлюлоза. М. Вып. 12–77. С. 6.

428. *Кириленко Т. М., Пузырев С. С., Вахрушева В. М.* ТММ – взамен традиционной композиции для изготовления газетной бумаги // Бум. пром-сть. 1991. № 12. С. 5–6.

429. *Перлов С. А.* Организация производства термомеханической древесной массы // Бум. пром-сть. 1977. № 6. С. 16–17.

430. *Gummerus M.* Sulphite treatment of TMP reject. Part I. Properties of fibre fractions of various freeness levels and their influence on the reject pulp // *Paperi ja Puu*. 1985. Vol. 67. N 11. P. 635–642.

431. Нарымская Р. А., Чибарев Е. В., Астахов Ю. С. Экологическая оценка химической обработки отходов сортирования древесной массы // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага и картон. М., 1988. № 3. С. 9–13.
432. Paulapuro H., Levlin J. E. Eignung von CTMP für verschiedene Papier- und Kartonsorten // Wochenblatt für Papierfabr. 1986. Vol. 114. N 15. S. 581–588.
433. Ahrel B., Torngvist L. Erfahrungen der CTMP. Herstellung in Hause Rockhammer // Wochenbl. für Papierfabrikation. 1986. Vol. 114. N 10. S. 345–348.
434. Коротко о разном // Бум. пром-сть. 1986. № 9. С. 13.
435. Scharin M., Nunn B. Lessons learned from six years of TMP operation // Inter. Mech. Pulp. conf. Washington. D. C. June. 1983. Proc. Tappi. Atlanta. Ga. 1988. P. 177–184. Цитируется по РЖХим. 1986. 7Ф159.
436. Haikkala P., Liimatainen H., Tuominen R. The impact of process on mechanical pulp properties // Pulp. Conf. New Orleans. Okt.-Nov. 1988. Proc. Book 3. Atlanta. 1988. P. 631–639. Цитируется по РЖХим. 1991. 13Ф186.
437. Liimatainen H., Salakari H. Furnish for coated base paper // Paperi ja Puu. 1998. Vol. 80. N 4. P. 264–269.
438. Tuovinen O., Liimatainen H. Fibers, fibrils and fractions an analysis of various mechanical pulp // Paperi ja Puu. 1994. Vol. 76. N 8. P. 508–515.
439. Развитие отрасли. Пути ускорения // Бум. пром-сть. 1986. № 4. С. 4–5.
440. Пузырев С. С., Хагнер У. Современное состояние и перспективы развития производства белой механической массы // Об опыте и проблемах производства бумаги и картона из полуфабрикатов высокого выхода. Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. совещ. М., 1990. С. 4–8.
441. Солдатова Н. А. Мировое производство термомеханической массы // Экспресс-инф. Бумага и целлюлоза. ВНИПИЭИлеспром. М. Вып. 7–78. 11 с.
442. Atach D. Technical development of mechanical and chemimechanical pulping processes // Svensk papperstidn. 1985. Vol. 88. N 16. P. 27–33, 35.
443. Ebeling K. Entwicklungstendenzen bei der Herstellung von Papierfaserstoffe nach dem CMP/CTMP-Verfahren // Zellstoff und Papier. 1986. Vol. 35. N 6. S. 206–211.
444. Боков С. П. О проблемах, возникающих при проектировании производств новых полуфабрикатов высокого выхода // Об опыте и проблемах производства бумаги и картона из полуфабрикатов высокого выхода. Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. совещ. М., 1990. С. 23–32.
445. Jackson M. The manufacture physical properties and end uses of high yield pulps // Pap. Technol. and Ind. 1985. Vol. 26. N 6. P. 258–262, 266. Цитируется по РЖХим. 1986. 4Ф133.
446. Mohr R., de Ruvo A. CTMP als Handels-Holzstoff für Tissue // Wochenblatt Papierfabr. 1986. Vol. 114. N 11–12. S. 453–454, 456–458.
447. Blechschmidt J., Wurdinger St., Graf M., Engert P. CTMP aus einheimischen Holzarten (Teil 2) // Zellstoff und Papier. 1989. Vol. 38. N 2. S. 43–46.
448. Bezuch B., Vrska M. Mechanice vlastnosti CTMV z borovicoveho dreva // Papir a celul. 1985. Vol. 40. N 5. S. 90–100.
449. Mokvist A., Jackson M., Ruvo A. D. The challenge of CTMP to chemical pulp // Paper Trade J. 1985. Vol. 169. N 11. P. 42–44, 46, 48.
450. Paris U., Philipp J. Das CTMP-Verfahren – eine Schlüsseltechnologie für Verbesserung in Betriebswirtschaft und Umweltschutz // Zellstoff und Papier. 1990. Vol. 39. N 1. S. 4–8.

451. Law K. N., Lapointe M., Valade J. L. Production of CTMP from aspen // Pulp and Paper Canada. 1985. Vol. 86. N 3. P. 101–106.
452. Webb M. CTMP market pulp characteristics and applications // Pap. Technol. and Ind. 1985. Vol. 26. N 6. P. 284–284. Цитируется по РЖХим. 1986. 5Ф119.
453. Litovski S., Lasheva V. Herstellung von CMP aus Pappelholz // Zellstoff und Papier. 1989. N 4. S. 122–123.
454. Lo S. N., Valade J. L. Sulphite chemi-mechanical pulp from mixtures of aspen and larch // Pulp and Paper Can. 1989. Vol. 90. N 11. P. 73–77.
455. Law K. N., Zhou W. X., Valade J. L. Chemimechanical pulping of aspen-effect of high temperatures // Pulp and Pap. Sci. 1990. Vol. 16. N 6. P. 184–189. Цитируется по РЖХим. 1991. 13Ф182.
456. Patrick K. L. Millar Western launches plans for second BCTMP mill in Saskatchewan // Pulp and Paper. 1990. Vol. 64. N 5. P. 75–78.
457. Курдин Дж. А. Производство высококачественной механической массы в Канаде // Целлюлоза, бумага, картон. 1992. № 1. С. 21–23.
458. Через 1,5 года / Целлюлоза, бумага, картон. 2004. № 10. С. 8.
459. Крылов В. Н., Пузырев С. С. Определяющий фактор производства полуфабрикатов высокого выхода // Бум. пром-сть. 1988. № 10. С. 28–29.
460. Барбье М. К., Дессюро С., Жанкие С. Производство механической и химико-механической массы (характеристика полуфабрикатов и бумаги) // Бум. пром-сть. 1991. № 11. С. 7–10.
461. Косой А. С., Фролов И. И. Белая древесная масса из осины в производстве бумаги // Бум. пром-сть. 1966. № 8. С. 3–5.
462. Писаревская Е. А., Зуйков А. А., Иванов Г. А. и др. Производство белой древесной массы из осинового сырья на Жидачевском заводе // Бум. пром-сть. 1981. № 1. С. 17–18.
463. Зуйков А. А., Горошников В. В., Хайдуков К. А. и др. Термохимическая древесная масса из осинового сырья // Бум. пром-сть. 1981. № 6. С. 13.
464. Осминин Е. Н., Зуйков А. А., Горошников В. В. и др. Производство химико-механической массы на рафинерной установке «Сундс» Сыктывкарского ЛПК // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага и картон. Отечеств. произв. опыт. М., 1988. № 12. С. 2–9.
465. Дыбцин А. А. Повышение эффективности работы Котласского целлюлозно-бумажного комбината // Реф. инф. Целлюлоза, бумага и картон. 1976. № 16. С. 6–7.
466. Васильев И. А., Демин К. К., Волков А. Д. Проблемы осины. Варианты решения: лесоводственные, экономические и организационные аспекты // Проблемы устойчивого развития лесного комплекса Республики Карелия. Науч. тр. Петрозаводск, 2000. № 3. С. 18–26.
467. Марьин Е. М. Формы осины в Карелии // Вопросы селекции, семеноводства и физиологии древесных пород Севера. Петрозаводск, 1967. С. 104–118.
468. Марьин Е. М. Некоторые данные о сердцевинной гнили осинового насаждения Карелии // Там же. С. 119–124.
469. Karkkainen M. Miten koivuun tulisi suhtautua metsätaloudessa? // Silva Fennica. 1984. Vol. 18. N 1. P. 71–100.
470. Thoren A., Forsstrom A. Projektrapport Bjork 83: Skutskar satsar pa den svenskabjorken // Svensk Papperstidn. 1985. Vol. 88. N 13. P. 10–13.

471. *Tammisola J., Varhimo A., Velling P. et al.* Variation in the wood and pulping properties of European white birch // *Paperi ja Puu*. 1995. Vol. 77. N 10. P. 648–654.
472. *Koran Z., Piche A., Bouchard R.* White birch TMP in newsprint manufacture // *Pulp and Paper Canada*. 1985. Vol. 86. N 10. P. 49–51.
473. *Koran Z.* Different processes can be used to enhance hardwood pulping quality // *Pulp and Paper Canada*. 1989. Vol. 90. N 2. P. 18–20.
474. *Valade J. L., Vaw K. N.* Some properties of white birch ultrahigh yield pulp // *Cellul. Chem. and Technol.* 1988. Vol. 22. N 5. P. 525–529.
475. *Галеева Н. А.* Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М., 1970. 318 с.
476. *Vamos G.* Verwendung von Laubholzern in der europäischen Papiererzeugung // *Deutsche Papierwirtschaft*. 1984. N 2. S. 122, 127, 128.
477. *Пузырев С. С., Туманова Т. А., Часовенная В. А. и др.* Отбелка термомеханической массы в ПО «Сыктывкарского ЛПК» // *Бум. пром-сть*. 1988. № 2. С. 10–11.
478. *Жиганов В. Н.* Лесные богатства на службу России // *Целлюлоза, бумага, картон*. 1992. № 6–7. С. 2–5.
479. *Попов Н. И.* Для производства щепы из кусковых отходов // *Лесная пром-сть*. 1991. № 8. С. 20–21.
480. *Gullichsen J.* Chemical pulping technology and contemporary environmental issues // *Paperi ja Puu*. 1990. Vol. 72. N 2. P. 108–114.
481. *Сапожницкий С. А., Мясникова Р. М.* Выращивание дрожжей на щелоке от сульфитных варок древесины лиственных пород // *Химич. перер. древесины*. 1964. Сб. 19. С. 8–9.
482. ЛПК Финляндии борется за конкурентоспособность / Российская Лесная газета. № 24–25(154–155). Июнь. 2006.

ОТРАБОТАННЫЕ РАСТВОРЫ И СТОЧНЫЕ ВОДЫ: ЧИСТИТЬ ИЛИ ИСПОЛЬЗОВАТЬ И ЧИСТИТЬ?

6.1. Сточные воды предприятий химико-механической переработки древесины

Химико-механическая переработка древесного сырья является массо-, энерго- и водоемкой отраслью производства. Она потребляет огромное количество свежей воды и сбрасывает соответствующие объемы сточных вод, содержащих многообразные вещества, часть которых представляет собой токсиканты комбинированного воздействия. Так, ЦБП СССР потребляла около 3,25 млрд м³ свежей воды в год [1]. Кроме того, гидролизная подотрасль использовала 200–300 млн м³ свежей воды [2]. На основании анализа официальных данных был сделан вывод, что из 27 министерств и ведомств СССР наибольшее количество загрязнений в поверхностные водоемы поступает со сточными водами (СВ) предприятий Минлеспрома [3]. Их вклад составлял по БПК (биохимическое потребление кислорода, т. е. лабильные органические вещества) 68,2% от общего количества, по сбрасываемым фенолам – 32,3%, общему азоту – 31,2% [3]. В то же время следует отметить, что в 70-е гг. прошлого века на строительство природоохранных объектов направлялись значительные средства, которые тогда составляли до 15% от общих затрат на промышленное строительство [4]. Например, в те годы на строительство очистных сооружений Кондопожского ЦБК было затрачено 14,3 млн руб. [5]. Однако в 1980-е гг. на эти цели стали выделять существенно меньше капитальных вложений [4]. В последние годы в РФ проблема загрязнения поверхностных водоемов вообще стала занимать незначительное положение. Об этом можно судить по состоянию такого уникального водоема как оз. Байкал, куда продолжают сбрасывать и где происходит накопление хлорорганических соединений – продуктов отбелки сульфатной целлюлозы. Согласно имеющимся данным систематически в озеро поступает с очищенными сточными водами 0,94–1,57 кг хлорорганических веществ на каждую тонну выработанной целлюлозы [6]. Как показал анализ, среди этих соединений присутствуют производные диоксина [7]. Однако в

оз. Байкал направляются не только очищенные, но и аварийные сбросы – в апреле–июне 1999 г. в него поступило в 114000 раз больше хлорорганических соединений, чем это было предусмотрено нормативными документами. За такое грубейшее нарушение водного законодательства Байкальский ЦБЗ заплатил всего 33,8 тыс. долларов США штрафа [8]. Другой пример – мертвая река в Вологодской области как результат сброса сточных вод сульфитцеллюлозного предприятия [9]. Разве это не реальные факты негативного воздействия ЦБП на природную среду? Ранее неоднократно отмечалось, что основной источник загрязнения водоемов в СССР и РФ представляет сульфитное производство в связи с отсутствием сбыва лигносульфонатов и отсутствием системы регенерации.

РФ в этом отношении не одинока. Аналогична ситуация и в других странах. Например, в Австрии в течение многих лет ЦБП представляет собой отрасль, которая является основным загрязнителем водных ресурсов, в том числе отходами отбелики целлюлозы [10]. Подавляющее количество органических веществ, поступающих в поверхностные водоемы Швеции, было обусловлено сбросами сточных вод ЦБП (рис. 6.1) [11], которые составляли до 90% от общего БПК, включая другие отрасли промышленности и муниципальные стоки. Шведские исследователи отмечали многообразное негативное влияние хлорорганических соединений на флору и фауну водных бассейнов; фиксировалось накопление этих соединений в рыбах, и считали, что через пищевые цепи они могут отрицательно сказываться на людях [12]. Нужно отметить противоречивость в представляемых данных и их интерпретации. Так, в обобщающей работе группы ученых ряда стран, в том числе Швеции, Финляндии, Канады и США, был сделан оптимистический вывод о том, что стоки ЦБП Швеции не угрожают ни окружающей среде, ни здоровью людей [13]. С другой стороны, отмечается, что все образцы очищенных СВ, поступающих в Балтийское море и внутренние пресные водоемы, содержат хлорпроизводные органических соединений, которые распространяются на большие расстояния [14]. Более того, в ряде работ шведских ученых утверждалось, что сточные воды отбельных цехов даже после очистки и разбавления в водоемах оказывают серьезное отрицательное влияние на состояние природной среды, что привело к ужесточению требований по содержанию хлорсодержащих веществ в очищенных сточных водах [15]. В то же время следует отметить, что в течение 22 лет (с 1950 по 1972 гг.) шведская ЦБП ежегодно сбрасывала в окружающую среду около 600000 т БПК₅ (см. рис. 6.1), т. е. только за это время поступило в водоемы органических веществ в количестве 13200000 т по результатам анализа БПК₅ [11]. Предприятия ЦБП Швеции под влиянием законодательных органов, что отмечалось выше, вынуждены вкладывать значительные средства в

технические мероприятия по очистке газовых выбросов и сточных вод, а также совершенствование самих технологий. Так, фирма Sodra Cell на природоохранные мероприятия затратила 643 млн долл. США и 386 млн долл. США на внедрение технологии TCF [16].

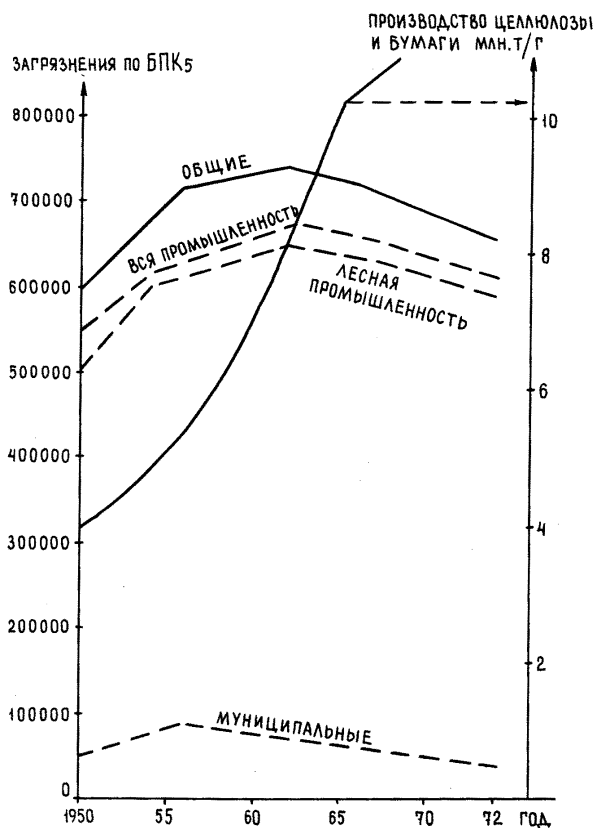


Рис. 6.1. Динамика загрязнения (по БПК₅) поверхностных вод шведской лесной индустрией, всей промышленностью и муниципалитетами в период 1950–1972 гг.

Особо следует подчеркнуть, что Балтийское море уже давно относят к числу наиболее загрязненных морей мира. В течение года в него прибрежные страны сбрасывают около 15 млн т органических веществ (по БПК), тысячи тонн азотных и фосфорных соединений [17]. Свою лепту вносили и вносят в деформационные процессы природных вод целлюлоз-

но-бумажные предприятия Швеции и Финляндии – основные производители этой продукции в Европе. Мощный поток загрязнений из этих стран в природную среду перевел эту проблему из числа отраслевой в эколого-экономико-политическую сферу [18]. Обращаясь к Финляндии, нужно отметить, что в ней так же, как и в Швеции, основным потребителем воды выступала ЦБП – она использовала ее в 7 раз больше, чем все другие отрасли промышленности [19]. Большая ее часть затем поступала в водоемы в виде сточных вод. В 60-е гг. прошлого века в СВ содержалось столько загрязнений, что исходя из величины БПК₅, принятой для одного человека (75 г БПК₅), в стране должно было жить 19 млн человек. Причем СВ не подвергались никакой очистке. Согласно расчетам емкость всех озер-реципиентов страны не позволяла принять загрязнений более чем от 10 млн жителей. Нужно также отметить, что в те годы более трети всех предприятий ЦБП располагались на побережье, так что сбросы загрязненных вод ЦБП в Балтийское море имеют давнюю историю.

В Финляндии в период 1960-х гг. и вплоть до 1975 г. производилось ежегодно более 650 тыс. т небеленой сульфитной целлюлозы и примерно в среднем 450 тыс. т беленой [20]. При получении 1 т сульфитной целлюлозы для химической переработки со стоками в водоемы поступало 500 кг по показателю БПК₅, а при получении сульфитной целлюлозы высокого выхода – 195 кг [21]. На основании экспериментов было показано, что вещества, содержащиеся в сточных водах от различных стадий отбелки сульфатной целлюлозы, оказывают токсическое действие на канадскую форель даже при их значительном разбавлении [22]. В 1972 г. общее количество СВ от финской лесной индустрии, включая ЦБП, составляло 5,6 млн м³ в сутки при содержании в них 822 т твердых веществ. Учитывая высокое количество механических примесей, поступающих в водоемы, была поставлена задача сократить их до 500 т/сутки [23]. Удельный расход воды в ЦБП Финляндии в среднем составлял $45 \div 579$ м³/т, с ними поступало $16 \div 131$ кг/т твердых примесей и удельное БПК составляло $10 \div 169$ кг/т. Сравнение этих показателей с аналогичными в других странах показало, что Финляндия расходует больше воды при производстве сульфатной целлюлозы и бумаги, а со сточными водами больше сбрасывается органических веществ (по БПК) [24], т. е. эта страна сильнее загрязняла природную среду нежели другие европейские производители.

Изучение влияния сточных вод от стадий отбелки, окорки и общих стоков ЦБ предприятия на флору и фауну водоемов показало, что все они оказывают сильное негативное действие на рост зеленых водорослей, но особенно вредны для канадской форели. В то же время стоки новых сульфатцеллюлозных предприятий, использующих более совершенные технологии, в 13 раз менее вредны по сравнению со старыми заводами [25].

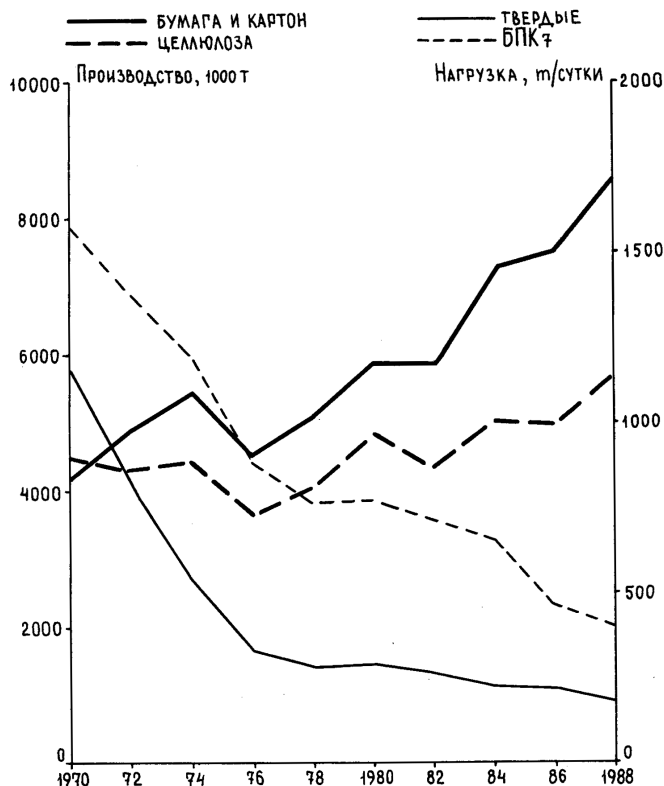


Рис. 6.2. Изменение производства продукции ЦБП Финляндии и поступление со стоками твердых и растворенных органических веществ (по БПК₇) в период 1970–1988 гг.

Обобщенные данные по выработке целлюлозы, бумаги и картона и поступлению в природную среду органических растворенных веществ (по БПК₇) и твердых примесей в период с 1970 по 1988 гг. свидетельствуют (рис. 6.2) [26], что производство бумаги и картона выросло за этот период более чем в 2 раза, а целлюлозы примерно в 1,4 раза, поступление растворенных органических веществ (по БПК₇) в водоемы снизилось почти в 4 раза. Тем не менее в период с 1970 по 1978 гг. в водоемы ежегодно поступало около 410 тыс. т растворенных органических веществ (по БПК₇), а в последующие 10 лет в среднем по 140 тыс. т этих соединений. Итого за этот период в окружающую природную среду было сброшено около 4 млн 700 тыс. т растворенных органических веществ (по БПК₇), включая

продукты отбеливания сульфатной целлюлозы. Кроме того, с СВ поступило значительное количество твердых органических веществ. В 1970-е гг. в Финляндии биологическая очистка СВ применялась на нескольких предприятиях в виде лагун, где стоки выдерживались 3–10 дней. В 1987 г. только на 15 предприятиях функционировали биологические очистные сооружения. Поэтому в этом году нагрузка на природные водоемы составляла 150000 т/год (по БПК₇) [27]. Уже отмечалось, что от новых предприятий поступает значительно меньше загрязнений. Так, например, на заводе по производству бленной сульфатной целлюлозы, пущенному в 1985 г., предусмотрена продленная делигнификация с эффективной промывкой, применение КЩО, Cl₂, H₂O₂ и т. д. На природоохранные мероприятия было затрачено около 15% от общих расходов на строительство завода. На биологических очистных сооружениях (БОС) снижение хлорорганических соединений происходит на 48–57% (в зависимости от числа Карра исх. целлюлозы) [28]. Однако эти нововведения не следует рассматривать как некое добровольное движение промышленников, понижающих значение экологической ситуации и необходимости ее улучшения. Очевидно, такие изменения произошли под давлением соответствующих международных организаций, обвинивших Финляндию в загрязнении Балтийского моря [29]. Одновременно экспортная направленность ЦБП Финляндии на европейские страны, где диоксиновой проблеме и вопросам экологии придается серьезное внимание, вынудили проводить столь значительные изменения в технологии и очистке СВ и др. промышленных выбросов. Если в Финляндии БОС стали вводиться только в 1980-е гг., то на Кондопожском и Сегежском ЦБК их строительство велось в 1970-е гг. [5, 30]. Так, на Сегежском ЦБК строительство БОС было завершено в 1979 г. [30]. О том, что эффективные очистные сооружения в Финляндии были введены в основном во второй половине 1980-х гг., свидетельствуют следующие данные: в 1980 г. сбросы органических веществ составили около 280000 т (по БПК₇), в 1982 г. – примерно 260000 т, в 1984 г. – вновь 260000 т и только в 1986 г. они снизились до 170000 т. Затем сброс постепенно уменьшался, достигнув 50000 т (по БПК₇) в 1992 г. За этот период (с 1980 по 1992 гг.) в водоемы Финляндии поступило 2115000 т растворенных органических веществ (по БПК₇) [31]. В их состав входили соединения хлорорганических производных – продуктов делигнификации небленной сульфатной целлюлозы при отбеливании. Это значит, что в период с 1970 по 1992 гг. в поверхностные воды было сброшено более 7 млн т растворенных органических веществ (по БПК₇). Однако нужно учесть, что первые сульфитцеллюлозные заводы в Швеции были введены в строй в 1874 г., в Норвегии в 1883 г., а в Финляндии в 1886 г. С тех пор водоемы Скандинавских стран подвергались загрязнению стока-

ми предприятий ЦБП, которые содержали как растворенные компоненты, так и частицы механически измельченной древесины. К этому надо добавить так называемый скандинавский метод хранения запасов древесины, поступавшей сплавом – она не выгружалась на берег, а оставалась в пучках в воде, где из коры частично экстрагировались водорастворимые вещества, в основном фенольной природы. Такую систему хранения баланса довольно продолжительное время практиковал Кондопожский ЦБК [32]. Таким образом, поверхностные воды Скандинавских стран загрязняются уже более 100 лет. Причем, если до 1960-х гг. основным таким источником служило сульфитцеллюлозное производство, то затем первенство перешло к сульфатным заводам. Конечно, за последнее время многое сделано, что уже отмечалось ранее, для снижения поступления различного рода продуктов переработки древесины в окружающую среду, например, количество суспендированных твердых частиц снижено с 423000 т в год в 1970 г. до 24000 т в год в 1994 г. [32], но столь продолжительное произвольное загрязнение не может пройти быстро и без последствий. Это тем более правомерно, что сточные воды ЦБП содержат широкий спектр токсических веществ, из которых ранее упоминались в основном хлорпроизводные лигнина. В действительности, в СВ сульфатцеллюлозного производства содержатся в той или иной степени все вещества, перешедшие в раствор при варке древесины, и продукты их модификации при отбелке: оксикислоты, низкомолекулярные кислоты, соли смоляных и жирных кислот, их хлорпроизводные, серосодержащие органические вещества (меркаптаны и тиофены), хлорпроизводные тиофенов, терпены и их хлорпроизводные, дубильные вещества и т. д. Общие стоки предприятий содержат еще вещества, вводимые для специальных целей – пеногасители, анионные ПАВ для снижения содержания смол и жиров, биоциды и т. д. [33–36]. Эти вещества находятся в растворенном или коллоидном состоянии, и очистка СВ от них ведется в основном методами биотехнологии с использованием активного ила, биоценоз которого употребляет углерод органических соединений в качестве источника питания. Однако в основном им утилизируются так называемые легкоокисляемые органические вещества и некоторые трудноокисляемые, что характеризуется величиной БПК. Многие соединения, к которым относятся ароматические производные, жирные и смоляные кислоты и особенно их хлорпроизводные, не разрушаются активным илом. В частности, известно, что продукты деструкции лигнина разлагаются на 50% за две недели, но для их 90% разрушения требуется уже 40 недель [33]. Ранее уже отмечалась устойчивость хлорпроизводных веществ ароматической природы по отношению к различным воздействиям и их способность аккумулироваться в различных органах рыб и теплокровных. Нужно также отметить, что

некоторые специально вводимые вещества, в том числе ПАВ, негативно влияют на процесс биоочистки [34, 35]. А такие добавки, как биоциды, вводимые для снижения биообрастания оборудования и слизееобразования, могут пагубно влиять на активный ил [36].

Как уже отмечалось, ЦБП потребляет огромное количество воды. Для сокращения использования свежей воды и соответственно снижения объема СВ повсеместно внедряются системы оборотного водоснабжения, создаются замкнутые циклы оборотных вод, внедряются системы локальной очистки оборотных вод и т. д. Например, на Кондопожском ЦБК в 1973 г. расходовалось 176 м³ воды на 1 т бумаги, а в 1982 г. средний расход ее составил 112,8 м³/т бумаги [5]. В США ЦБП в 1988 г. в целом сократила потребление воды на выработку 1 т продукции на 70% по сравнению с 1959 г. [37]. В 1994 г. 50% предприятий США, Канады, Швеции и Финляндии, вырабатывающих беленую сульфатную целлюлозу, тратили менее 90 м³ воды на 1 т абс. сух. волокна [37].

Выше отмечалось совершенно неудовлетворительное использование лесного фонда, отходов предприятий лесной промышленности, лесопиления и деревообработки. В самой ЦБП имеются разного рода отходы, например кора, сульфитные щелока, активный ил и т. п., которые или не используются, или утилизируются в недостаточной мере и не самым эффективным способом. Подобное положение имеет место в самых различных отраслях производства. Сточные воды можно рассматривать как отходы с низкой концентрацией целевого вещества (веществ). Особенностью этого вида отходов является то, что после их очистки от загрязнителей они могут быть вновь возвращены в производство или направлены в окружающую среду. В связи с тем, что каждая отрасль имеет отходы, а большинство и СВ, и все это поступает в природную среду, загрязняя ее, экологическая ситуация принимает все более напряженный характер, особенно в области сохранения поверхностных вод в состоянии, пригодном для питьевых целей, воспроизводства рыбных запасов, хозяйственно-бытовых нужд. Однако водоемы все в большей степени подвергаются загрязнению. Тотальное окружение человека разнообразными, чуждыми естественного происхождения веществами, приводит к многообразным негативным проявлениям. Так, «...по оценкам Всемирной организации здравоохранения, три четверти болезней человека обусловлены экологически неблагоприятным состоянием окружающей среды...» [38]. Поэтому была выдвинута концепция создания без(мало)отходного производства во всех отраслях промышленности, которая должна предотвратить или, по крайней мере, резко ограничить поступление различных, в том числе токсических соединений в окружающую среду.

6.2. О концепции мало(без)отходных производств

Хотя древесная биомасса является уникальным сырьем в смысле возможных направлений ее использования, но вопрос о ее самодостаточности в плане перспективы создания такой взаимосвязанной системы процессов, которая бы обеспечила максимально полную утилизацию исходного материала с минимизацией отрицательного воздействия на окружающую среду, остается открытым. Как уже неоднократно отмечалось, технологии химико-механической переработки древесной биомассы связаны с большими потоками сырья, химикатов, многие из которых опасны для живой природы, свежей воды, высоким энергопотреблением, многотысячными кубометрами технологических растворов, оборотных и сточных вод, парогазовыми выделениями, содержащими зачастую токсические вещества. Очевидно, что гармонизация столь различных, часто противодействующих факторов с целью наиболее полного использования потенциала всех составляющих с минимальными выходами в окружающую среду представляется крайне сложно решаемой проблемой. Без(мало)отходное предприятие конструируется, исходя из общих принципиальных положений, безотносительно к конкретной отрасли производства. В литературе имеется несколько вариантов формулировок общих представлений о предприятии такого типа. Например, «...безотходным производством, строго говоря, является такое производство, в котором все исходное сырье в конечном итоге превращается в ту или иную продукцию ... использование, переработка или ликвидация отходов является отдельным самостоятельным направлением...» [39]. Безотходность имеет и расширенное трактование, когда распространяется на регион и на межотраслевые связи, включая многократное использование веществ, предметов и т. д. после исчерпания ими своих функций [40, 41]. Одним из критериев эффективности использования сырьевых ресурсов предложено считать количество отходов на единицу продукции [39]. Количественной оценкой безотходного предприятия (комплекса) считается использование исходных материальных ресурсов на 90–97%, если они освоены на 80–90%, то такое производство (комплекс) относится к малоотходным. Если на выпуск готовой продукции истрачено менее 80% исходного сырья и материалов, то это рядовое производство [42]. Такое подразделение предложено для предприятий химической промышленности. Указанная классификация включает в себя также экологические оценки воздействия производства – согласно авторам концепции первые две категории промышленных предприятий не должны оказывать вредное воздействие на окружающую среду. С этим тезисом никак нельзя согласиться. Достаточно вспомнить, что такие высокотоксические соединения как меркаптаны,

образующиеся в процессе сульфатной варки в количестве долей процента, при свободном поступлении в окружающую среду оказывают самое пагубное действие на высших теплокровных, особенно на человека. Хлорпроизводные продуктов взаимодействия лигнина, оставшегося в целлюлозах после варки с элементарным хлором, относящиеся к производным диоксина, образуются также в долях процента от исх. древесного сырья. Их способность к биоаккумуляции и многостороннему негативному действию на человека убедительно показана в ряде публикаций, часть которых упомянута ранее. Так что безотходное производство, на наш взгляд, с количественной точки зрения не может быть синонимом экологически безопасного. Более того, можно представить, что какое-то деревообрабатывающее предприятие полностью использует все виды своих отходов при практическом отсутствии стоков. Следовательно, оно может быть отнесено к безотходному и соответственно не наносящему ущерб природе. Но разве для его функционирования не вырублены тысячи и тысячи гектар леса, когда полностью уничтожаются природные ценозы, включая растительный и животный мир, ликвидируется источник поступления кислорода в атмосферу? На наш взгляд, работа любого предприятия в той или иной степени отрицательно сказывается на природной среде, а так называемые мало(без)отходные производства в контексте вышеизложенного следует рассматривать только как вынужденно экологически приемлемыми.

Однако имеются несколько иные представления о мало(без)отходных производствах: «...Экологически мало- или безотходным является предприятие, на котором обеспечено сокращение количества выбросов до уровня, не нарушающего экологического равновесия, при минимуме приведенных затрат на его достижение...» К малоотходным авторы относят предприятия, когда при наличии загрязнений экологическое равновесие достигается за счет возможностей самой природы – процессов самоочищения, разбавления, рассеивания, к безотходным – когда это достигается без мобилизации природных возможностей [43]. Из приведенных формулировок следует отсутствие связи между количеством сырья и производимой из него продукции. Это значит, что если половину высококачественной древесины перевести в отходы, что реально при лесопилении, а затем их сжечь и золу просто распылить, то будет минимум затрат и отсутствие какого-либо вреда окружающей среде. Декларированные общие принципы не содержат указаний о путях их реализации, хотя одно из направлений было обозначено – оно касалось путей использования производственных водных потоков. Генеральным направлением считалось «...создание замкнутых водооборотных систем – это первый и важнейший этап на пути создания безотходного производства во всех индустри-

альных отраслях. Другого альтернативного решения сохранения качества природных вод нет. Разработка замкнутых схем должна основываться на локальных методах очистки...» [44]. Этот принцип стал основным при развитии концепций мало(без)отходных производств в различных отраслях промышленности. Особенно он важен для области химико-механической переработки древесного сырья, где, как уже отмечалось, свежая вода, производственные потоки и сточные воды фигурируют в огромных объемах. При создании максимально замкнутых схем водопользования наряду с системами локальной очистки предусматривается также механическая и биологическая очистка общих стоков с дальнейшим возвратом такой очищенной воды в основное производство. «...Возможность создания мало- и безотходных предприятий во многом определяется эффективностью, надежностью и экономичностью систем биологической очистки, которые становятся не только способом обезвреживания СВ перед выпуском их в водоемы, но и средством кондиционирования для возврата в производство...» [43]. Само предложение возвращать СВ после их очистки в производство далеко не ново. Еще в 60-е гг. прошлого века американскими специалистами было отмечено, что повторное применение очищенных СВ возможно при условии доведения их до определенного уровня по ХПК, БПК и цветности, которое достижимо, если после биологической очистки их дополнительно фильтровать через слой активированного угля [45].

Обращаясь к системе создания замкнутых циклов оборотного водоснабжения, нужно отметить, что наряду с положительными эффектами возникает целый ряд негативных последствий. При резком сокращении потребления свежей воды, например при производстве картона, происходит повышение его влажности перед сушильной частью, что ведет к снижению производительности картоноделательной машины на 3–4% на каждый процент повышения влажности. Это значит, что при локальной очистке оборотных вод уловленный скоп нецелесообразно возвращать в основной поток; его следует выводить, но реальное, рациональное его использование не организовано. Авторы отмечают, что его возврат ведет к усилению слизееобразования, биообрастанию и коррозии оборудования [46]. Аналогичные эффекты имеют место и в производстве бумаги. Наряду с этим усиливается пенообразование, ухудшается проклейка и качество продукции. Повышенное содержание мелочи в оборотной воде ведет к засорению спрысковых систем, сеток и особенно сукон. Вследствие повышенного биопоражения мелочи снижается скорость обезвоживания массы и т. д. [47]. При замкнутых циклах происходит развитие анаэробных микроорганизмов, что выражается в усилении неприятного газовыделения в производственных цехах, слизееобразования и коррозии обо-ру-

дования, что вынуждает вводить в систему оборотных вод различные биоциды [36]. Однако все же часть таких вод поступает на БОС, что отрицательно сказывается на их работе. Создание замкнутых или близких к ним циклов водоиспользования – крайне трудная задача, в частности из-за многообразия состава оборотных вод, влияния компонентов которых на те или иные процессы трудно прогнозируемо и выявляется только в ходе их практического применения. Например, в гидролизно-дрожжевом производстве пытались внедрить возврат последрожжевой бражки (ПДБ) в качестве среды для гидролиза. При этом выявились многочисленные негативные явления: расход кислоты возрос на 10–15% по сравнению со стандартным гидролизом, возросла гипсация и коррозия оборудования, произошло накопление вредных продуктов метаболизма дрожжей, что привело к снижению их роста. Так что авторы вынуждены констатировать: «...Таким образом, так называемый замкнутый цикл использования ПДБ мало оправдывает себя...» [48]. Оптимистически рекламировалась программа преобразования Селенгинского ЦКК в экологически чистое предприятие [49]. На этом коббинате проведен целый ряд важных технологических и технических мероприятий, в том числе использование очищенных СВ, дополнительная локальная очистка оборотных вод, сбор утечек и переливов, усовершенствованы многие технологические процессы. В результате в технологических потоках возросла концентрация минеральных и органических веществ, что, согласно мнению самих авторов, «...нежелательно скажется на технологических процессах, качестве готовой продукции, коррозии оборудования и бетонных сооружений...» [49]. Такие твердые отходы как шлам-лигнин, активный ил, зола от сжигания угля решено использовать для получения компостов с последующим выращиванием топинамбура для откорма животных [49]. Авторы также указывают, что выполнение природоохранных мероприятий скажется на повышении себестоимости продукции. Особо следует остановиться на очистке СВ, когда рассматривались самые различные варианты (геохимическая доочистка в подземных горизонтах, обессоливание на ионообменных смолах, обратный осмос на полупроницаемых мембранах, упаривание, деминерализация СВ методом вымораживания). Техничко-экономические расчеты показали чрезмерно высокую стоимость каждого, что обусловило принятие варианта по деминерализации СВ в действующем технологическом потоке регенерации химикатов [49]. В связи с изложенным следует подчеркнуть, что программа по созданию экологически чистого предприятия претворялась в жизнь в период существования СССР, когда строительство очистных сооружений финансировалось из бюджета государства, и они включали механическую, биологическую и химическую очистку, которая дополняется доочисткой в прудах-аэраторах [50].

В настоящее время с переходом к рыночным отношениям требования к очистке СВ стали иными. Необходимо также иметь в виду, что использование золы от сжигания угля в качестве одного из компонентов органоминеральных удобрений представляется крайне сомнительным, если не сказать опасным, так как подобного рода минеральные остатки содержат в качестве примесей тяжелые металлы и радиоактивные изотопы уран-радиевого и ториевого рядов [51]. О реальном отношении к сохранению природной среды можно судить, например, по работе Байкальского ЦБЗ, стоки которого непрерывно поступают в такое уникальное водохранилище как оз. Байкал [8]. В целом следует отметить, что тезис о необходимости создания замкнутых водооборотов или использования оборотных вод нельзя оценивать как некое «интеллектуальное достижение» конца XX в., по крайней мере, в производстве бумаги, так как создатель бумагоделательной машины (конец XVIII в.) уже предусматривал использование подсеточной воды [52].

Не новой представляется и сама идея мало(без)отходного предприятия с межотраслевой производственной кооперацией. Так, «... в годы Великой Отечественной войны на Соликамском ЦБК осуществили полную комплексную схему переработки сульфитного щелока с выработкой этилового спирта, белковых кормовых дрожжей и литейных концентратов...» [53, с. 200].

Так как функционировать и выпускать качественную продукцию при использовании только производственных вод без их соответствующей очистки оказалось невозможным, то одним из основных положений мало(без)отходного производства стало использование СВ после их биологической очистки [43]. В целом процесс очистки оборотных и особенно избыточных вод, выступающих в виде сточных, т. е. поступающих в природную среду, достаточно сложен и часто противоречив. Производственные воды содержат многочисленные компоненты в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. При производстве бумаги в водах оказываются вещества, введенные специально для придания бумаге определенных свойств: канифольный клей, содержащий стабилизаторы, квасцы для его осаждения, во многих случаях различные минеральные наполнители, компоненты покровных паст при меловании, ПАВ и т. д. При производстве целлюлозы воды содержат многочисленные продукты химических превращений компонентов древесины и минеральные соли. Воды отбельных цехов содержат продукты деструкции и хлорпроизводные лигнина при ECF технологии, смоляные и жирные кислоты и их хлорпроизводные, комплексоны, минеральные соли и др. Так, при определении структуры химических соединений и их свойств в зависимости от схемы отбели (ECF или TCF) и вида исходной древесины (хвойные или лиственные) было показано, что в производственных водах содержатся высоко-

молекулярные вещества. Различие в составе вод выразилось в том, что при отбелке сульфатной целлюлозы из лиственных пород высокомолекулярные соединения были представлены полисахаридами, тогда как при отбелке хвойных целлюлоз преобладали фрагменты ароматической природы, т. е. лигнина. При технологии TCF полисахариды обнаруживаются в стоках после перекисной отбелки, так как известно, что окисленные на предыдущих стадиях углеводы частично переходят в раствор на этой ступени отбелки, проводимой в щелочной среде [54]. Этот пример показывает, сколь сложен может быть состав веществ производственных вод в зависимости от исходного вида целлюлозосодержащих материалов, процессов, применяемых химикатов и т. д. Наиболее относительно простой состав сточные воды имели при производстве бумаг с использованием ДДМ, так как при выработке этого полуфабриката в раствор переходит минимум компонентов древесины. С производством ТММ, ХТММ, ХММ состав стоков значительно усложнился. В общих стоках целлюлозно-бумажных комбинатов, т. е. предприятий, вырабатывающих различные виды волокнистых полуфабрикатов и многообразные бумаги, содержатся, как следует из вышеизложенного, сложнейшие комплексы веществ разной химической природы, строения с многообразием свойств. В связи с этим возрастает роль узлов локальной очистки, когда некоторые компоненты удаляются из сточных вод до их вливания в общий сток. Уже на стадии разработки замкнутых циклов оборотных вод отмечалось, что химические методы очистки, такие как аэрация, нейтрализация, коагуляция и седиментация способны снизить БПК не более чем на 60–70% [45]. Очистка СВ от минеральных соединений представляется более сложной и дорогой проблемой. Для коагуляции в свое время рекомендовался оксид железа [45]. Однако была признана низкая эффективность солей железа и алюминия в качестве коагулянтов вследствие их большого расхода (до 3 кг/м³) и образования объемного осадка, которому трудно найти применение. Такие результаты были получены при очистке оборотных (сточных) вод производства древесноволокнистых плит, когда в раствор переходит до 8–10% исходной древесины при содержании ее компонентов в количестве 6–10 кг/м³. В качестве коагулянтов были испытаны некоторые синтетические катионные полиэлектролиты. Среди них наибольшей эффективностью обладал катионит ВПК-402, выпускаемый ПО «Каустик» (г. Стерлитамак). При расходе его 0,1–0,2 кг/м³ содержание взвешенных веществ снижается в 8–14 раз, ХПК – на 40–60%, нефтепродуктов – на 90–95%. Анализ образовавшихся флокул (нерастворимых продуктов взаимодействия ВПК-402 с растворенными компонентами древесины) показал, что в первую очередь осаждаются вещества лигнинного характера, и в гораздо меньшей степени углеводы [55]. К аналогичному выводу

пришли авторы, исследовавшие эффективность различных катионных полиэлектролитов, синтезированных на кафедре технологии пластмасс МХТИ им. Менделеева. Наибольшую коагулирующую способность проявил полиэлектролит ВА-102 лабораторного изготовления, но для практического применения рекомендован коагулянт ВПК-402, выпускаемый промышленностью [56]. Этот же реагент хорошо зарекомендовал себя при очистке производственных вод картонного производства. При его дозе 3–7 мг/л и исходном содержании взвешенных веществ 740–1900 мг/л степень очистки составляла 94–99,5% [57]. К сожалению, ни в одной из работ не отмечено, как может повлиять введение полимерных катионных полиэлектролитов, остающихся в СВ, на работу БОС. В последнее время особое внимание стали уделять локальной очистке СВ отбели, особенно щелочным водам, в которых содержится значительное количество продуктов распада лигнина. В одной из работ для удаления продуктов деструкции использовали специально синтезированные ионообменные смолы, которые устойчивы короткое время даже в присутствии свободного хлора. В зависимости от состава СВ и концентрации в них веществ смолы могут очищать различные объемы [58]. Однако в большинстве работ для очистки указанных СВ применяли мембранные технологии. Например, для очистки СВ от ступени щелочения при отбелке сульфатной целлюлозы были использованы три типа мембран, которые должны удерживать низкомолекулярные продукты деструкции лигнина. Как известно, щелочные растворы обычно имеют темную окраску, обусловленную присутствием указанных веществ. На пилотной установке с использованием органических мембран достигли общего удаления цветности и 80–90% органических и хлорорганических соединений. Авторы подчеркивают необходимость создания керамических мембран для очистки стоков. При применении наномембран и электродиализа удается снизить содержание минеральных компонентов в пермеате, что, по мнению авторов, создает возможность возвращать его в производство [59]. Мембранные технологии были применены для очистки циркуляционных потоков бумажной фабрики, промывных вод целлюлозного производства и общих стоков предприятия. В работе стремились определить и удалить вещества, снижающие белизну целлюлозы. Исходные растворы, пермеаты и концентраты были проанализированы на ХПК, общее содержание углерода, количество лигнина, экстрактивных веществ и углеводов. Тщательная промывка повышает белизну целлюлоз при дальнейшей отбелке [60].

К сожалению, как и в других случаях, авторы не указывают пути утилизации концентратов, образующихся при мембранных технологиях.

Комбинация локальной очистки оборотных вод с последующей механической и биологической очисткой общих стоков в подавляющем числе

случаев не обеспечивает ту степень удаления различных загрязнителей, которая необходима для возврата СВ в производство или, тем более, поступления их в поверхностные водоемы. Поэтому требуется дополнительная ступень – доочистка, которая обычно проводится с использованием химических методов. Снижение эффективности работы БОС объясняется пониженной температурой зимой и повышенной летом за счет создания системы рециркуляции оборотных вод [4, 27, 48]. Однако в основном недостаточная степень очистки обусловлена неспособностью сообщества микроорганизмов активного ила «переваривать» многие компоненты СВ, к которым относятся вещества ароматического характера и ряд других (лигносульфонаты, тиолигнин, дубильные, смоляные и жирные кислоты, полисахариды, лигногуминовые вещества и т. д.) [33, 45, 53, 61]. Поэтому к доочистке СВ после БОС вынуждены прибегать, чтобы вернуть их в производство или направить в окружающую среду. В качестве таких методов используются самые разнообразные способы. В частности, на предприятии по производству бумаги и картона СВ после биологической очистки фильтруют через гравийный фильтр. Только после этого часть очищенных вод возвращают в производство [62]. Известно выдерживание СВ в прудах-лагунах, где происходит определенное самоочищение [27]. Другие целлюлозные заводы создают «искусственные болота», где идет снижение таких показателей как содержание взвешенных веществ (на 54%), общих органических соединений (на 33%), аммония (64%) и т. п. Одновременно происходит рост водорослей (эвтрофирование), которые предлагают использовать после сбора и сушки в промышленных целях (топливо, для гидролиза) [63]. Однако указанный прием применяют также в качестве доочистки. Так, на Селенгинском ЦКК СВ после химической очистки поступают на доочистку в пруды-аэроты [50].

В широких масштабах планировалось организовать доочистку СВ после биологической очистки на Архангельском ЦБК с возвратом их затем в основное производство [64].

Однако не везде доочистку рассматривают в качестве решающего процесса, дающего право использовать такие воды во всех основных технологиях. В некоторых странах доочистка представляет собой многоступенчатую технологию, состоящую из стадии реагентной обработки (известкование, коагуляция, флокуляция, озонирование) с последующим применением физико-химических операций – ультрафильтрация, адсорбция, ионный обмен и др. Такие доочищенные воды используются в малоответственных процессах и в сельском хозяйстве [65].

Очистка СВ представляется самодовлеющей, все сосредоточено вокруг этих вопросов, создается впечатление, что стоит очистить СВ и все

вопросы сохранения природной среды будут решены. Хотя это, несомненно, важнейшая проблема, но решение ее ставит ряд новых также важных и в экологическом, и в экономическом отношении вопросов – это проблема избыточного активного ила и многочисленных разнообразных видов шламов, образующихся в процессах очистки СВ. Шламы разного вида, в том числе скоп (сконцентрированное мелкое волокно) образуются при локальной внутрицеховой очистке оборотных вод и при механической очистке на биологических очистных сооружениях, при химической очистке и доочистке СВ. Например, на Байкальском ЦБЗ при химической очистке вводятся 120–130 кг реагентов (глинозем, серная кислота, полиакриламид) в расчете на 1 т товарной целлюлозы, и при этом образуется до 200 кг осадков. В целом по предварительным данным для удаления единицы загрязнений необходимо израсходовать 0,9 ед. реагентов, в результате чего образуется 1,5 ед. массы осадков. Для сжигания 1 т осадка СВ после его обезвоживания расходуется 300 кг мазута [66]. Обезвоживание активного ила, особенно при содержании в сточных водах простых сахаров, остается трудно решаемой задачей. Оставляя в стороне применяемое оборудование и используемые химикаты, можно отметить, что обычно влажность осадка составляет 65–70%. Во многих случаях она достигает 80%, и такие осадки можно сжигать только в печах кипящего слоя. По существу – это «санитарное» мероприятие, требующее значительных затрат. Об этом свидетельствует реальная практика различных целлюлозных предприятий. Так, при введении в строй БОС в 1987 г. в Финляндии в ЦБП образовалось 95000 т/сут. шламов (в расчете на абс. сух. массу), из которых биошламы составляли 30000 т. В радиальных отстойниках эти шламы концентрируются до 2–5%. При механическом обезвоживании с помощью различного типа прессов сухость этих шламов достигает 25–37%. Автор отмечает трудность в их обезвоживании. Примерно половина предприятий утилизируют весь или часть шлама как топливо в печах для сжигания коры [27]. Однако здесь необходимо вспомнить, что подавляющая часть предприятий ЦБП Финляндии вырабатывает беленую сульфатную целлюлозу. Следовательно, шлам этих заводов будет содержать хлорорганические производные лигнина. В указанных типах печей температура при сжигании такого рода «топлива» не достигает 1200–1400 °С, необходимых для полного разрушения хлорорганических веществ, а, наоборот, как уже упоминалось, создаются условия для образования производных диоксина. Таким образом, возникает проблема загрязнения воздушного бассейна высокотоксическими соединениями. К этому надо добавить снижение паропроизводительности печей [27]. Для хранения не утилизируемой части шламов используют илонакопители, что связано с большими расходами на их транспортировку. Нет

технологий эффективной регенерации многочисленных шламов при химической очистке и доочистке. Практически остаются в стороне вопросы утилизации концентратов при использовании мембранных технологий и растворов при регенерации ионообменных смол и т. д.

Недаром выражено критическое отношение к тезису, что очистные сооружения могут рассматриваться как надежная «крепость» на пути загрязнения природы. В качестве подтверждения этого мнения приводится Байкальский ЦБЗ, где очистные сооружения считались самыми совершенными в мире [66]. Автор высказывает справедливое, на наш взгляд, мнение, что несовершенство основных технологий не может быть компенсировано никакими мероприятиями по очистке промышленных выбросов. Ключ к поддержанию природного равновесия лежит в самих технологиях и оборудовании. Однако и самое совершенное оборудование не может устранить недостатки отсталых технологий. Весьма кратко рассмотренные особенности очистки СВ касались только одного вида биологической очистки – аэробной. Она имеет, несомненно, затратный характер и во многом не решает проблему, так как такие компоненты СВ как поли- и олигосахариды, вещества ароматической природы, многие смоляные и жирные кислоты и др. не разрушаются активным илом, а поступают в поверхностные воды. Вместе с тем известен и широко внедрен в других отраслях такой способ биологической очистки как анаэробный. Он является самодостаточным в отношении энергопотребления, и в ходе процесса происходит деструкция многих соединений, малозатрагиваемых при аэробном способе. В результате жизнедеятельности особого ценоза значительная часть органических соединений превращается в три группы веществ – газообразные, водорастворимые и твердофазные. Образующийся при анаэробной очистке газ состоит в основном из метана, что обеспечивает энергопотребление этой стадии обработки СВ. Твердый осадок может также использоваться как топливо или удобрение, а растворенные соединения как углеродное питание при аэробном способе очистки. Этот способ пока нашел применение при обработке стоков от производства полуцеллюлозы, ХТММ, т. е. способов получения полуфабрикатов высокого выхода, когда в стоках содержится относительно невысокая концентрация органических соединений [117–120]. Однако известно применение этого варианта для очистки конденсатов от упаривания сульфитных щелоков [121] и СВ объединения бумажных фабрик [122]. Сочетание этих способов очистки СВ, когда на первом этапе происходит анаэробная, а на втором аэробная, обеспечит несравненно более полную чистоту вод при экономии энергии.

Таким образом, стоит проблема создания способов, методов, процессов, технологий, которые бы обеспечили полное использование сырьевых

ресурсов при оптимизированных энергетических затратах с выпуском продукции, удовлетворяющей насущные потребности человеческого общества, при расширенном воспроизводстве растительной (древесной) биомассы и сбросе сточных вод без токсикантов с содержанием органических веществ не выше самоочищающей способности конкретных поверхностных вод.

Какие цели ставила и планировала решать задачи в конце XX в. АН СССР: «...промышленное производство синтетических углеводов, жиров и белков и на их основе искусственных пищевых продуктов... необходимо разработать органосольвентную технологию и др. методы комплексной переработки древесины, обеспечивающие практически полное использование всех компонентов, создать сухой метод получения бумаги и картона; разработать замкнутые водооборотные схемы» [44]. Обращаем внимание на первый тезис – создание искусственной пищи. По этому поводу высказано мнение, согласно которому академик А. Несмеянов «...сумел убедить руководство страны в том, что проблему обеспечения общества продуктами питания не решить без выхода на „ноу-хау“ – создание искусственного космического продовольствия. С тех пор (1970–1980 гг.) миллионы советских людей и россиян в массовых масштабах потребляют колбасу, сардельки, сосиски из древесных опилок, с наполнителями и красителями ... и разнообразными другими продуктами оргсинтеза...» [67]. По нашему мнению, это – все основные проблемы экологии человека прямо, без всяких посредников вводятся в организм. Но он был не одинок в ориентации научной мысли на замену естественных продуктов на синтетические. «Отец новой российской демократии» шел еще дальше. На вопрос: «Какие пути видит наука для резкого увеличения производства продуктов питания на Земле?» он отвечал «...синтетическая пища... в перспективе – ликвидация расточительного животноводства, а затем вообще сельского хозяйства ...» [116]...

Относительно органосольвентных технологий. В конце XX в. производство целлюлозы достигло примерно 100 млн т в год. Это значит, что только в процессе варки постоянно должны находиться млн кубометров органических растворителей. К этому надо добавить млн кубометров в регенерационных емкостях и в промежуточных процессах. Это – технологии исчерпаемых источников органо-энергетического сырья. Это значит, что они не имеют будущего. Здесь следует вспомнить опыт завода экстракционной канифоли, где использовались экстрагенты с более высокой температурой кипения, т. е. менее легковоспламеняемые. Приведение всех необходимых технических и организационных мероприятий в соответствии с противопожарными нормами и правилами потребовало таких затрат, что экономически выгодной стала его ликвидация. Метанол, как

один из представителей органосольвентов, является не только легковоспламеняющимся и взрывоопасным, но и чрезвычайно опасным для человека токсикантом, вызывая атрофию зрительного нерва (слепоту). В остальном – это общие фразы без конкретного содержания.

Известен ряд технологий, которые, по мнению их авторов, можно рассматривать как экологически чистые. Например, одноступенчатая кислородно-щелочная обработка (КЩО) древесины. В качестве щелочного агента могут выступать гидроксид натрия, карбонат натрия и водный раствор аммиака. Одним из преимуществ КЩО-варки авторы считают отсутствие газовых выбросов, так как все летучие вещества, в том числе органические кислоты, окисляются до воды и CO_2 в специальной регенерационной системе. CO_2 ожижают, и он выступает в качестве товарного продукта. Другим преимуществом они считают низкое содержание органических веществ в отработанном щелоке – ХПК его в 3–4 раза (в расчете на 1 т целлюлозы) меньше по сравнению с сульфатным щелоком. Вследствие этого такой щелок, по их мнению, должен легко и хорошо очищаться на БОС. Целлюлоза КЩО-варки легко отбеливается и устойчива к окислительной деструкции [68]. В связи с изложенным выше возникает ряд вопросов по устойчивости к перекисной отбелке и самой белизне. Ведь общеизвестно, что КЩО-обработка не носит селективного характера: при варке лиственных, когда расходуется 10–12% кислорода, идет окисление как лигнина, так и полисахаридов и вводятся различные карбонильные группы. При рассмотрении процессов отбелки неоднократно подчеркивалась желательность перевода их в карбоксильные группы окислением, например, надуксусной кислотой, перед ступенью перекисной отбелки, чтобы избежать потерь окисленных полисахаридов при указанной стадии отбелки в щелочной среде. Отмечалась также нестабильность белизны целлюлозы при сохранении в ней карбонильных групп во времени и в виде готовой продукции. Более того, процесс КЩО-варки представлен вне связи с вопросами регенерации химикатов и источников тепловой энергии. Исходя из состава щелока, при сжигании его органической части, если вообще это целесообразно, невозможно получить тепла, необходимого для проведения самого процесса КЩО-варки. Как показал многолетний опыт существования сульфитного способа (варка на натриевом основании во всех ее вариантах), без положительного решения этих вопросов такой процесс получения целлюлозы не имеет перспективы. Другим вариантом КЩО-процесса является окислительный аммонолиз. Безотходность процесса авторы видят в использовании всего отработанного щелока в жидком виде для орошения сельскохозяйственных угодий. Насколько реально такое направление в утилизации щелоков в современных условиях? Более того, при таком способе варки практически невозможно

поддержат содержание аммония в СВ на уровне, исключающем эвтрофирование водоемов [69]. Такой вариант не может быть признан приемлемым ни с экономической, ни с экологической точек зрения.

Кратко рассмотрим вариант безотходного экологически чистого картоно-бумажного комбината, где запроектирована замкнутая система водопользования без сброса очищенных СВ в водоем. СВ после внутрицеховой очистки на дисковых фильтрах подвергаются дополнительно механической и механохимической очистке на внеплощадочных очистных сооружениях, а затем поступают на двухступенчатую биологическую очистку в аэротенки. Далее СВ проходят доочистку на микрофильтрах, каркасно-засыпных фильтрах и в биологических прудах, хлорируются и возвращаются для использования в производство. Однако, как видно, СВ не подвергались обессоливанию на всех перечисленных стадиях очистки. В связи с высокой загрязненностью и минерализацией водоисточника (река Сев. Донец) вода перед подачей в производство умягчается, осветляется и фильтруется на станции водоподготовки. Такая солесодержащая вода, дополненная солями, связанными с производством картона, вызывает коррозию оборудования и трубопроводов. Для снижения солесодержания в возвращаемой в производство СВ часть ее (1/3) подвергается обессоливанию на установке обратного осмоса, которая удаляет соли в количестве 8 т/сутки. В комплект установки входит узел предварительной очистки, где происходит умягчение, осветление и фильтрация очищенной СВ. Для этого используют следующие реагенты: Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, хлорное железо, MgO , алюминат натрия, полиакриламид. Для фильтрации применяют загрузку из антрацита, крупно- и мелкозернистого песка. Дехлорирование этого потока осуществляют бисульфитом натрия. Для предотвращения отложения солей и других загрязнений на мембранах СВ после двухступенчатой фильтрации подкисляют раствором серной или соляной кислоты с добавлением гексаметафосфата натрия. Более того, эти воды дополнительно очищают от взвешенных веществ на патронных фильтрах. На установке первой ступени мембранных фильтров концентрация солей в фильтрате снижается до 120 мг/л, и он смешивается со СВ после их доочистки в биологических прудах и возвращается в производство. Периодическая регенерация мембран проводится с помощью промывки раствором, содержащим соляную кислоту, карбоксиметилцеллюлозу, лимонную кислоту, аммиак, триполифосфат натрия и ряд других добавок. Концентрат после первой ступени содержит 14–17 г/л солей. Он подвергается дополнительной реагентной обработке, где используются карбонат натрия, оксид магния, алюминат натрия, и фильтруется через фильтры с антрацитовой и песчаной загрузкой, а затем на напорных патронных фильтрах. После этих операций он подается на вторую ступень обратного ос-

моса, где концентрат содержит уже 40 г/л солей. Этот раствор подается в распылительную сушилку, куда поступают газы с температурой 500 °С. Сухие соли после охлаждения упаковываются в полиэтиленовые мешки и вывозятся на свалку [70]. На наш взгляд, это – образцово-показательный чрезвычайно затратный проект, не имеющий никаких реальных перспектив. Чего стоит только сушка солей с 40 г/л до сухого состояния?!

Разработаны проекты и, более того, планировалось построить в начале 90-х гг. прошлого века в Канаде завод по выработке БХТММ из осины с так называемым нулевым сбросом. Он должен был быть первым предприятием, работающим по бессточной технологии. СВ, содержащие растворенные органические вещества и взвешенные волокнистые примеси от размола древесины с предварительной пропаркой и пропиткой реагентами, поступают в отстойники, где происходит осаждение взвешенных частиц. Осветленная вода подвергается вымораживанию. В результате чего растворенные компоненты древесины выделяются в виде осадка с влажностью до 40%, который после дополнительного обезвоживания сжигается в печах для утилизации отходов (кора, опилки и т. п.). Отделенные кристаллы льда нагревают и образовавшуюся воду аккумулируют и затем возвращают в производство. Автор утверждает, что согласно экспериментальным данным и расчетам вымораживание значительно меньше потребует энергии нежели выпаривание низкоконцентрированных стоков до уровня, позволяющего их сжигать в регенерационных печах [71]. По такой технологии, которая, очевидно, будет модифицироваться в ходе эксплуатации подобных систем, должны работать все предприятия, выпускающие ТММ, ХТММ, ХММ, БХТММ и т. д. Автор отмечает, что при замкнутом цикле оборотных вод существует опасность рециркуляции ионов железа и марганца, которые негативно влияют на процесс отбеливания и белизну получаемых волокнистых масс, так что необходимо разработать методы их удаления [71].

Рассмотрим еще один вариант «экологически чистого» предприятия по производству газетной бумаги, предложенный в Финляндии [72]. Газетную бумагу изготавливают из 95% ТММ и ДДМД, производимых и отбеленных дигитонитом на фабрике, и 5% покупной беленой сульфатной целлюлозы. Общая производительность бумагоделательной машины 250000 т/год газетной бумаги. Оставляя в стороне вопросы качества бумаги, кратко рассмотрим основные процессы предлагаемой экологически чистой технологии. Промывные воды от производства ТММ соответственно собираются, и чуть большая их часть подвергается выпариванию в вакуум-выпарной установке, пар для которой получают за счет сжигания покупного нефтяного топлива. Несколько меньшая часть стоков направляется на ультрафильтрацию. Концентраты от упаривания и ультрафилт-

рации сжигаются вместе с корой в котле-утилизаторе. Отходы сортирования ТММ подвергаются размолу и сгущаются на дисковом фильтре, стоки с которого направляются на окорку древесины. Вода от окорки совместно с конденсатом от ступеней размола ТММ после отдувки летучих веществ с промывными водами ТММ выпаривается, что уже отчасти указано ранее. Дистиллят от выпарки и фильтрат нейтрализуются и возвращаются в производство. ТММ после первого сгущения на дисковых фильтрах отбеливается дитионитом. Затем масса разбавляется оборотной водой от бумагоделательной машины (буммашины) и сгущается вновь на дисковом фильтре. Обратная вода от прессовой части буммашины направляется на ультрафильтрационную установку. Избыточная вода от буммашины направляется в большую емкость, где она отстаивается. Далее в осветленную воду вводят флокулянт и фильтруют через песочный фильтр. Такая вода может быть возвращена в производство. Остаток воды подвергается ультрафильтрации и идет в сток. Газы от сжигания коры и концентратов вначале очищаются от механических частиц, а затем промываются в скруббере раствором щелочи. Полученный раствор неорганических солей очищается, подвергаясь осмосу. Концентрат солей складывается вне фабрики. Таким образом, имеется два потока оборотных вод, один из которых содержит растворенные и взвешенные вещества при окорке древесины и размоле ТММ и ДДМД и потоки оборотных вод буммашины, менее загрязненные растворенными компонентами древесины. Как видно, часть более загрязненных вод упаривается, другая подвергается ультрафильтрации. Вакуум-выпарка – дорогостоящая операция (стоимость установки в начале 90-х гг. XX в. – 3,6 млн долл. США), так как для ее функционирования имеется специальная котельная, работающая на нефтяном топливе. Авторы на основании тогдашнего уровня цен рассчитали, что такой способ очистки СВ экономически оправдан. А при нынешних и будущих? Ультрафильтрационные установки требуют периодической регенерации. Судьба этих промывных вод под вопросом. Сами ультрафильтрационные установки – довольно дорогое оборудование. Вместе с тем они широко используются. Насколько будет эффективно их применение в условиях содержания мелкого волокна в оборотных водах? Из ранее рассмотренного проекта [70] следовало, что перед подачей на мембраны вода должна быть специально подготовлена, чтобы избежать забивания микрофильтров. В целом, на наш взгляд, на очистку производственных вод приходится устанавливать дорогостоящее оборудование с высокими эксплуатационными затратами. Все это ложится тяжелым бременем на себестоимость бумаги разового, по существу, пользования и снижает конкурентоспособность газетной бумаги по сравнению с электронными СМИ.

Все рассмотренные варианты так называемых экологически чистых предприятий подтверждают, что очистка СВ на 99,9% от загрязнений в 100 раз дороже очистки на 90% [39]. Согласно СМИ в г. Шарья (Костромская обл.) построен завод древесных плит, на строительство очистных сооружений которого затрачено 50 млн евро.

На наш взгляд, создание предприятия с замкнутым циклом оборотных вод с возвратом в производство СВ после их очистки с помощью различных новейших способов, включающих дорогостоящее оборудование с высокими эксплуатационными расходами, с учетом неизбежного непрерывного роста цен на энергоносители представляется бесперспективным.

6.3. Использование концентрированных стоков – новая тенденция в области химической переработки древесины – элемент мало(без)отходного предприятия при системном подходе к его созданию

Вместе с тем в настоящее время имеется масса технических решений, направленных на утилизацию компонентов древесины, перешедших в раствор при различных процессах химико-механических воздействий на нее. Так, например, вместо дорогостоящей очистки вод производства ТММ, кратко изложенной выше, и подобных технологий предлагается их использование при получении кормовой мелассы и белка [73–75]. В производстве ДВП, где древесная щепка подвергается размолу при повышенной температуре, в раствор переходит существенная часть ее компонентов. Создание системы водопользования с увеличением доли оборотного водоснабжения с включением внутриводской локальной очистки, использующей коагулянты и флокулянты, являлась одним из главных направлений. Одновременно с ростом оборотного водопотребления образуются высококонцентрированные стоки, что является предпосылкой создания, по мнению авторов, технологической линии по производству кормовой мелассы на основе углеводов сточных вод [73]. Подобная технология планировалась к внедрению на Братском ЛПК, где функционировал цех по производству 40 млн м² плит в год. При этом со сточными водами сбрасывалось 11,8 т/сут. взвешенных и 14,5 т/сут. растворенных веществ. Анализы показали, что в процессе размола щепы в раствор переходит до 102 кг сахаров (после гидролиза растворенных компонентов) на 1 т ДВП. Предложено избыточную воду после сгущения дефибраторной массы направлять на гидролизно-дрожжевой завод. Таким образом, вместо дорогостоящей очистки из веществ сточных вод, ранее рассматриваемых как загрязнители, будет получена дополнительно ценная продукция в количестве 2530–4500 т дрожжей в год [75].

Изучение состава оборотных (сточных) вод при производстве ТММ на Сыктывкарском ЛПК показало, что в раствор переходит 55–58 кг древесины на 1 т возд. сух. массы ТММ. Причем основная часть растворенных веществ представлена полисахаридами. Авторы сделали вывод о том, что одним из направлений утилизации концентрированного стока производства ТММ является использование его в гидролизно-дрожжевом производстве [74]. Фильтрат, полученный при сгущении древесноволокнистой массы после размола второй ступени с содержанием редуцирующих веществ 0,86–0,87%, направляют вместе с водным предгидролизатом на дополнительную инверсию с тем, чтобы повысить выход кормовых дрожжей и сократить сброс СВ [76]. Сточная вода производства ДВП мокрого формования, содержащая растворенные органические вещества (углеводы и др.), используется в качестве водной среды для получения варочного раствора при сульфитной варке. Такая ее утилизация позволяет применять СВ в основном процессе производства волокнистых полуфабрикатов и повысить выход моносахаридов, что соответственно увеличивает массу кормового белка [77].

Известно много предложений по использованию отработанных сульфитных щелоков и полученных из них растворов после утилизации моносахаридов. Например, было показано, что сульфитно-спиртовая барда, последрожжевая бражка и их концентраты могут использоваться в качестве варочных растворов при получении полуцеллюлозы из лиственных пород древесины [78]. Отработанный сульфитный щелок применяется совместно с отработанным пропиточным раствором в соотношении от 7 : 3 до 1 : 9. Этим самым можно менять pH варочного раствора и получать различные волокнистые полуфабрикаты. Важным обстоятельством является использование отработанных растворов как технологических, вместо того чтобы направить их в стоки [79]. Определенный интерес представляет работа, где показана возможность комбинированного применения отработанных щелоков различных видов сульфитной варки. Так, например, было показано, что отработанные щелока от бисульфитной варки березы, а также высокосмолистой сосновой древесины могут быть использованы для получения варочного раствора при кислой сульфитной варке ели. При таких растворах в конечном итоге получают щелок с повышенным содержанием моносахаридов и качественную еловую целлюлозу [80].

Имеется несколько технических решений селективного использования низко- и высокомолекулярных фракций лигносульфонатов сульфитных щелоков. Например, для пропитки древесной щепы раствором сульфита натрия вместо свежей воды при получении химико-механической массы (ХММ) применяют пермеат (фильтрат), полученный при ультрафильтрации отработанного щелока или промывных вод ХММ через полупрони-

цаемую мембрану, пропускающую фракции с молекулярной массой примерно 1000 [81]. В одном из технических решений предложено получать варочную кислоту для сульфитного способа путем донасыщения сернистым ангидридом и введением соответствующего количества натриевого основания в пермеат, полученный из отработанного сульфитного щелока или последрождевой бражки. Для этого указанные растворы фракционируют на мембранной установке. Фракция, прошедшая через мембрану, т. е. пермеат, содержит вещества с молекулярной массой до 50000, в концентрате содержатся соединения с молекулярной массой более 50000. Пермеат, как отмечено, направляют на получение кислоты, а концентрат доупаривают и сжигают или используют для получения ценных продуктов [82].

Известно, что осаждение лигносульфонатов из растворов требует применения специальных соединений, что затрудняет очистку от них щелоков, СВ и др. сред. В этой связи предложено техническое решение для очистки сточных вод от содержащихся в них лигносульфонатов путем введения в раствор коагулянта, выпускаемого промышленностью – ВПК-402. Количество указанного полиэлектролита должно составлять 70% от сухой массы очищаемого раствора. Смесь нагревают до 40° и выдерживают 30 мин., после выдержки сливают избыток жидкости и массу нагревают до 90 °С. После выстаивания основное количество лигносульфонатов и полиэлектролита образуют монолитный сгусток, его отделяют от жидкости, которую используют вновь [83].

Известно использование отработанного сульфитного щелока от кислого способа варки в качестве добавки к щелочному варочному раствору при их соотношении 1 : 4 – 1 : 9, что приводит к получению целлюлозы повышенного выхода и улучшенных механических показателей [84].

Барду, полученную после утилизации гексозных сахаров сульфитного щелока на спирт и его отгонки, или смесь ее и сульфитного щелока предложено использовать в качестве добавки к сульфатному варочному раствору, что повышает выход целлюлозы и улучшает условия регенерации отработанного сульфатного щелока [85].

Нужно отметить ярко выраженную тенденцию применения СВ от различных стадий переработки древесного сырья в качестве водной среды в различных основных технологических процессах. Например, еще в конце 50-х, начале 60-х гг. прошлого века отработанный сульфитный щелок на заводе Domsjö (Швеция) нейтрализовали щелоком от горячего облагораживания сульфитной целлюлозы, что снижало расход свежего гидроксида натрия и улучшало процессы утилизации моносахаридов [86]. Щелок от горячего щелочного облагораживания сульфитной целлюлозы использовали в составе варочной кислоты при сульфитной варке. В ходе исследований изучали влияние условий облагораживания на состав щелоков,

устойчивость варочной кислоты от количества используемого щелока от облагораживания при хранении ее и в процессе варки [87–89]. На основании проведенных экспериментов было показано, что лучшие результаты получаются, если облагораживание проводится при повышенном расходе щелочи, но при пониженной температуре (95 °С). Применение в качестве варочного раствора 100% по объему щелока от горячего облагораживания с доведением до стандартного содержания в нем сернистого ангидрида и натриевого основания не дало положительных результатов. Оптимальное количество щелока от горячего щелочного облагораживания в составе варочной кислоты – не более 50% [89]. Такое направление их использования экономит расход гидроксида натрия, повышает выход белковых дрожжей, снижает нагрузку на БОС. Указанные щелока использованы в качестве каталитической добавки при натронной варке (щелок предварительно упаривали). Такое его применение позволяет повысить выход целлюлозы и сократить расход химикатов [90].

Щелок от горячего щелочного облагораживания сульфитной целлюлозы предложено применять в качестве компонента сульфатного варочного раствора наряду с белым и черным сульфатным щелоком при их соотношении белый : черный : щелок от горячего облагораживания = 40÷80 : 10÷30 : 10÷30. Такое сочетание позволяет повысить выход целлюлозы и снизить в ней содержание смолистых веществ [91]. Как известно, при отбелке небеленых целлюлоз широко используется ступень кислородно-щелочной обработки (облагораживания) – КЩО, целью которой является в основном удаление лигнина. Сточные воды от этой операции было предложено применять в самых различных направлениях. Так, например, щелока КЩО использовали для получения варочного раствора кислой сульфитной варки и в качестве нейтрализующего реагента при подготовке сульфитного щелока к биохимической переработке [92]. При выращивании дрожжей на щелоке от варки с использованием раствора КЩО выход их был на 2–8% выше, чем в контроле. При нейтрализации сульфитных щелоков стоками КЩО выход дрожжей возрастает на 10–14% [92]. В ряде работ изучалось влияние состава СВ КЩО, их количества, используемого при получении варочного раствора, и условий кислой сульфитной варки на выход и свойства получаемой целлюлозы [93–95]. Проведенными опытами было установлено, что стоки КЩО могут составлять 70% от общего объема варочной кислоты. Оптимальной температурой является 145 °С, снижение ее до 140 °С тормозит процесс делигнификации. При 150 °С ускоряются все процессы как ведущие к повышению скорости делигнификации и гидролизу гемицеллюлоз, так и развитию побочных реакций, в результате которых происходит разложение сернистой кислоты и моносахаридов. Сделан вывод, что варка при 145 °С должна проводиться при содержании основания не ниже

0,60%, при 150 °С количество основания в кислоте должно составлять 0,75% [93–95]. КЩО используется в качестве полноправного компонента не только при сульфитной, но и сульфатной варке [96, 97]. Был предложен состав раствора для сульфатной варки, который содержит белый щелок в количестве 40–80%, черный сульфатный щелок – 10–30%, щелок от КЩО – 10–40% [96]. Варка древесины на таком составе приводит к повышению выхода и улучшению качества получаемой целлюлозы, что было подтверждено в опытно-промышленном масштабе [97].

Таким образом, щелок от КЩО, судя по этим предложениям, представляет не СВ, обременяющую БОС, а наряду с другими равный компонент варочных растворов.

При получении сульфатной целлюлозы для химической переработки ее подвергают обработке концентрированным раствором гидроксидом натрия – холодному облагораживанию. В результате этого получается отработанный раствор со сточными водами, содержащими гидроксид натрия и полимерные углеводы. Такие растворы предложено использовать в качестве пропиточного щелочного раствора перед проведением сульфитной варки. Указанная обработка повышает содержание гемицеллюлоз, что улучшает размалываемость получаемой сульфитной целлюлозы [98].

В научно-технической литературе имеется целый ряд предложений по использованию отработанных растворов и сточных вод различных способов переработки древесного сырья. В качестве примера можно привести способ сульфитной варки, когда состав варочного раствора состоит из отработанного пропиточного раствора производства ХММ, насыщенного сернистым газом и обычной варочной кислоты при соотношении между ними от 1 : 1 до 1 : 9 [99]. В одном из технических решений в качестве водной среды предложено использовать сточную воду от биологической очистки промышленных стоков ЦБП с концентрацией активного ила $0,5 \div 17$ г/л, что ведет к увеличению выхода волокнистого полуфабриката [100]. В другом техническом решении в качестве водной среды при проведении водного предгидролиза используется сточная вода от производства сульфатной целлюлозы с содержанием ароматических фенольных соединений 10–150 мг/л и солесодержанием 350–760 мг/л [101]. Для проведения натронной или сульфатной варки предложено получать варочный раствор путем растворения гидроксида натрия или смеси его с сульфидом натрия в последрожевой бражке гидролизного производства с последующим добавлением полиакриламида в количестве $0,05 \div 0,20\%$ от массы абс. сух. щепы. При использовании варочного раствора указанного состава получается целлюлоза с меньшим непроваром и пониженным со-

держанием смолы при одновременном повышении ее выхода и физико-механических показателей [102]. Последрождевую бражку гидролизного производства с содержанием в ней сухих веществ 0,3–0,5% использовали в качестве водной среды и активатора при облагораживании целлюлозы для химической переработки. В указанную среду добавляли гидроксид натрия, и после проведения облагораживания выход целлюлозы возрос на 2–4% [103]. В другом техническом решении гидролизат кормовых дрожжей с содержанием сухих веществ 1–2% от массы абс. сух. целлюлозы используют для химической переработки волокнистого полуфабриката, что улучшает его физико-механические показатели [104].

Определенный интерес представляет использование культурального экстракта дереворазрушающих грибов в качестве пропиточного раствора перед сульфитной варкой. Щепу погружают в культуральный экстракт, и после выдержки при определенных условиях избыток его сливают. Пропитанную щепу подвергают сульфитной варке, сокращая стоянку на конечной температуре [105].

Сложную многокомпонентную смесь стоков и твердых отходов, а именно стоки производства сульфатной целлюлозы, содержащие активную иловую биомассу, вместе с волокном и древесной корой предложено обрабатывать раствором гидроксида натрия концентрацией 5–80 г/л при 20–70 °С. Образовавшийся щелочной экстракт отфильтровывают и используют для растворения плава с последующим получением из него варочного раствора для сульфатной варки. Твердый остаток добавляют в количестве 40% к волокнистой массе, идущей на производство картона или древесноволокнистых плит [106].

В литературе известны предложения, где один и тот же реагент используется последовательно в нескольких процессах. Например, белый сульфатный варочный щелок предложено использовать вначале в качестве щелочного раствора при холодном способе облагораживания целлюлозы [107], а полученный экстракт затем применять в качестве варочного раствора [108].

В Институте леса КарНЦ РАН проводились работы по выяснению возможности утилизации различных сточных вод и отходов в основных технологических процессах с тем, чтобы снизить нагрузку на БОС и повысить эффективность переработки исходной древесины. В частности, было показано, что использование сточных вод узла окорки предприятий в качестве одного из компонентов водной среды при сульфатной варке сосны и натронной варке березы не ведет к ухудшению показателей физико-механических свойств получаемых целлюлоз [109].

Дальнейшие исследования показали, что сточная вода от окорки хвойных пород может использоваться в качестве водной среды при проведе-

нии сульфитной варки. Для предотвращения ухудшения свойств получаемой целлюлозы в сточной воде должно содержаться 2–5% водозэкстрактивных веществ от массы абс. сух. древесины [110].

Ранее уже отмечалась трудность очистки последрождевой бражки гидролизно-дрожжевого производства (ПДБ ГДП) и предложения по ее использованию. Проведенный анализ ПДБ ГДП Сегежского ЦБК показал сложный состав органических веществ и высокую их концентрацию в указанной среде, которая характеризовалась ХПК 6600–11600 мг O_2 /л. Тем не менее при введении в указанную среду гидроксида натрия или смесь его с сульфидом натрия из хвойной и лиственной древесины при натронной или сульфатной варке получается целлюлоза повышенного выхода по сравнению с контролем [111].

Выше отмечалась трудность обезвоживания активного ила. Для повышения его сухости вводятся различные коагулянты, флокулянты и т. п., и обезвоживание ведется с помощью специальных прессов. На основании проведенных исследований было установлено, что улучшить обезвоживание активного ила можно, если смешать его с другим отходом производства – гидролизным лигнином при соотношении: активный ил : гидролизный лигнин = 1 : (0,8–2,0) в пересчете на абс. сух. массу [112].

В процессе окорки древесины происходит сильное измельчение поверхностных слоев древесного сырья, особенно корковой части коры. Такие тонкоизмельченные частицы с оборотной водой поступают на локальную очистку в радиальные отстойники, из которых несколько сконцентрированный шлам перекачивается насосом на обезвоживающие прессы, где он концентрируется до 18–25% содержания сухого вещества. Такой шлам вывозится в отвалы или сжигается, снижая КПД утилизационной установки. Проведенные опыты показали, что шлам от очистки оборотной воды древесно-подготовительного цеха может выступать в качестве основного компонента при производстве мягких древесноволокнистых плит с повышенным значением предела прочности при изгибе [113]. Этот же шлам выступает основным компонентом при производстве огнестойкого теплоизоляционного материала [114].

Необходимо отметить, что во всех приведенных выше технических решениях, защищенных и не защищенных а.с. СССР, патентами РФ и зарубежных стран, отработанные растворы, СВ, твердые отходы выступали весомыми составляющими и в подавляющем большинстве случаев основными компонентами варочных растворов. Еще раз следует подчеркнуть, что особое внимание было уделено использованию различного вида сточных вод химико-механической переработки древесины, которые выступали в качестве водной среды с соответствующими загрязняющими веществами без какой-либо очистки.

Этим самым они ставят под сомнение основной тезис мало(без)отходных предприятий – сначала очисти сточную воду и только потом используй!

Все эти и многие другие подобные предложения рассматривались и рассматриваются только как некие частные технические решения, не связанные никакой общей идеологической основой. По нашему мнению, это новое, до сих пор не отмеченное, но ярко оформившееся направление технической политики – ресурсо- и энергосбережение с целью мобилизации внутренних возможностей существующих технологий в сфере химико-механической переработки древесной биомассы.

На наш взгляд, каждое из цитированных технических решений представляет собой отдельный блок в системном подходе к комплексному использованию древесного сырья.

Несмотря на всю плодотворность такого подхода к утилизации СВ, концентрированных стоков, отходов в нем отсутствует одна из главных составляющих безотходности – финальная операция, которая должна заканчиваться либо выпуском готовой продукции, либо утилизацией путем сжигания с регенерацией химикатов и тепла. Ранее нами было выдвинуто положение, согласно которому предприятия должны строиться по принципу дополняющих технологий: отходы и СВ одного подразделения производства могли и должны были использоваться в другой технологии с территориальной доступностью [115]. Определенные моменты таких комплексов были заложены в ЛПК. Однако дело там ограничилось, по существу, распределением сырья по направлениям. Выше упоминалось, что построен цех древесных плит, где на строительство очистных сооружений затрачено 50 млн евро. А ведь наверняка, часть СВ и др. выбросов могла быть использована в другом производстве с выпуском готовой продукции. Приведенные выше технические решения можно разделить на две группы: в одну из них входят все процессы, заканчивающиеся образованием СВ; в другую группу – варочные составы натронного и сульфатного процессов, которые заканчиваются регенерацией химикатов и тепла. Например, использование сточных вод производства ДВП, ТММ для получения кормового белка заканчивается образованием СВ с еще большей загрязненностью. Направить эти СВ на очистку? В соответствии с ранее высказанным мнением считаем необходимым их использовать при щелочном способе варки. Этот вид варки, очевидно, должен быть на любом предприятии как «санитарная обеззараживающая» процедура, использующий самые загрязненные стоки. Естественно, при этом необходимо производить продукцию целевого назначения.

Учитывая резко возросшие затраты при производстве беленой сульфатной целлюлозы в соответствии с технологией TCF, следует вновь вернуться

к проблеме производства беленой сульфитной целлюлозы как имеющей преимущества по выходу и затратам на отбелку. Необходимо также уделить самое пристальное внимание вопросам регенерации химикатов и тепла. В целом особо следует подчеркнуть, что при новых подходах к созданию мало(без)отходного предприятия предстоит проведение большого объема многосторонних исследований, их глубокого осмысления и теоретического обобщения, так как при сочетании новых процессов могут возникать различные труднопрогнозируемые осложнения в виде образования токсических, в том числе летучих соединений, отложения осадков и появления веществ, вызывающих повышенную коррозию и т. п.

По-видимому, не исключаются определенные «жертвы», т. е. придется считаться с некоторым снижением значений отдельных качественных показателей, например с белизной, при выпуске массовых видов бумаг для письма и печати.

Во всяком случае, по нашему мнению, строительство отдельных предприятий по выпуску одного вида продукции с насыщением их дорогостоящими видами очистки с целью предотвращения загрязнения природной среды не имеет перспективы.

Еще раз следует отметить необходимость сочетания в одном комплексе технологий, дополняющих процессы утилизации стоков, отходов и газовых выбросов в основном производстве. Необходимость экономии материальных и энергетических ресурсов – объективное требование, нарастающее с каждым годом. Технологии, неспособные минимизировать затраты, и соответствующие виды продукции будут вытеснены из производственной сферы, как это произошло с производством сульфитной целлюлозы во второй половине XX в.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черноусов Ю. И., Ломова М. А., Матвеева З. О. и др. Разработка и совершенствование системы очистки сточных вод и обработка осадков в ЦБП // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага и картон. ВНИПИЭИлеспром. Утилизация отходов на предприятиях ЦБП. М., 1983. Вып. 9. С. 1–51.
2. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М., 1988. 496 с.
3. Алферова Л. А., Нечаев А. П. Создание замкнутых систем водопользования промышленных предприятий и комплексов // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 6. С. 534–541.
4. Охрану природы на новый уровень! // Бум. пром-сть. 1987. № 6. С. 1–3.
5. Мамзев С. Д. Для охраны окружающей среды // Бум. пром-сть. 1983. № 7. С. 22–23.
6. Грошева Е. И., Дубовенко Ж. В., Белявцева Г. В., Бейм А. М. Методы контроля хлорорганических веществ в сточных водах // Бум. пром-сть. 1991. № 1. С. 28–29.

7. Че Сан Гун, Лужанская И. М. Определение полихлорированных дибензодиоксинов в беленой целлюлозе и сточных водах АО «Братский ЛПК» // Целлюлоза, бумага, картон. 1995. № 11–12. С. 34–35.

8. Боровский В. М. Правовые и организационные проблемы охраны озера Байкал – участка всемирного природного наследия // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обз. инф. М., 2002. № 1. С. 9–16.

9. Болотова Н. Л., Думнич Н. В. Антропогенная трансформация речной экосистемы на примере реки Сухоны (Вологодская обл.) // Поморье в Баренцрегионе на рубеже веков: экология, экономика, культура. Матер. междунар. конф. Архангельск, 2000. С. 38.

10. Lauber W. Zellstoffindustrie: weniger Abwasser-bleibendes Gift // Wirt. und Umwelt. 1990. N 1. S. 21. Цитируется по РЖ Технол. аспекты охраны окружающей среды. 1991. 1.85.489.

11. Ronnholm A. A. R. Reducing evaporation plant pollution and its treatment // Paperi ja Puu. 1972. Vol. 54. N 11. P. 715–730.

12. Steege H. H. 2. IAWPRC-Symposium uber Holzindustrie – Abwasser in Tampere // Zellstoff und Papier. 1988. Vol. 37. N 2. S. 62–65.

13. Smith I. W., Sprague I. B. CCPA presentation. Compatibility of pulping effluents with the aquatic environment // 76th Ann. Meet. Techn. Sec. Can. Pulp and Pap. Assoc. Montreal. 1990. Prepr. «B». Montreal. 1990. P. 301–305. Цитируется по РЖХим. 1991. 24Ф11.

14. Grimvall A., Jonsson S., Karlsson S. et al. Organic halogens in unpolluted water and large bodies of water receiving bleach plant effluents // Tappi J. 1991. Vol. 74. N 5. P. 197–203.

15. Reeve D. W., Earl P. F. Chlorinated organic matter in bleached chemical impact and regulation of effluents // Pulp and Paper. Canada. 1989. Vol. 90. N 4. P. 65–69.

16. Meodows D. G. Monstera going 100% TCF as it increases production and minimizes emissions // Tappi J. 1995. Vol. 78. N 12. P. 49–52.

17. Буяновская А. А. Современное состояние проблемы качества природных вод // Проблемы качества природных вод. Черноголовка, 1987. С. 26–54.

18. Gullichsen J. Chemical pulping technology and contemporary environmental issue // Paperi ja Puu. 1990. Vol. 72. N 2. P. 108–114.

19. Seppovaara O. Uber die Verschmutzung der finnischen Seen durch die Holzveredelungsindustrie // Paperi ja Puu. 1967. Vol. 49. N 11. P. 703–710.

20. Yearbook of forest products 1967–1978. Food and Agriculture organization of the United Nations. Roma. 1980. 428 p.

21. Seppovaara O. Abwasser und Gewässerschutz einer Kunstfaserzellstoffabrik // Paperi ja Puu. 1968. Vol. 50. N 3. P. 97–102.

22. Seppovaara O. The toxicity of the sulphate pulp bleaching effluents // Paperi ja Puu. 1973. Vol. 55. N 10. P. 713–715, 717–720.

23. Seppovaara O. Woody solids discharged into watercourses by the forest products industry // Paperi ja Puu. 1974. Vol. 56. N 12. P. 1013–1016, 1019–1025.

24. Nilsen H. The waste water load of the Finnish forest industry and its development prospects // Paperi ja Puu. 1973. Vol. 55. N 11. P. 845–852.

25. Nikunen E. The acute toxicity of some Finnish pulp and paper mill effluents and comparison of three measurement methods // Paperi ja Puu. 1983. Vol. 65. N 11. P. 726–730.

26. Bjornberg C. G. The paper industry and the environment // *Paperi ja Puu*. 1990. Vol. 72. N 2. P. 79, 83, 87–88, 90, 92–93, 96–98.
27. Saunamaki R. Biological waste water treatment in the Finnish pulp and paper industry // *Paperi ja Puu*. 1989. Vol. 71. N 2. P. 158–164.
28. Очистка стоков завода беленой сульфатной целлюлозы активным илом // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага, картон. М., 1989. № 16. С. 16–22.
29. Malinen R., Wartiovaara J., Valttila O. Development of bleached kraft pulp technology in Finland – present state and future prospects // *Paperi ja Puu*. 1991. Vol. 73. N 5. P. 376–383.
30. Тунцев А. Я., Коровин Л. К., Дзюба В. В. Повышение эффективности работы очистных сооружений на Сегежском ЦБК // Бум. пром-сть. 1983. № 7. С. 18–20.
31. Sundquist J. Towards cleaner technologies in pulp and paper manufacture // *Paperi ja Puu*. 1994. Vol. 76. N 1–2. P. 22–31.
32. Kasko J. Particle size distribution as a factor in designing the tertiary stage of pulp and paper mill waste water treatment // *Paperi ja Puu*. 1996. Vol. 78. N 4. P. 195–201.
33. Грачев М. А., Попова Т. К. Влияние производства сульфатной целлюлозы на окружающую среду (Препринт). Новосибирск, 1987. 62 с.
34. Ломова М. А., Касьяник И. М., Полетаева В. М., Ворончихина Н. Я. Влияние поверхностно-активного вещества на процесс биологической очистки стоков // Проблемы производства полуфабрикатов и очистки сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности // Сб. тр. ВНИИБ. М., 1975. Вып. 67. С. 152–155.
35. PTS-WAF Symposium fur Wasser- und Umwelttechnik / Wochenblatt fur Papierfabr. 1983. Vol. 113. N 18. S. 696–698.
36. Mobius C. H., Demel J., Garhammer J., Lottes K. Anwendung von Bioziden im Produktionswasserkreislauf von Papierfabriken // *Das Papier*. 1986. Vol. 40. N 6. S. 242–249.
37. Kinstrey R. B. Water, water everywhere, but does it need to be that way? // *Tappi J*. 1996. Vol. 79. N 12. P. 47–51.
38. Худолей В. В. Экологическая онкология // *Природа*. 1992. № 6. С. 66–71.
39. Громов Б. В., Зайцев В. А., Ласкорин Б. Н. и др. Итоги науки и техники. Серия «Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов». Т. 9. Безотходное промышленное производство. Основные принципы безотходных производств. М., 1981. 217 с. ВИНТИ.
40. Балацкий О. Ф., Ермоленко Б. В., Журавский А. Ю. и др. Безотходное производство: экономика, технология, управление // Итоги науки и техники. ВИНТИ. М., 1987. 184 с.
41. Зайцев В. А. Безотходное производство: вопросы теории и практики // Химическая промышленность. 1987. № 5. С. 3–8.
42. Гильденберг Е. З., Кацин М. И., Слесарева Л. А., Каплинская Н. А. Методология оценки химических производств на их соответствие категориям мало- и безотходности // Ж. Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. Химия в защите окружающей среды. 1990. Т. XXXV. № 1. С. 129–132.
43. Терентьев О. А., Евилевич М. А. Охрана окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности // Проблемы качества природных вод. Черноголовка, 1987. С. 185–187.

44. Ласкорин Б. Н. Безотходная технология – основа защиты природной среды // Вестник АН СССР. Программа биосферных и экологических исследований АН СССР. 1988. № 11. С. 51–56.

45. Замореев Б. М. Замкнутый цикл оборотных вод в целлюлозно-бумажном производстве // Бум. пром-сть. 1967. № 1. С. 16–18.

46. Свительский В. П., Ковба В. А. Малоотходная технология производства картона // Бум. пром-сть. 1984. № 3. С. 12.

47. Свительский В. П. Развитие малоотходных технологий в исследованиях УкрНИИБа // Бум. пром-сть. 1991. № 8–9. С. 14–16.

48. Евилевич А. З., Ахмина Е. И., Раскин М. Н. и др. Безотходное производство в гидролизной промышленности. М., 1982. 184 с.

49. Гончаров А. И., Алдохин Н. А., Прошкин К. Н., Сутурин А. Н. Программа превращения Селенгинского ЦКК в экологически чистое предприятие. Этапы осуществления // Бум. пром-сть. 1991. № 6–7. С. 6–7.

50. Никитин Я. В., Григорьева Н. К. Решение проблем Байкала – водооборот на целлюлозно-картонном предприятии // Бум. пром-сть. 1991. № 6–7. С. 8–10.

51. Грозов Б. В., Зайцев В. А., Ласкорин Б. Н. и др. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. Т. 11. Безотходное промышленное производство. Организация безотходных производств. М., 1983. 212 с.

52. Участкина З. В. Бумагоделательная машина, ее изобретение и развитие // Бум. пром-сть. 1970. № 1. С. 27–28.

53. Переработка сульфатного и сульфитного шелоков. М., 1989. 360 с.

54. Dahlman O. B., Reinmann A. K., Stromberg L. M., Morck R. E. High – molecular – weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching // Tappi J. 1995. Vol. 78. N 12. P. 99–109.

55. Марцель В. Н., Чирун С. В., Грошев И. М., Соловьева Т. В. Разработка и внедрение очистки сточных вод полимерными коагулянтами в производстве древесноволокнистых плит // Внедрение безотходных и малоотходных технологий – путь к решению экологических проблем. Тез. докл. науч.-практ. конф. Гродно, октябрь 1988. Минск, 1988. С. 97–99.

56. Балакина Т. Д., Полугарова О. А. и др. Использование катионных полиэлектролитов для очистки сточных вод производства древесноволокнистых плит // Технология древесн. плит и пластиков. Сб. тр. Свердловск, 1989. С. 82–87.

57. Буцева Л. Н., Гандирина Л. В., Адуха В. И. и др. Совершенствование технологии очистки сточных и оборотных вод картонного производства // Тез. докл. Всес. науч.-техн. совещ. Очистка природн. и сточных вод. М., 1989. С. 79–80.

58. Anderson L. G., Breddevall B., Lindberg S., Phillips J. A new color removal process: a field report // Tappi. 1974. Vol. 57. N 4. P. 102–105.

59. De Pinho M. N., Geraldес V. M., Rosa M. J. et al. Water recovery from bleached pulp effluents // Tappi J. 1996. Vol. 79. N 12. P. 117–128.

60. Nuortila-Jokinen J., Uusluoto T., Nurstrom M. Removal of disturbing substances by ultrafiltration of make – up waters in the pulp and paper industry // Paperi ja Puu. 1994. Vol. 76. N 4. P. 256–261.

61. Макаров В. Л., Холькин Ю. И., Елкин В. А. и др. Использование полимерных флокулянтов для доочистки сточных вод гидролизно-дрожжевого производства // Гидрол. и лесохимич. пром-сть. 1990. № 3. С. 10–12.

62. *Morch K., Hartmann J.* Vermeidung der Reststoffen aus der Abwasserreinigungsanlage (ARA) // *Wochenblatt für Papierfabr.* 1990. Vol. 118. N 1. S. 55–61.

63. *Thut R. N.* Utilization of artificial marshes for treatment of pulp mill effluent // *Tappi J.* 1990. Vol. 73. N 2. P. 93–96.

64. *Личутин А. Ф., Комаров В. И.* Перспективы развития ЦБП Архангельской области // *Бум. пром-сть.* 1991. № 2. С. 11–12.

65. *Когановский А. М., Ткачук Т. М.* Анализ существующих технологических схем доочистки биологически очищенных городских и промышленных сточных вод с целью применения для нужд промышленного водоснабжения // *Химия и технология воды.* 1991. Т. 13. № 6. С. 511–516.

66. *Неволин В. Ф.* Малоотходная технология – путь решения экологических проблем в целлюлозно-бумажной промышленности // *Ресурсосберегающая технология и оборудование в химико-лесном комплексе. Материалы науч.-техн. конф. Ленинград, 1989.* С. 19–26.

67. *Дроздов Ю. И., Фартышев В. И.* Юрий Андропов и Владимир Путин. На пути к возрождению. М., 2001. 350 с.

68. *Иванов Ю. С., Иоффе Л. О., Воробьева Ю. П. и др.* Перспективы создания экологически чистого производства целлюлозы // *Бум. пром-сть.* 1989. № 3. С. 3–5.

69. *Савгина Н. Е., Пономарев О. И.* Охрана водных ресурсов в целлюлозно-бумажном производстве // *Обзор инф. М. ВНИПИЭИлеспром.* 1988. Вып. 5. 48 с.

70. *Дубицкая Н. И., Перлов С. А.* Применение метода обратного осмоса для очистки сточных вод // *Бум. пром-сть.* 1987. № 6. С. 5–6.

71. *Курдин Дж. А.* Производство высококачественной механической массы в Канаде // *Целлюлоза, бумага, картон.* 1992. № 1. С. 21–23.

72. *Jantunen E., Lindholm G., Lindroos C. M. et al.* The effluent free newsprint mill // *Paperi ja Puu.* 1992. Vol. 74. N 1. P. 41–44.

73. *Бирюков В. И., Паишов Н. М., Волков М. Г. и др.* Малосточные и бессточные системы в производстве древесноволокнистых плит // *Обз. инф. М. ВНИПИЭИлеспром.* 1988. Вып. 3. 56 с.

74. *Шумейко К. И., Волошина Л. А.* Очистка оборотных и сточных вод в производстве термомеханической массы // *Экс.-инф. Отеч. произв. опыт. (Целлюлоза, бумага и картон).* М.: ВНИПИЭИлеспром. Вып. 16. С. 6–11.

75. *Данилов Г. Е., Солдатов Ю. Н., Суходоева И. А.* Безотходное производство древесноволокнистых плит // *Бум. пром-сть.* 1990. № 6. С. 11–12.

76. *Данилов Г. Е., Солдатов Ю. Н., Суходоева И. А., Фомин В. А.* Способ подготовки гидролизата из растительного сырья для выращивания дрожжей. А.с. № 1521765 (СССР). Открытия, изобретения. 1989. № 42. С. 106.

77. *Новожилов Е. В., Пальмова С. Б., Миловидова Л. А.* Варочный раствор для получения волокнистого полуфабриката. А.с. № 2782128 (СССР). Бюллетень Открытия, изобретения. 1981. № 33.

78. *Любавская Р. А., Тимонина С. Б.* Использование отходов сульфитно-целлюлозного производства для получения целлюлозы // *Реф. инф. Целлюлоза, бумага и картон. М.: ВНИПИЭИлеспром.* 1978. № 9. С. 10.

79. *Розенберг А. Н., Никитин Я. В., Розенберг Н. А.* Сульфитный варочный раствор. А.с. № 597769 (СССР). Цитируется по РЖХим. 1979. № 2 (III). 2Т54П.

80. Боярская Р. К., Романенко Ж. К., Старостина К. В. Комбинирование сульфитных варок древесины различных пород // Совершенствование производства волокнистых полуфабрикатов. Сб. научн. тр. ВНИИБ. Л., 1982. С. 68–72.

81. Hook I. E., Lundahl H. T. Satt vid tillverkning av stark mekanisk och Kemisnekanisk massa. Заявка 440095 (Швеция). Оpubл. 15.07.85. Цитируется по РЖХим 1986. 6Ф143П.

82. Коган Л. В., Соколова В. В., Филимонов Ю. Н. Способ получения целлюлозы. А.с. № 1617073 (СССР). Бюллетень Изобретения. 1990. № 48.

83. Любавская Р. А., Попова В. Л., Тришина Г. П. и др. Способ очистки сточных вод от лигносульфонатов. А.с. № 1694484 (СССР). Бюллетень Изобретения. 1991. № 44.

84. Гермер Э. И., Осокин Д. А., Бутко Ю. Г. Способ получения целлюлозы. А.с. № 1142555 (СССР). Бюл. Изобретения. 1985. № 8.

85. Олейник А. Т., Жданов А. А., Новожилов Е. В. и др. Способ получения сульфитной целлюлозы. А.с. № 881167 (СССР). Бюл. Изобретения. 1981. № 42.

86. Torgny O. Some experiences of three years soda-base cooking of dissolving pulps // Tappi. 1963. Vol. 46. N 11. P. 146–148.

87. Погожева Т. А., Непенин Ю. Н., Порубова А. Т. Изучение стабильности сульфитной варочной кислоты, приготовленной на щелоках от горячего щелочного облагораживания // Материалы к науч.-техн. конф. 1969 г. химико-техн. факультета ЛОЛ ЛТА им. Кирова. Л., 1969. С. 66–73.

88. Непенин Ю. Н., Буевская А. Д. Исследование состава отработанных щелоков от горячего облагораживания целлюлозы // Лесной журнал. 1965. № 5. С. 127–132.

89. Непенин Ю. Н., Буевская А. Д. Применение щелоков от горячего облагораживания для сульфитной варки // Лесной журнал. 1966. № 5. С. 129–137.

90. Новикова А. И., Маховер С. С. Способ получения целлюлозы. А.с. № 1444427 (СССР). Изобр. стран мира. Реф. инф. М., 1989. № 3.

91. Кенин В. Г., Жигалов Ю. В., Белодубровский Р. Б. и др. Варочный раствор для получения волокнистого целлюлозного полуфабриката. А.с. № 1615262 (СССР). Бюл. изобр. 1990. № 47.

92. Зонova Л. Д., Овчинникова В. В., Быстрова Т. А., Аким Г. Л. Использование отработанного щелока от кислородно-щелочного облагораживания // Бум. пром-сть. 1976. № 2. С. 14–15.

93. Хажова В. В., Слеповская Н. Д., Ульянцева И. М. и др. Сульфитная варка с использованием отработанного щелока кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы. 1. Влияние количества отработанного щелока на показатели качества целлюлозы // Химия древесины. 1979. № 1. С. 27–31.

94. Хажова В. В., Слеповская Н. Д., Ульянцева И. М., Аким Г. Л. Сульфитная варка с использованием отработанного щелока кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы. 3. Поведение основных компонентов древесины в процессе варки // Химия древесины. 1986. № 1. С. 35–37.

95. Хажова В. В., Слеповская Н. Д., Ульянцева И. М., Аким Г. Л. Сульфитная варка с использованием отработанного щелока кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы. 4. Влияние условий варки на содержание соединений серы в сульфитном щелоке // Там же. С. 38–41.

96. Кенин В. Г., Ермолинский В. Г., Жалина В. Н. и др. Варочный раствор для получения волокнистого целлюлозосодержащего полуфабриката. А.с. № 1341305 (СССР). ИСМ. Вып. 80. 1988. № 1. С. 2.
97. Кенин В. Г., Богданов В. В. и др. Повышение эффективности сульфатной варки целлюлозы путем добавки щелоков от кислородно-щелочной отбелки // Химия и технол. целл.-бумажн. производства. Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1988. С. 83–87.
98. Непенин Ю. Н., Пазухина Г. А., Тимофеев А. П. Способ получения целлюлозы. А.с. № 1094877 (СССР). Бюлл. изобр. 1984. № 20.
99. Зуйков А. А., Осминин Е. Н., Горошников В. В. и др. Способ получения целлюлозы. А.с. № 896125 (СССР). Бюлл. изобр. 1982. № 1.
100. Бухтеев Б. М., Сметанин В. В., Перминов Е. Д. и др. Варочный раствор для получения волокнистого полуфабриката. А.с. № 746002 (СССР). Бюлл. изобр. 1980. № 25.
101. Косая Г. С., Остищева М. В., Гугнин Ю. Л. и др. Способ получения целлюлозы для химической переработки. А.с. № 958554 (СССР). Бюлл. изобр. 1982. № 34.
102. Рубинова Ф. Я., Леонович А. А., Аким Г. Л., Гамидуллаев С. Н. Способ приготовления варочного раствора для получения целлюлозы. А.с. № 1666607 (СССР). Бюл. изобр. 1991. № 28.
103. Рубинова Ф. Я., Леонович А. А., Аким Г. Л. Способ обогащения целлюлозы для химической переработки. А.с. № 169753 (СССР). Бюл. изобр. 1991. № 44.
104. Шишкова З. П., Трейманис А. П., Фрейберга А. К. и др. Способ получения волокнистого полуфабриката. А.с. № 1097739 (СССР). Изобрет. в СССР и за рубежом. 1984. № 9. Вып. 77.
105. Федоров Н. И., Колесников В. Л., Сухая Т. В. и др. Способ получения целлюлозы. А.с. № 507677 (СССР). Цитируется по РЖХим 1977. 3(II). 3Т35П.
106. Патент № 4481072 (США). Изобр. стран мира. Производство бумаги; производство целлюлозы. Вып. 77. 1985. № 7. С. 20.
107. Непенин Ю. Н., Буевская А. Д. Применение белого сульфатного щелока для обогащения вискозной целлюлозы // Тр. Лол ЛТА им. Кирова. Л., 1958. № 80. Ч. II. С. 19–28.
108. Непенин Ю. Н., Музыченко М. П. Варка сульфатной целлюлозы со щелоком, содержащим гемицеллюлозы // Реф. инф. Химич. переработка древесины. 1966. № 9. С. 5–7.
109. Гелес И. С., Коржицкая З. А., Голубева Л. В. О некоторых направлениях переработки щепы из неокоренной древесины и возможности использования вод узлов окорки // Проблемы комплексного использования древесного сырья. Петрозаводск, 1981. С. 59–82.
110. Гелес И. С., Голубева Л. В. Варочный раствор для получения сульфитной целлюлозы. А.с. № 1151629 (СССР). Бюл. 23.04.85. № 15.
111. Гелес И. С. Способ получения целлюлозы. А.с. № 1497316 (СССР). Бюл. 30.07.89. № 28.
112. Гелес И. С., Левкина Г. М., Агеева Н. И. Способ подготовки активного ила к утилизации. А.с. № 1736962 (СССР). Бюл. 30.05.92. № 20.
113. Байбарисов Е. В., Бибилов В. М., Гелес И. С. и др. Состав для производства изделий типа мягких древесноволокнистых плит. А.с. № 2021106 (СССР). Бюл. 15.10.94. № 19.

114. Гелес И. С., Кузьмин А. Б., Коржова М. А. и др. Способ изготовления огнестойкого теплоизоляционного материала. А.с. № 2082603 (СССР). Бюл. 27.06.97. № 18.
115. Гелес И. С. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки. Петрозаводск, 2001. 382 с.
116. Ответы А. Д. Сахарова на анкету газеты «Труд» / Природа. 1991. № 5. С. 91–92.
117. Анаэробная очистка сточных вод // Бум. пром-сть. 1987. № 6. С. 4.
118. *Andersson P. E., Gunnarsson L., Olsson G. et al.* Anaerobic treatment of CTMP effluent // Pulp and Paper. Canada. 1987. Vol. 88. N 7. P. 39–43.
119. *Pichon M., Choudens C., Meyer F., Francois E.* Anaerobic treatment of CTMP waste water // Paperi ja Puu. 1987. Vol. 69. N 8. P. 652–658.
120. *Schneider E., Wilson R. W., Frenette E. E.* Anaerobic pilot plant experience at consolidated-Bathurst Inc. // Pulp and Paper. Canada. 1988. Vol. 89. N 9. P. 299–303.
121. *Berg J. A., Eder L. J.* Anaerobic digestion of evaporator condensate: a major cost saving potential // Tappi. 1985. Vol. 68. N 1. P. 48–53.
122. *Paasschens C. W. M., Habets L. H. A., de Vegt A. L.* Anaerobic treatment of recycled paper mill effluent in the Netherlands // Tappi J. 1991. Vol. 74. N 11. P. 109–113.

ЕВРОПЕЙСКАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕВОЛЮЦИЯ – АНТИТЕЗА ЭВОЛЮЦИИ ПРИРОДЫ

7.1. Ископаемые виды энергоносителей органического характера – прогнозные запасы и использование

В результате эволюционных процессов, происходивших на планете Земля, сопровождавшихся катаклизмами разного рода, основная масса углерода в виде соединений органической и неорганической природы оказалась погребенной в поверхностном осадочном слое глубиной до 6–7 км. Не останавливаясь на различных теориях происхождения нефти и природного газа, некоторые из которых в популярной форме изложены в ряде публикаций, например [1], можно считать доказанным, что образование нефти – это сложный и длительный процесс превращения, как считается фитопланктона [2] и морской фауны, в условиях высокого давления и повышенной температуры в осадочных породах. Возраст этих пород оценивается в сотни миллионов лет. Например, в регионе Каспия углеводороды концентрируются в карбонатных массивах «...пермско-каменно – угольно-девонского возраста (285–410 млн лет), залегающих на глубине 3,5–6 км. Основные скопления тяготеют к отложениям среднего карбона (350 млн лет)...» [3]. Другой гигантский осадочный мегабассейн – Тимано-Печорский и Баренцевоморский – с богатейшими запасами нефти и газа – насчитывает 570 млн лет [4]. Мировые запасы нефти неоднократно уточнялись, и приводимые их значения существенно отличались. Так, например, мировые (без социалистических стран) разведанные запасы нефти оценивались к началу 1973 г. в 71,2 млрд т, а всего с начала промышленной ее добычи было извлечено 41 млрд т [5]. Только одни США к этому времени добыли 13 млрд 819 млн т нефти, Венесуэла – 3 млрд 927 млн т [5, с. 616]. Роль нефти как энергетического ресурса непрерывно возрастала в мировом масштабе как в абсолютном, так и в процентном отношении (табл. 7.1, 7.2).

Если на рубеже XIX и XX-го вв. в качестве основного вида топлива преобладал уголь, а дрова (т. е. биомасса) составляли весьма значительную долю (39%), то нефть и газ только начали применяться. Приоритет-

ное значение угля сохранялось вплоть до середины 60-х гг. XX в. После 1970 г. на первый план как энергетический ресурс выступила нефть, которая пока остается основным видом энергоносителя (табл. 7.2). Несколько иные соотношения имели место в Российской империи и СССР, когда уже в начале XX в. нефть составляла 32,5% среди других видов топлива (табл. 7.3), хотя основным видом его оставался уголь. В СССР наряду с другими видами в качестве топлива использовались торф, сланцы и дрова, составляя соответственно в 1950 г. 4,77%, 0,33% и 8,98%. Роль этих источников топлива с каждым годом падала, а значение нефти возрастало, и аналогично мировой тенденции начиная с 1970 г. она стала основным видом энергоносителя (табл. 7.3).

Таблица 7.1. Мировая добыча энергетических ресурсов в период 1900–1980 гг. (в пересчете на условное топливо – 1 т усл. топлива (ТУТ) = 7 тыс. ккал.), млрд т [6]

Энергетический ресурс	1900	1920	1940	1960	1970	1980 (оценка)
Уголь	0,72	1,34	1,88	2,09	2,28	2,4–2,7
Нефть	0,03	0,14	0,45	1,37	3,07	3,5–4,5
Природный газ	0,01	0,03	0,12	0,63	1,45	2,5–3,0
Гидроэлектрэнергия	0,02	0,03	0,07	0,28	0,45	0,60
Ядерная энергия	–	–	–	–	0,93	0,60–0,70
Прочие	0,50	0,60	0,70	0,70	0,65	0,60
Всего	1,28	2,14	3,22	5,07	7,96	11–12

Таблица 7.2. Структура мирового потребления топливно-энергетических ресурсов в период 1900–1993 гг. [7]

Виды топливно-энергетических ресурсов	Потребление ресурсов в мировом хозяйстве, %						
	1900	1950	1960	1970	1980	1985	1993
Дровяные топливо и суррогат	39	7	4,3	4,0	0,8	0,3	–
Уголь	57	54	47,0	30,3	28,4	32,3	25,0
Нефть	2,3	24	29,6	40,0	46,2	41,0	35,0
Газ	0,9	9	13,1	19,6	18,8	22,3	22,8
Гидравлическая и ядерная энергия	0,8	6,0	6,0	6,1	5,8	4,1	17,2*

Примечание. *Вместе с биомассой, в том числе АЭС 6,8%.

Таблица 7.3. Добыча различных видов топлива в СССР в период с 1913 по 1975 гг. (в пересчете на ТУТ, млн т) [8]

Годы	Всего	В том числе					
		нефть, включая газовый конденсат	газ	уголь	торф	сланцы	дрова
1913	48,2	14,7	–	23,1	0,7	–	9,7
1928	54,2	16,6	0,4	28,2	2,2	–	6,8
1940	237,9	44,5	4,4	140,5	13,6	0,7	34,2
1950	311,2	54,2	7,3	205,7	14,8	1,3	27,9
1960	692,8	211,4	54,4	373,1	20,4	4,8	28,7
1970	1221,8	502,5	233,5	432,7	17,7	8,8	26,6
1975	1590,3	701,8	245,7	490,4	16,9	11,7	23,8

Нужно отметить, что идет непрерывная переоценка мировых запасов нефти. Так, в 1985 г. они оценивались в 250–270 млрд т [9, с. 230]. Примерно такой цифрой (245,8 млрд т) считались начальные мировые извлекаемые запасы нефти. Однако на начало 1993 г. с учетом добытой к этому времени нефти они сократились до 150 млрд т. Суммарная мировая добыча нефти составила к 1995 г. 98,5 млрд т. К концу 1997 г. извлекаемые запасы нефти в РФ составляли примерно 27,5 млрд т. Находящиеся в эксплуатации российские месторождения выработаны на 50%, а средняя величина конечного коэффициента нефтеизвлечения в РФ в целом по всем месторождениям снизилась до 0,40, т. е. извлекается всего 40% от запаса [7]. Данные по добыче нефти с конденсатом в СССР в отдельные годы с 1922 по 1997 гг., и в РСФСР–РФ с 1950 по 1997 гг. свидетельствуют, что РФ за указанный период было извлечено примерно 11 млрд т нефти. При этом особо отмечается, что с учетом оставшихся ресурсов и их степенью использования (коэффициент нефтеизвлечения) всех этих запасов хватит только на 30 лет, а в мире ресурсы нефти обеспечат добычу на 50 лет [7]. Ежегодная мировая добыча нефти составляет около 3 млрд т. Максимальное годовое извлечение ее с газовым конденсатом в 1979 г. составило 3280 млн т.

В последнем десятилетии XX в. в РФ добыча нефти постепенно сокращалась, достигнув около 300 млн т в год (табл. 7.4.). Однако в последующие годы происходит рост нефтедобычи, достигая 430–460 млн т и более в год. Наряду с указанными выше имеются более оптимистические прогнозы запасов и соответственно продолжительности добычи нефти в РФ, считая, что в стране сосредоточено 20% мировых ее ресурсов [10].

Таблица 7.4. Добыча нефти с конденсатом в СССР и РСФСР (РФ) в период 1922–1997 гг., млн т [7]

Год	СССР	РСФСР	Год	СССР	РСФСР
1922	4,7	–	1980	603	547
1940	31,1	–	1985	595	542
1941	33,0	–	1988	624,3	569
1942	22,0	–	1990	–	516
1943	18,0	–	1991	–	462
1944	18,3	–	1992	–	399
1945	19,4	–	1993	–	354
1950	37,9	18,2	1994	–	318
1960	147,9	119,0	1995	–	307
1970	353,0	285,0	1996	–	301
			1997	–	306

Природный газ в качестве энергоносителя мирового значения стал цениться несколько позже нефти (см. табл. 7.1, 7.2). Однако доля его непрерывно возрастала, и в некоторых публикациях, например [10], прогнози-

ровалось, что удельный вес природного газа в энергетике РФ в 2010 г. будет близок к 50%, а в мировом энергобалансе он приблизится к 30% [10]. Данные по запасам, добыче и производству товарного природного газа в различных регионах и странах указывают, что Россия является страной, обладающей наибольшими запасами природного газа, составляющими 35,7% мировых (табл. 7.5) [10].

Таблица 7.5. Запасы, добыча и производство товарного газа по странам мира, млрд м³ [10]

Регионы, страны	Запасы	Валовая добыча	Товарное производство
Россия	—	607	559,50
США	4632	671,51	536,54
Канада	2300	183,5	149,23
Латинская Америка	7848	144,25	94,73
Западная Европа, в том числе	6292	262,58	233,51
Норвегия	2868	45,01	24,46
Нидерланды	1845	78,41	75,41
Великобритания	660	78,65	69,96
Восточная Европа, в том числе	58559	767,5	748,66
СНГ	57868	737,29	719,09
Африка, в том числе	9982	200,79	76,28
Алжир	3720	129,4	50,3
Нигерия	3450	30,71	4,0
Ливия	1310	12,51	6,39
Ближний и Средний Восток, в том числе	45038	233,66	132,9
Иран	20764	66,15	31,8
Южная, Юго-Восточная Азия, Дальний Восток	14224	229,69	200,89

Если разделить приведенные в табл. 7.5 запасы природного газа на ежегодную валовую добычу, то получим, что его хватит примерно на 40 лет.

В СССР в период с 1922 по 1987 гг. было добыто около 85000 млрд м³ природного газа, в том числе в РФ с 1970 по 1986 гг. – примерно 10000 млрд м³ (табл. 7.6).

Таблица 7.6. Добыча природного газа в СССР и РСФСР (РФ) в период с 1922 по 1996 гг., млрд м³ [10]

Год	СССР	РСФСР	Год	РФ
1922	0,03	—	1990	641
1940	3,4	—	1991	643
1950	5,8	—	1992	641
1958	21,0	—	1993	618
1960	45,3	—	1994	607
1970	197,9	83,3	1995	595
1980	435	254,0	1995	595
1985	643	462,0	1996	601
1987	678	—		

Согласно имеющимся данным мировые ресурсы природного газа оцениваются в 398 трлн м³ [10], хотя приводятся и более значимые цифры – 650 трлн м³ [7]. Если считать, что в РФ сосредоточено 35,7% мировых запасов газа, то это составит около 143000 млрд м³ или максимально – 232200 млрд м³. К сожалению, в работах не указано, к какому времени относятся эти резервы газа – к начальным запасам или к определенному периоду XX в.

Обращаясь к углю разного вида, можно отметить, что РФ занимает третье место в мире по его запасам после США и Китая, а именно в России сосредоточено 30% мировых ресурсов [11, с. 103–118]. Следует отметить, что общие запасы каменных и бурых углей оцениваются в 14,8 трлн т, и пласты их залегают на глубине 0,5–3,5 км. В отличие от нефти угли представляют собой продукт превращений высших растений [2]. Ранее отмечалось, что в конце XIX и до середины 60-х гг. XX в. уголь являлся основным видом топлива. Ежегодная его добыча составляла сотни млн т, достигая в 60–70-е гг. XX в. более 2 млрд т (табл. 7.1). В СССР добыча угля носила широкие масштабы, достигнув 750 млн т в 1979 г. В дальнейшем объемы извлекаемого угля сокращались в связи с переходом на более экологически приемлемый вид топлива – природный газ. Несмотря на наличие крупных запасов угля в РФ, качество его (зольность, содержание серы, влажность) ухудшается. Так, например, отмечается, что запасы качественного угля снижаются, и на ТЭЦ поступают угли, львиную долю которых составляют низкосортные с высокой зольностью и влажностью и низким выходом летучих. Сжигание таких углей ведет к ухудшению всех теплотехнических показателей, увеличивает количество вредных пылегазовых выбросов в атмосферу – золы, оксидов серы и азота [12]. Хотя уголь как топливо начал применяться значительно раньше, нежели нефть и газ, и только за период с 1960 по 1980 гг. в мире было добыто 51,5 млрд т [13], но его рассматривают как источник энергии наиболее долговременного пользования по сравнению с другими видами ископаемых энергоносителей. Однако следует отметить, что добыча, переработка и сжигание угля наносят ощутимый вред окружающей среде. При добыче 1 т угля образуется около 3 т отходов, из них отвальной породы 2,5 т. В СССР при добыче угля ежегодно образовывалось свыше 1 млрд м³ пустых пород в виде терриконов, отвалов и т. п., а также 100 млн т отходов обогащения. Годовой выход золошлаковых отходов ТЭС составлял в 1980-е гг. 100 млн т и более. Уже тогда ожидалось значительное их увеличение в связи с расширением масштабов использования высокозольных углей [13]. При сжигании угля, различные сорта которого содержат в 1 т от 50 до 500 мг ртути, на ТЭС мощностью 1 млн кВт, на что расходуется в сутки 10000 т его, в атмосферу поступает до 1 кг ртути [14]. Более

того, каменные угли содержат естественные радиоактивные элементы, такие как калий (K^{40}), уран (U^{238}), торий (Th^{232}). Поэтому так называемая «...коллективная эффективная эквивалентная доза облучения, связанная с работой электростанций на угле» превысила аналогичную величину от атомных станций в 3 раза [15]. Золошлаковые отходы ТЭС занимают большие площади, и к середине 80-х гг. прошлого века их накопилось в СССР свыше 1 млрд т [13], а на конец I-го полугодия 1989 г. зола и золошлаковые отходы составляли уже 1,3 млрд т [16]. От выработанных шахт, где остается еще примерно 18–19% угля от его запасов [16], образуются пустоты, часть которых заполняется водой или пустой породой. Таким образом, укрупненно приведенная схема добычи, обогащения и использования угля свидетельствует о многообразных негативных последствиях для природной среды этого ископаемого топлива. Здесь не останавливались на таком чрезвычайно актуальном вопросе, как образование CO_2 и др. парниковых газов при его сжигании; не касались также вопросов транспортировки угля, так как основные его залежи и густонаселенные регионы в большинстве случаев разделены значительными расстояниями.

Добыча, транспорт, переработка нефти и газа также связаны с многочисленными негативными проявлениями по отношению к окружающей природной среде. Так, например, при добыче нефти имеют место потери попутного газа, измеряемые млн m^3 (табл. 7.7). Исходя из приведенных цифр, за период с 1980 по 1988 гг. в СССР было сожжено в факелах и выпущено на воздух 116990 млн m^3 попутного газа. Это значит, что атмосфера пополнилась такими «парниковыми» газами как H_2O , CO_2 , CH_4 , SO_2 , H_2S и др., среди которых присутствуют также разрушающие озоновый слой, например, метан. Как известно, факелы горят на всех нефтедобывающих площадях. Обращает на себя внимание, что именно в основном регионе нефтедобычи – Западной Сибири – в наименьшей степени использовался попутный газ. Здесь же «... в результате нерационального использования водных ресурсов, многочисленных аварий на нефтегазопроводах и промысловых сооружениях, сброса загрязненных вод нанесен значительный ущерб водным экосистемам (например, на многих водных участках р. Оби и ее притоков содержание органических загрязняющих веществ превышает ПДК в десятки раз). В Западной Сибири вовлечено в строительство более 500 тыс. га лесных массивов, в результате чего потери древесины составили около 50 млн m^3 ... Только на полуострове Ямал уничтожено оленьих пастбищ более 6 млн га...» [10, с. 23]. При нефтедобыче природная среда загрязняется множеством опасных вредных веществ разных классов опасностей: реагенты, катализаторы, ПАВ, ингибиторы, щелочи, кислоты, бензпирен, меркаптаны, которые образуются при термическом воздействии на нефть, содержащую серу [10]. Около 50% сточных вод, обра-

зующихся при нефтедобыче, поступают без очистки в поверхностные водоемы, а 7% закачиваются в подземные горизонты [10, с. 27]. Между тем при добыче 1 т нефти расходуется 4,29 т воды [7]. Для нефтедобывающих районов Северо-Востока европейской России и Северо-Запада Сибири характерно наличие множества точечных источников загрязнения воздуха, вод и почвы. В 90-е гг. прошлого века при нефтедобыче и транспорте нефти прорывы нефтепроводов носили массовый характер – до 35 тыс. случаев в год, в том числе до 300 официально регистрируемых аварий, когда в каждом случае в окружающую среду поступало свыше 10 тыс. т. Общий объем нефти, загрязняющей почвы и водоемы, оценивается от 3 до 10 млн т [17]. Загрязнение нефтепродуктами поверхностных вод характерно не только для указанных регионов. Например, в бассейне р. Кубань концентрация нефтепродуктов превышает ПДК в 5–7 раз. В среднем течении Волги нефтепродукты и фенолы присутствуют в количествах, превышающих ПДК в 8–9 раз [16]. В целом в СССР в период с 1960 по 1990 гг. на магистральных трубопроводах произошло около 1200 аварий [7]. Нужно отметить, что прорывы нефтепроводов характерны не только для транспортной системы РФ. Например, в США за 20 лет (с 1970 по 1990 гг.) из нефтепроводов утечки составили 9460 млн м³. Только в 1990 и 1991 гг. в США произошло 150 крупных аварийных ситуаций, из которых 63 составили разрывы нефтепроводов, 24 утечки из нефтехранилищ и 13 аварий танкеров. Особо следует отметить возрастание утечек нефти из подводного нефтепровода в Мексиканском заливе [18].

**Таблица 7.7. Потери попутного нефтяного газа в СССР
в период 1980–1988 гг., млн м³ [16]**

Статьи потерь	Годы				
	1980	1985	1986	1987	1988
Сожжено в факелах и выпущено в воздух, всего,	14135	12980	17381	16966	15138
в том числе в Зап. Сибири	11080	10324	14630	14126	12437
% использования попутного газа,	70,1	75,0	69,9	71,2	74,5
в том числе в Зап. Сибири	50,3	69,6	63,8	66,3	70,7

Опасность прорывов нефти состоит в том, что она быстро растекается по поверхности воды и/или почвы. Установлено, что 1 т нефти способна образовать сплошную пленку площадью 2,6 км², в результате чего существенно нарушается газообмен между атмосферой и гидросферой. Относительно загрязнения почвы отмечается, что при нарушении герметичности нефтепроводов в среднем выливается 2 т нефти, которые выводят из строя 1000 м³ земли [10]. Известно, что в состав нефти входит около 1000 веществ, среди которых присутствуют низкокипящие ароматические углеводороды, относящиеся к высокотоксичным соеди-

нениям [10]. Следует еще раз отметить, что добыча и транспортировка нефти связаны с многоплановым загрязнением воздушного бассейна, поверхностных вод и почвы.

Как известно, нефть как таковая практически не используется – она перерабатывается в нефтехимические продукты и различные виды топлива (бензин и керосин разных марок, дизельное топливо, мазут и смазочные материалы). Последние получают посредством высокотемпературной переработки – крекингом нефти. Для производства топлива и смазочных масел используется основное количество добываемой нефти. В сферу глубокой переработки нефти направляется значительно меньшее ее количество. При этом в зависимости от вида получаемого продукта на 1 т его требуется затратить от 1,5 до 3 т сырой нефти, а с учетом энергетических затрат еще дополнительно 1–3 т. Таким образом, для выработки 1 т определенного вида продукции требуется затратить в целом до 6 т нефти [19, с. 240]. В результате глубокой переработки нефти с образованием совершенно новых видов продуктов (различные мономеры для органического синтеза, полупродукты разнообразных классов органических соединений и т. д.) образуются многочисленные отходы токсического действия, значительная часть которых попадает в окружающую среду. Вся так называемая большая химия (производство и переработка полимерных материалов, растворителей, лакокрасочных материалов, средства «защиты» растений, бытовая химия, продуктов фармахимии и т. п.) основана на использовании нефти как исходного сырья. Некоторые основные продукты ее переработки, производимые в мире в период 1986–1988 гг. [9] исчисляются десятками млн т в год (табл. 7.8).

Таблица 7.8. Объемы и мощности мирового производства некоторых нефтехимических продуктов (1986–1988 гг.), млн т/год

Продукт	Объем	Мощность	Продукт	Объем	Мощность
Этилен	52	58	Винилхлорид	15	18
Пропилен	26	30	Стирол	12	16
Бензол	20	26	Продукты оксосинтеза	8	10
Толуол и ксилолы	20	28	Уксусная к-та	5	7
Метанол	25	32	Бутадиен	6	7

В конце 80-х гг. прошлого века на химическую переработку во всем мире направлялось более 8% от всей добываемой нефти (в США 12%, в СССР 7%). В 1988 г. в СССР было произведено этилена, метанола, пропилена, фенола соответственно 3,1; 3,2; 1,42 и 0,5 млн т. В РФ несмотря на спад производства в 1997 и 1998 гг. сохранились мощности по выпуску основных видов товаров большой химии (табл. 7.9) [7, с. 229–230]. В целом можно отметить, что прогнозируется рост расхода нефти,

направляемой на глубокую переработку. Об этом свидетельствует совершенно четко выраженная тенденция: в 1970 г. химической переработке было подвергнуто 110 млн т нефти и газа, в 1975 г. – 175, в 1980 – 250, а в 1985 г. планировалось затратить на эти цели 360 млн т нефти и газа [20]. Уже отмечалось, что при переработке нефти образуются отходы, использование которых в качестве топлива сдерживалось вследствие особенностей их химического состава и физических свойств – при сжигании их в обычных топках атмосфера загрязнялась рядом токси-кантов (продукты неполного сгорания). В 1980-е гг. были разработаны новые топочные устройства и технологии, позволившие указанные отходы утилизировать путем сжигания без нарушения требований по охране окружающей среды [21].

Таблица 7.9. Производство некоторых основных видов продукции переработки нефти в РФ в 1997 и 1998 гг., т [7]

Продукт	Годы	
	1997	1998
Полиэтилен	586281	592814
Полипропилен	103258	148705
Полистирол и сополимеры стирола	48989	34479
Каучуки и синтетические	704176	620986
Полivinилхлоридная смола и сополимеры винилхлорида	266032	296809

Обращаясь вновь к природному газу, следует отметить, что широко-масштабная его добыча в РФ началась с 1980 г. (табл. 7.6). Согласно оп-тимистическому варианту суммарные начальные ресурсы природного газа в России оценивались на начало 1996 г. в объеме 235,6 трлн м³ (ра-нее приведена цифра в 232,2 трлн м³). Эти запасы распределялись сле-дующим образом: 97,8 трлн м³ – в Зап. Сибири, 44, 2 трлн м³ – в Вост. Сибири и Дальнем Востоке, 18,3 трлн м³ – в Урало-Поволжье, Север евро-пейской России, Сев. Кавказ и 75,3 трлн м³ – в континентальном шельфе окраинных и внутренних морей [7]. Реально в промышленную добычу вовлечены месторождения Зап. Сибири, Урало-Поволжья и др. регионов Европейской части РФ, т. е. 116,1 трлн м³ природного газа. За истекшие 10 лет (1996–2005 гг.) его было добыто до 6 трлн м³. Вероят-нее всего, эти ресурсы будут исчерпаны в ближайшие 15 лет. Природ-ный газ подобно нефти находит применение не только как топливо, но и как сырье при производстве химической продукции. В конце 80-х гг. XX в. доля его, направляемая на химическую переработку, составляла в мире 12%, в СССР 11%, в США 15% [19]. Производство продукции на основе глубокой переработки нефти и газа в 1987–1988 гг. оценивалось в 300 млн т/год [19]. Это значит, что на производство указанного коли-

чества продукции было истрачено минимум в нефтяном эквиваленте 750 млн т/год.

Добыча нефти и газа непрерывно расширяется, особенно в РФ, в связи с высокими темпами роста промышленной продукции при отсутствии их соответствующих запасов в таких странах как Китай, Индия и ряде других. Как известно, построены и строятся нефте- и газопроводы экспортной направленности. В связи с этим встают вопросы о продолжительности их добычи в широких масштабах, так как они относятся к невоспроизводимым источникам природного сырья и энергии. Такие оценки были сделаны еще в конце 70-х гг. прошлого века (табл. 7.10). Приняв, что темпы роста потребления нефти и газа будут превышать 1% в год, этих природных ресурсов хватит только на 69 лет. Принимая во внимание предыдущие оценки, можно считать достаточно обоснованным, что их запасы будут исчерпаны к 2050 г. Это значит, что человечество «расправится» с тем, что эволюция планеты Земля создавала и хранила 600 млн лет. Менее чем за 200 лет (первая промышленная скважина по добыче нефти начала работать в 1859 г. в штате Пенсильвания (США) [1]) человек, созданный по «образу и подобию Божьему», пустит буквально на ветер гигантские природные запасы углерода, превратив их в углекислый газ. Выше отмечалось, что нефть и уголь – это продукты превращений биомассы, которая являлась и является результатом фотосинтетических преобразований газообразного углеродсодержащего соединения – CO_2 и воды в твердую фазу – растительный организм. Сотни миллионов лет происходил процесс перехода углерода (CO_2) из атмосферы сперва на поверхность земли и поверхностные слои океана, а затем, почему-то!? – они оказались погребенными под толстым слоем осадочных пород, т. е. минеральных веществ, значительная часть которых образовалась также за счет связывания газа CO_2 . Начиная с XX в. все «прогрессивное человечество» ускоренными темпами принимало меры, чтобы процессы пошли в обратном направлении. Конечно, все это делалось под эгидой необходимости удовлетворения «насуущных» (???) потребностей человека.

Таблица 7.10. Прогноз истощения запасов ископаемого топлива при различных темпах роста их потребления [14]

Источник энергии	Запасы энергии по видам топлива, ТВт/год	Период истощения запасов, годы при ежегодном увеличении потребления энергии, %				
		0	1	2	3	4
Нефть и природный газ	400–800	50–100	41–69	35–55	31–46	27–40
Уголь	2000	250	125	90	71	60
Нефть, природный газ и уголь	3000	375	156	107	84	69

7.2. Использование природных ресурсов – основной фактор загрязнения природной среды

Таким образом, в области «атмосферотворчества» технический прогресс возвращает человечество на миллионы лет назад. Однако если тогда никто не вмешивался сознательно в процессы распространения растительного мира по поверхности земли и в океане, то вот уже более 200 лет человек сознательно активно сводит леса и загрязняет поверхностные воды не только пресных водоемов, но и океанских просторов. В итоге следует отметить, что прошлые, превращенные эволюцией в другую форму биомассы используются для уничтожения нынешних, лишая их будущего. Человечество, в первую очередь «ученый мир», забыло, что оно существует в мире углерода и благодаря особенностям именно этого элемента имеет то многообразие растительного и животного мира, которому оно не перестает удивляться.

В дочеловеческую эру нас возвращает именно Западно-Европейский технический прогресс (что бы там ни говорили, что порох и компас якобы изобрели в Китае, жители Океании пересекали океаны на плотах, а викинги Атлантику – на ладьях), так как все нынешние достижения в науке и технике зарождались, развивались и распространялись благодаря относительно узкому человеческому этносу – европейцам. Они же ответственны за все неизгладимые трагические его последствия. Для своего существования и развития технический прогресс требует все больших жертвоприношений, начиная от углечения для получения железа, когда были вырублены огромные массивы лесов, в частности на Урале [22], и кончая доставкой с иных планет якобы так необходимого для будущих термоядерных реакторов гелия-3 [23, 24]. Однако пока очередь дойдет до них, здесь, на Земле ежегодно добывается более 1 трлн т горных пород. В результате чего происходит выворачивание внутренностей земли, и то, что находилось в недрах ее, оказывается на поверхности, и это «...антропогенное влияние на биосферу достигло в настоящее время таких размеров, что стало сравнимо с геологическими преобразованиями на земле...» [25]. В биосферу уже поступило около 3 млн химических соединений, никогда не встречавшихся ранее в природе. По подсчетам американских ученых в начале 70-х гг. XX в. в атмосферу поступало не менее 20 млрд т газообразных и 241 млн т твердых (аэрозольных) загрязнений. В природную среду сбрасывалось 5 млрд т твердых отходов и 14 млрд т органических отходов. Ежегодно в атмосферу поступало более 200 млн т CO_2 , 151 млн т сернистого ангидрида, свыше 50 млн т оксидов азота, более 50 млн т углеводородов. В результате непомерной добычи полезных ископаемых, в особенности угля и его сжигания, в кругооборот биосферы насильно включены многие элементы, которые ранее вовлекались в этот процесс в мини-

мальной степени (ртуть, мышьяк, уран, кадмий, бериллий, ванадий и др.) [25]. В 80-е гг. XX в. из недр ежегодно поднимается на поверхность более 3 млрд т нефти, 1,8 трлн м³ природного газа, 2,6 млрд т каменного угля (к 2010 г. Китай планирует добывать до 2,1 млрд т угля [11]), более 1,5 млрд т железной руды. При ее переработке в итоге коэффициент использования составляет всего 15%. На каждую тонну добываемого угля образуется 2,5 т отвальной породы. Общий годовой объем только твердых отходов в СССР превышал 5 млрд т, из которых 70–75% составляли отходы минеральных руд и нерудных полезных ископаемых. В США годовые твердые отходы достигали 4,5 млрд т, в странах ЕЭС – 7,2 млрд т. В одной только Германии устраняется ежегодно около 500 млн т отходов [34], тогда как в Италии их скопилось примерно 1 млрд т [35], в Японии – 1,3 млрд т. В мировом масштабе под хранение отходов отведено 6 млн га земель. В СССР в 80-е гг. (XX в.) только под учтенными свалками отходов было занято около 2 млн га земель. Площадь отвалов ТЭС составляла 143 тыс. га, причем часть отчужденных площадей ранее использовалась в сельском хозяйстве. А сколько земель и какую картину представляют собой разработки, особенно угля, ведущиеся открытым способом? Поистине «черные дыры» на поверхности земли. Огромные поверхности свалок, отвалов, хранилищ отходов создают объективные возможности активного включения в биосферные процессы новых громадных масс веществ, значительное количество которых представляют собой токсиканты, ранее участвовавшие в несравненно меньших масштабах. Загрязнение природной среды приняло тотальный характер. При сжигании угля наряду с сероводородом, меркаптанами, бензпиреном, сернистым ангидридом, окислами азота и т. д. в атмосферу выбрасывается огромное количество мельчайших и мелких частиц в виде аэрозолей, в которых с минеральными компонентами содержатся соединения тяжелых и радиоактивных металлов. Предприятия нефтехимии загрязняют воздух формальдегидом, фенолами, различными промежуточными и конечными продуктами оргсинтеза и т. д. и т. п. Даже древесная пыль, образующаяся при деревообработке, оказывается, вызывает злокачественные новообразования – рак легких [26]. Целлюлозно-бумажное производство и другие подотрасли химической переработки древесины также выбрасывают в атмосферу сероводород, меркаптаны, сернистый ангидрид, фурфурол, муравьиную кислоту, терпены, метанол, ацетон и ряд других соединений. В целом большинство промышленных предприятий поставляют в атмосферу в той или иной мере самые различные летучие вещества (растворители, лаки, краски, фреоны, аммиак и т. п.). Атмосферные потоки переносят и перемешивают локальные источники в единый глобальный газо-пылевой поток. К этому, конечно, следует добавить различные радиоактивные газы и соединения природного и техногенного характера. Сточные воды промышленных и жилищно-коммунальных предприятий несут с собой

такой комплекс соединений самого различного характера, что они уже издавна нашли «мировое признание» как источник множества заболеваний общего и специфического характера. Они же в наибольшей степени содержат канцерогены [27, с. 93]. Причем люди науки выступали пионерами и «патриотами» введения в природную среду чрезвычайно опасных для живой природы веществ и соединений. Так, например, использование в сельском хозяйстве «...таких препаратов как ДДТ, ГХЦГ, токсафен, хлордан и др. сотнями тысяч т/год...» рассматривалось как крупное научно-техническое достижение [28]. Особо следует подчеркнуть, что центры создания наукоемких технологий являются источниками самых тяжелых загрязнений природной среды. Агентство по охране окружающей среды США отнесло к наиболее загрязненным территориям именно территории этих компаний. Первым в списке значится район Силиконовой долины, где сосредоточены центры электронной и аэрокосмической промышленности [29]. Такие широко распространенные процессы, затрагивающие жизненные интересы десятков миллионов людей, как водоподготовка с использованием в качестве дезинфицирующего агента элементарного хлора несут в себе серьезные опасности, особенно когда в воде присутствуют вещества ароматической структуры. Природные потоки с болот и заболоченных участков, плодородных земель, удобренных почв и т. п. содержат гумусовые и другие подобные вещества, которые с хлором образуют производные диоксинов [30]. Загрязнения природной среды имеют неизбежным следствием ухудшение здоровья массы людей. Во второй половине XX в. в США ущерб от заболеваемости вследствие загрязнения водоемов составил около 1 млрд долларов, воздуха – 12,5 млрд долларов. И это неудивительно, если учесть, что в США выбросы взвешенных веществ составили, например в 1986 г., около 68 млн т [16]. Затраты на лечение почечных заболеваний в США в период с 1974 по 1988 гг. возросли с 286 млн до 4 млрд долларов [13]. Химический фактор является основным в новообразованиях у человека. В большинстве промышленно развитых стран злокачественные опухоли занимают 2–3 места среди преждевременных смертей человека, причем заболеваемость ими растет неуклонно [31]. РФ по уровню заболеваний раком у мужчин занимает 16-е место, женщин – 28-е среди стран мира. В 1996 г. в России заболело раком более 422 тыс. человек; это на 18,9% больше, нежели в 1985 г. и на 2% выше, чем в 1995 г. [32]. Причем выявлена прямая корреляция между высоким содержанием нитратов в пище, почве, питьевой воде с частотой заболеваемости раком желудка. С 1990 по 1995 гг. заболеваемость органов пищеварения выросла на 33%. Заболевания органов дыхания в общей заболеваемости населения РФ составляют 41–53% [32].

Здесь представлена лишь слабая попытка показать влияние технического прогресса на состояние окружающей среды и соответственно человека,

когда потребление становится целью и основным критерием успеха не только отдельной личности, но и государства. Когда в погоне за региональным, а чаще и мировым влиянием, природные ресурсы используются лишь в той мере, в которой они, как кажется руководящим кругам, отвечают поставленным целям. Это касается ядерного и термоядерного оружия, развития ракетной техники, валового национального продукта и направленности его развития и использования. Отказ США от ратификации Токийского протокола об ограничении выбросов парниковых газов, в первую очередь от сжигания ископаемых топлив, свидетельствует о приоритете инстинктов хищника, нежели о «божественном разуме» в стране, которая считает себя и считается центром интеллектуалов.

Еще раз необходимо отметить, что человечество стремится перевести сотню млрд т нефти, трлн м³ газа и десяток трлн угля в одно вещество – CO₂ – уже в ближайшие годы.

«...Человек вплотную подошел к гибельной ловушке, созданной им самим. Экологическая катастрофа стала большей реальностью, чем ядерная война...» [33].

7.3. Еще раз об использовании древесного сырья

Уже отмечалось низкое использование природных ресурсов, когда при добыче нефти выбирается максимум 50% запасов разрабатываемого месторождения, а в основном используется только 40%, когда угля в забоях остается около 20%, а из железной руды, в конечном счете, получают всего 15–17% в виде продукции от исходного количества перерабатываемой породы. Очевидно, здесь имеют место и объективные причины – не всегда можно организовать селективное извлечение целевого сырья в условиях их подземного залегания.

А как же обстоит дело с использованием древесной биомассы, которая располагается на земной поверхности? Некоторые стороны этой проблемы рассматривались в предыдущих разделах. Однако необходимо отметить основные показатели. Так, например, на вырубках без учета порубочных остатков ежегодно терялось до 15–20% запаса стволовой древесины в виде недорубов, невывезенных хлыстов и сортиментов [36]. В стране имелись огромные неиспользуемые местные ресурсы, например, только в Европейско-Уральской зоне в 1980-е гг. можно было заготавливать 36 млн м³ древесины от промежуточного пользования. В Европейской части СССР не использовалось 40 млн м³ лиственной древесины, оставалось в туне около 18 млн м³ древесины из лесов, подведомственных колхозам и совхозам, большой резерв представляла спелая и перестойная древесина из лесов I группы (2 млрд м³)

[37]. Значительные объемы отходов лесозаготовок, лесопиления и деревообработки могли и включались в производство технологической щепы для ЦБП, ДВП, ДСП, сырья для гидролиза и в качестве топлива. Например, если в 1976 г. из отходов лесопиления, лесозаготовок и дров было произведено технологической щепы для ЦБП в объеме 8416 тыс. м³, то в 1980 г. количество ее возросло до 13240 тыс. м³ [38]. В одной только Костромской области лесосечные отходы составляли около 1 млн м³ в год. Уже тогда (конец 70-х, начало 80-х гг. прошлого века) было показано, что использование их в качестве топлива для местных котельных в 2 раза выгоднее, нежели привозного кузбасского угля [39]. При лесозаготовках в лесном хозяйстве образовывалось 12,4 млн м³ отходов древесины, из которых использовалось не более 7,5 млн м³. Остальное их количество уничтожалось – вывозилось на свалку, сжигалось, оставалось в лесу. Большие площади представляют закустаренные земли – 42672 тыс. га с запасом около 836 млн м³ древесного сырья, подобного тонкомеру, сучьям, веткам, вершинам. Такую древесину целесообразно перерабатывать в щепу на лесосеке [40] и использовать в качестве топлива. Нужно отметить, что производство технологической щепы из отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности – одно из генеральных направлений в системе комплексного использования древесного сырья. Например, с 1964 по 1974 гг. доля технологической щепы из отходов для ЦБП возросла в Финляндии с 15 до 21%, Швеции – с 13 до 26%, Норвегии – с 9 до 28%, Франции – с 0 до 25%, в ФРГ – с 19 до 32% [38]. В ФРГ в 1955 г. для производства целлюлозы использовалось 400000 м³ отходов, а в 1965 г. количество их составило уже 1334000 м³; в 1975 г. оно возросло до 2480000 м³ [41]. Несмотря на определенные положительные сдвиги в использовании древесного сырья в СССР и соответственно РСФСР ситуация в целом оставляла желать много лучшего. Об этом свидетельствуют данные об использовании расчетной лесосеки (табл. 7.11) и выпуске продукции из расчета на одну тысячу м³ вывезенной древесины (табл. 7.12). Расчетная лесосека использовалась примерно на 50%; в 1988 г. по СССР фактически она вырублена на 55%, а по РСФСР – 53,7% (табл. 7.11) [16]. Причем из года в год повторяется больший процент рубки по хвойному хозяйству и существенно меньший – по лиственному. Так, в 1988 г. расчетная лесосека в хвойных лесах была выполнена на 62%, а в мягколиственных – на 42% [16]. В то же время в ряде регионов имел место переруб расчетной лесосеки в хвойных лесах [16].

Таблица 7.11. Расчетная лесосека и фактические лесозаготовки по главному использованию в период 1985–1988 гг. тыс. м³ [16]

	Расчетная лесосека				Фактически вырублено			
	1985	1986	1987	1988	1985	1986	1987	1988
СССР	638270	637080	636228	626753	321948	330348	339372	344360
РСФСР	617223	616723	614986	605519	302711	310454	319570	324868

Таблица 7.12. Производство изделий в странах с развитым лесным комплексом в расчете на одну тысячу м³ вывезенной древесины в период с 1980 по 1988 гг. [16]

Виды изделий, страны	1980	1985	1986	1987	1988
Пиломатериалы, включая шпалы, м ³					
СССР	285	278	281	273	280
Канада	279	305	295	314	319
США	201	194	197	206	203
Финляндия	218	176	175	184	174
Швеция	230	223	225	217	208
Клееная фанера, м ³					
СССР	5,7	5,9	6,2	5,9	6,1
Канада	14,7	11,1	10,4	12,0	11,5
США	35,5	42,1	37,9	37,7	37,1
Финляндия	13,5	13,3	14,6	14,7	13,5
Швеция	1,8	1,3	1,4	1,4	1,5
Древесностружечные плиты, м ³					
СССР	14,4	17,2	17,4	17,7	18,9
Канада	8,0	13,5	13,8	15,9	16,2
США	15,0	18,7	18,8	18,2	16,1
Финляндия	17,2	13,7	14,2	14,8	13,5
Швеция	24,2	17,5	15,4	15,9	16,0
Древесноволокнистые плиты, м ²					
СССР	1344	1525	1602	1575	1625
Канада	604	521	501	507	467
США	1734	1659	1500	1371	1348
Финляндия	1063	768	614	726	789
Швеция	2405	1584	1555	1531	1427
Бумага и картон, т					
СССР	24,5	27,3	27,5	27,1	28,0
Канада	84,3	81,8	84,6	86,2	87,0
США	136	136	133	131	135
Финляндия	126	179	185	195	190
Швеция	126	136	140	147	143

Исходя из структуры выпуска товарной продукции, можно сделать достаточно обоснованный вывод о преимущественной вырубке высококачественных древостоев и оставлении в недорубах значительного количества деревьев с различного рода дефектами. Об этом, на наш взгляд, свидетельствует преимущественное производство пиломатериалов в СССР, на что направлялась древесина I и II сорта. В то же время производство целлюлозы, где может с успехом перерабатываться древесное сырье с определенного рода пороками, намного отставало от других стран. Так, например, по производству целлюлозы из 1000 м³ вывезенной древесины СССР уступал Канаде в 1980 г. в 3,45 раза и в 3,1 раза – в 1988 г. Кстати, эта страна подобно СССР основное внимание уделяла производству пиломатериалов: начиная с 1985 г. Канада производила их больше всех других стран из одного и того же количества древесины. Наибольшее внимание химической переработке древесины с конечным выпуском

бумаги и картона уделяла Финляндия – за период с 1980 по 1988 гг. производство этой продукции выросло в 1,5 раза, тогда как в других странах оно оставалось примерно на том же уровне. СССР уступал своей соседке по производству бумаги и картона в конце 80-х гг. XX в. в 6,8–7,2 раза (см. табл. 7.12). Приведенные данные еще раз иллюстрируют широко известное положение о совершенно недостаточном уровне развития ЦБП, использующей наиболее эффективно многочисленные отходы лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств. С другой стороны, сфера химической переработки растительного сырья многосторонне определяет уровень цивилизации: грамотность населения, носителя информации, санитарно-гигиенические условия, многообразную возможность использования тары, эстетичность и комфорт жилья и общественных учреждений, определенную энергетическую самообеспеченность производства волокнистых полуфабрикатов, производство разнообразных химикатов, а в перспективе единственная отрасль производства органических веществ.

7.4. Древесная биомасса как источник энергии

Химико-механическая переработка древесного сырья требует больших энергетических затрат. Например, согласно имеющимся данным о потреблении энергии ЦБП в США занимает четвертое место после металлургической, химической и нефтехимической промышленности. В 70-х гг. XX в. она потребляла около 3% общего количества энергии, используемой в стране. В 1978 г. ЦБП США удовлетворяла свои энергетические потребности на 46% за счет сжигания отходов древесины и отработанных щелоков, что эквивалентно использованию 20,6 млн м³ нефти [42]. При этом отмечалось преимущество биомассы перед другими ископаемыми видами топлив с точки зрения загрязнения природной среды (очень низкое содержание серы и зольных элементов). Кроме того, в ЦБП обычно применяется комбинированная система – пар высоких параметров используется для производства электроэнергии в турбинах, а после них он применяется для технологических целей (варка, сушка и др.). Такое сочетание значительно повышает КПД энергоустановки и соответственно использование топлива [42]. В связи с энергетическим кризисом правительство США в 1973 г. поставило перед ЦБП задачу сократить использование ископаемых видов топлива. Данные по изменению статей расхода отдельных ископаемых видов топлива в 1979 г. по сравнению с 1972 г. свидетельствуют, что произошло снижение их потребления (табл. 7.13) [43]. Применение древесных от-

ходов возросло в 2,45 раза, хотя, конечно, доля их пока не так значительна. Существенно возросло использование отработанных щелоков. По-видимому, это можно объяснить сокращением производства сульфитной целлюлозы, когда щелок не утилизируется в качестве топлива, и соответственно ростом выработки сульфатной, где сжигание щелоков является неотъемлемой стадией всего технологического цикла. В США продолжалась работа по совершенствованию технологии и установки нового оборудования. Наиболее значительные изменения произошли в топливном балансе ЦБП: потребление нефтепродуктов сократилось с 12 млн т в 1972 г. до 5,33 млн м³ в 1983 г. Снижение использования нефтепродуктов компенсировано увеличением доли древесных отходов и коры до 15,3% в 1983 г. [44], тогда как в 1972 г. они составляли 6,6%, а в 1979 – 9,2% (см. табл. 7.13). В 1995–1996 гг. в США энергопотребление в ЦБП за счет различных древесных отходов, коры и щелоков возросло до 56%, т. е. более половины всего энергобаланса удовлетворялось биомассой [45].

Древесную биомассу в качестве топлива все шире используют и планируют применять в этом направлении и в других странах. Одним из лидеров в Европе по использованию древесных отходов в энергетических целях являлась Швеция. Уже в 70-е гг. XX в. она разработала конкретные планы по вовлечению в топливный баланс различного рода лесосечных отходов (пни, вершины, ветви, тонкомер, лом и др.). Эти и другие отходы подготовки древесины, а также отработанные щелока позволяли удовлетворять энергетические потребности ЦБП примерно на 60% [46]. О создании древесных энергетических плантаций для удовлетворения местных нужд в топливе было отмечено ранее.

Таблица 7.13. Использование различных видов энергии в ЦБП США в 1972 и 1979 гг. [43]

Источники энергии	Потребление энергии, %. Годы	
	1972	1979
Покупная электроэнергия	4,4	5,9
Пар из других источников	1,0	0,7
Уголь	9,8	9,1
Нефть	22,3	19,1
Природный газ	21,5	17,8
Всего ископаемого топлива и покупной энергии	59,1	52,7
Древесные отходы (50% влажность)	2,0	4,9
Кора (50% влажность)	4,6	4,3
Отработанный щелок	33,7	37,3
Гидроэнергия собственного производства	0,4	0,4
Прочая энергия собственного производства	0,2	0,4
Всего энергии из отходов	40,9	47,3

Значительные планы расширенного использования древесной биомассы в качестве топлива вместо ископаемых его видов разработаны в Австрии [47]. В Канаде – одной из наиболее обеспеченных энергоресурсами стран, имеются только отдельные примеры применения биомассы как топлива. В частности, там был разработан проект утилизации участка леса с низкокачественными древесными породами именно для использования их в качестве топлива, с последующим выращиванием на этом месте более ценных пород [48]. Особенность проекта состояла в том, что вся биомасса деревьев превращалась в щепу на лесосеке и доставлялась на целлюлозно-бумажное предприятие, где применялась как энергоресурс.

В Финляндии также стали больше уделять внимания местным видам топлива. Так, если в 1973 г. в топливном балансе лесного комплекса нефть составляла 37%, а уголь 6%, то древесина (отходы, кора, щелока) только 37%, и в целом за счет местных энергетических источников, включая гидроэнергию, потребность в энергии удовлетворялась на 45%. В 1988 г. произошли большие изменения в структуре энергетического баланса: нефть стала составлять всего 5%, также 5% занимал уголь, зато появился более экологичный вид топлива – природный газ, доля которого равнялась 9%. Наряду с ними в качестве топлива стали использовать торф (4%), участие древесины возросло всего на 2% – с 37 до 39%. Итого за счет местных ресурсов энергетические потребности стали удовлетворяться на 58% [49]. В этой связи следует отметить относительно низкий процент биомассы в энергетическом балансе – всего 39% – и это при значительном превышении прироста древесины над ее рубкой. Определенный интерес представляют данные о различных видах энергоресурсов в производстве электроэнергии в Финляндии и таких крупных энергопотребляющих стран как США и Германия (табл. 7.14) [50]. Энергетический баланс Финляндии существенно отличается от источников энергии сравниваемых стран: она намного меньше использует каменный уголь, особенно по сравнению с США, но гораздо больше потребляет энергии от гидростанций. Особо обращает на себя внимание высокий процент электроэнергии, поставляемой АЭС. Финляндия в отличие от указанных стран использует в качестве топлива торф. Германия и особенно США в значительно большей степени «поставляют» в атмосферу CO_2 нежели Финляндия, так как каменный уголь характеризуется повышенным содержанием углерода. Все же следует отметить, что ни одна из стран не использует древесную биомассу для получения электрической энергии. В то же время и в Финляндии, и в Германии проблема использования биомассы дерева как топлива энергично обсуждается, и приводятся примеры ее применения в этом качестве. В частности, отмечается, что в Германии на пустующих землях создаются плантации с коротким оборотом рубки

из тополя и ивы наподобие плантаций рапса. При этом монтируется 136 установок общей мощностью 20 МВт для получения тепла путем сжигания древесной биомассы. В целом правительство Германии планирует путем использования щепы и кусковой биомассы в качестве топлива сократить выбросы CO₂ в атмосферу за счет снижения сжигания невозполняемых видов топлива. Аналогичная работа проводится и в Австрии, о планах которой по использованию биомассы упоминалось несколько выше. В стране строятся установки мощностью от 100 кВт до нескольких МВт. Они должны обеспечивать горячей водой потребителей в пределах удаленности до 7 км [51]. В земле Баден-Вюртемберг (Германия) при лесном образовательном центре введена в строй отопительная установка, работающая на древесной щепе. Руководство этой земли планирует дальнейшее строительство сети местных отопительных систем, работающих на древесной биомассе [52]. В Баварии уделяется внимание использованию древесной биомассы в качестве топлива при обогреве школ, домов престарелых и др. различных общественных учреждений. Более того, баварское объединение лесовладельцев проявило интерес к 20 построенным и 16 строящимся установкам, работающим на древесном топливе, и ставило вопрос о создании в этой земле производства целлюлозы, для которого, по их мнению, имеются достаточные древесные ресурсы [53]. Об опыте использования древесины от рубок ухода, не находящей промышленного применения, в качестве топлива на силовой установке в восточной Финляндии сообщалось как о успехе по использованию указанной древесной биомассы. Тонкомерная древесина от рубок ухода в объеме 14300 м³ ежегодно поставляется в качестве топлива. При этом отмечается, что хотя щепы обходится дороже на 7% по сравнению с торфом машинной заготовки, но с точки зрения загрязнения природной среды она имеет неоспоримые преимущества перед ним [54].

Таблица 7.14. Энергобаланс производства электроэнергии в Финляндии, Германии и США в 1988 г., % [50]

Источник	Финляндия	Германия	США
Тяжелое нефтяное топливо	2	2	4
Природный газ	9	8	9
Уголь	15	33	56
Бурый уголь	0	20	0
Атомные станции	37	31	21
Гидростанции	30	6	10
Торф	7	0	0

Приведенные примеры говорят только о некотором интересе в Финляндии и Германии на местном уровне, а не о государственной политике. Из ранее приведенных данных следовало, что в этих странах древесная

биомасса специально не рассматривается пока как серьезный энергетический ресурс.

В СССР, в первую очередь в РСФСР имелись также примеры применения древесной биомассы на местном уровне в качестве топлива. Так, например, сообщалось о многолетнем опыте использования лесосечных отходов при вывозке деревьев с кронами, когда части биомассы, получаемые на нижнем складе (сучья, ветви, крона, опилки, кора от окорки на УПЩ, вершины и т. д.), рубились в щепу и использовались в качестве топлива в котлах ДКВр-10-13 котельных леспромпхозов [55]. Более того, имелся положительный опыт использования отходов лесозаготовок в специально построенных 19 котельных, где были установлены также котлы ДКВр [56].

В СССР были разработаны многообещающие планы по расширению введения в топливный баланс лесного комплекса различного вида отходов при переработке древесного сырья. Так, в 1987 г. при годовом задании использования 3260 тыс. ТУТ за счет отходов фактически было вовлечено 3345,7 тыс. ТУТ (щелока, кора, отходы окорки, лигнин, шлифовальная пыль и др.). Особо отмечалось, что вместо запланированных 733 тыс. ТУТ от утилизации отходов окорки реально было получено 741,4 ТУТ (4070 тыс. м³). К 2000 г. планировалось увеличить использование отходов лесозаготовок в 5,8 раза (с 0,92 млн м³ в 1985 г. до 5,36 млн м³ в 2000 г.), отходов окорки – в 2,3 раза (с 3 млн м³ в 1985 до 6,9 млн м³ в 2000 г.). В качестве мероприятий по повышению эффективности сжигания предусматривалось брикетирование отходов окорки и сушки их отходящими газами котельных [57]. Рассматривая топливный баланс и эффективность использования вторичных энергетических ресурсов (отходов), отмечалось, что ТЭС в системе целлюлозно-бумажного предприятия имеют очень высокий КПД (80%) по сравнению с ТЭС общего пользования. Однако количество сжигаемых отходов, таких как кора и др. высоковлажных, сократилось на 10,4% в 1989 г. по сравнению с 1985 г. из-за неудовлетворительной работы короотжимных прессов [58]. Из приведенного топливного баланса в общем по Минлеспрому и отдельно в ЦБП (табл. 7.15) следует, что в целом лесной комплекс ориентировался на использование ископаемых видов топлива, особенно это касается ЦБП, где древесное сырье восполняло только 24,15% энергетических затрат. Отчасти это можно объяснить исключением из топливного баланса щелоков сульфитного способа варки. В те годы сульфитная целлюлоза составляла около трети всего производства этого вида волокнистого полуфабриката. Тем не менее следует признать, что резервы отходов как энергоносителей в ЦБП СССР, соответственно РСФСР, использовались совершенно недостаточно. В стране с огромным потенциалом древесной биомассы реаль-

ного включения ее в топливный баланс даже лесного комплекса не имело места. В другой публикации по вопросам энергообеспечения предприятий лесного комплекса вновь отмечается высокая эффективность работы ТЭС в системе ЦБК, но по существу нет анализа причин столь низкого использования различных отходов в топливном балансе предприятий, производящих только сульфатную целлюлозу (ПО «Братскцеллюлоза», Марийский ЦБК), где обычно сульфатные шелока дают до 36–38% энергии. Отмечаются большие трудности при сжигании сульфитных шелоков, но не дается анализа и соответственно не указаны мероприятия по их устранению. Нет ни слова о возможности и целесообразности использования древесной биомассы, учитывая мировой опыт [59].

Таблица 7.15. Составные части топливного баланса Минлеспрома СССР по состоянию на 1990 г. [58]

Вид топлива	Расход топлива			
	по Минлеспрому СССР		по ЦБП	
	тыс. ТУТ	%	тыс. ТУТ	%
Уголь	5071,09	17,0	3331,2	22,95
Топочный мазут	7439,1	24,97	3666,3	25,26
Газ природный	6606,7	22,1	3983,3	27,44
Печное и моторное топливо	29,5	0,09	27,2	0,18
Сланцы	14,2	0,04	15,2	0,1
Дрова	4325,2	14,5	334,1	2,29
Древесные отходы	3024,0	10,1	249,8	1,79
Шелока	2597,6	8,7	2372,3	16,4
Кора и другие отходы	736,4	2,5	532,8	3,67

В конце XX– начале XXI вв. проблема использования древесной биомассы в качестве альтернативного воспроизводимого вида топлива вновь привлекла к себе внимание. В некоторых публикациях, например [19], высказывается мнение, что в РФ использование древесной биомассы в указанных целях позволит сократить на 45–50% потребление ископаемых видов топлива. Автор исходит из того, что расчетная лесосека в объеме 550 млн м³ используется всего на 30–32%, следовательно, имеются огромные резервы древесины. На наш взгляд, такие предложения не имеют под собой реальной основы. Насущные потребности страны не могут быть удовлетворены 185 млн м³ заготавливаемой древесины, так как резко сокращено производство пиломатериалов, тары, рудничной стойки и особенно жилищное и промышленное строительство. Как известно, строительство жилья является одним из национальных приоритетов. Кроме того, необходимо увеличить производство бумажно-картонной продукции, что требует значительного количества древесного сырья. Следует принять во внимание, что 80% населения РФ проживает в европейской части,

а 60% лесных ресурсов сосредоточено в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Следовательно, к стоимости собственно древесной биомассы необходимо присовокупить транспортные расходы на тысячекилометровые расстояния. Вместе с тем в регионально-производственном отношении доля биомассы как топлива действительно может и должна возрастать. Вовлечение в топливный баланс различного рода отходов и низкокачественной древесины – это реальный путь экономии ископаемых видов энергоносителей и создание независимого энергоисточника с неограниченной перспективой во времени.

7.5. Растительная биомасса и некоторые направления ее использования в производстве энергоносителей и синтетических продуктов

Непосредственное использование в качестве топлива древесной биомассы и/или ее частей в виде «зеленой щепы», отходов лесозаготовок, деревопереработки, окорки и др. рассматривается как недостаточно эффективное из-за их повышенной влажности. Несколько ранее отмечалось снижение количества отходов окорки, используемых на предприятиях ЦБП, вследствие их недостаточного обезвоживания в прессах [59]. Расчеты показали, что затраты на транспортировку «зеленой щепы» намного выше нежели нефтепродуктов в пересчете на единицу энергии. Кроме того, единица объема такой щепы также в несколько раз меньше аналогичного объема топлива из нефти [60]. Поэтому не даром в Финляндии при проведении различного рода рубок ухода, в первую очередь в молодняках, стволики укладывают в кучи, которые выдерживают 6–10 месяцев, в течение которых влажность древесины становится менее 20%, и только затем рубят на щепу в лесу. При сжигании элементов указанной древесной биомассы значительная часть энергии расходуется на испарение воды в самом топливе, что существенно снижает КПД установки. Прямое сжигание можно рассматривать как одномерную операцию, когда обычно выделяющееся тепло используется для производства пара. Термохимические методы позволяют получать из растительной, в том числе древесной биомассы, различные виды топлива и химикатов, что рассматривается как перспектива замены части ископаемых энергоносителей [60].

Газификация – это процесс превращения твердого топлива в газообразное в присутствии активирующего агента, в качестве которого может выступать воздух, водяной пар, кислород [61]. Пиролиз – это процесс, протекающий без доступа воздуха, когда получается твердая фаза – уголь, жидкая и газообразная фазы. Получаемый при газификации газ мо-

жет быть использован в нескольких направлениях – в качестве прямого энергоносителя, когда при его сжигании получают пар, в качестве газового топлива в двигателях внутреннего сгорания, в качестве такового в газовых турбинах и в качестве синтез-газа при получении вначале мономерных, а затем различных соединений, в том числе полимеров и синтетического жидкого моторного топлива [62, с. 451]. При газификации получают газ, основными активными компонентами которого являются CO и H_2 , при сжигании которых выделяется значительное количество энергии. При газификации воздухом в газе присутствуют также азот, CO_2 , CH_4 и др. вещества. Такой газ в целом относится к низкокалорийным – удельная теплота сгорания составляет 4–7 МДж/м³. При парокислородной газификации после отделения паров воды конденсацией получают так называемый сухой газ, который имеет более высокую удельную теплоту сгорания – 11–12 МДж/м³. Такой газ относится к категории синтез-газа, но может использоваться как топливо в различных устройствах. При газификации наряду с газом образуются смолоподобные продукты, он содержит также различные механические примеси. Смолы, если их не удалять, ухудшают работу энергоустановок, откладываясь в трубопроводах и различном оборудовании. Поэтому генераторный газ должен быть очищен от всякого рода примесей. Газогенераторные установки имеются на ряде предприятий ЦБП, где в качестве исходного материала используется кора. Получаемое тепло предназначается как для обжига извести, так и выработки электроэнергии и пара [61]. Известно множество конструкций по газификации древесной биомассы [61]. Например, предложен газогенератор, в котором при сжигании лесосечных отходов предусмотрено золоулавливание и который покрывает бытовые и коммунальные нужды целого жилого поселка с населением до 4000 человек [63]. Упомянутые трудности, обусловленные присутствием смолистых веществ в генераторном газе, можно минимизировать путем газификации в присутствии доломита, который выступает как катализатор газообразования [64]. В качестве исходного сырья при получении синтез-газа, т. е. газовой смеси с повышенным содержанием CO и H_2 , оказались наиболее пригодными сульфитные щелока на натриевом основании [65]. Указанные щелока, упаренные предварительно до 20–70% содержания сухих веществ, распыляют в специальном реакторе до высокой степени дисперсности, вследствие чего процесс превращения органической части протекает очень быстро. В итоге получают карбонат натрия, сероводород, водород и окись углерода. В этой системе сера регенерируется путем сжигания сероводорода с образованием сернистого ангидрида, который при взаимодействии с карбонатом дает варочную кислоту, а газы H_2 и CO используются для синтеза метанола [65].

Генераторный газ, получаемый при газификации биомассы, обычно после очистки от смолистых веществ, механических включений и паров воды подвергался сильному сжатию для увеличения удельной теплоты сгорания 1 м^3 и только в качестве добавки к природному газу мог применяться как топливо для приведения в действие и работы газовой турбины. Ранее отмечалась пониженная удельная теплота сгорания генераторного газа при использовании воздуха для его получения, что объяснялось присутствием азота, понижавшего концентрацию H_2 и CO , при сжигании которых выделяется энергия, необходимая для нагрева или приведения в действие газодизельных установок или газовых турбин. Впервые путем создания двухреакторного процесса и рециркуляции получаемого генераторного газа удалось свести содержание инертного азота до минимума при газификации древесной биомассы. В качестве реакторов служили печи с кипящим слоем. Очищенный и обогащенный активными компонентами генераторный газ подвергался семикратному сжатию, что позволило повысить его энергию до уровня, необходимого для подачи в качестве энергоносителя в газовую турбину. После отработки режима получения генераторного газа с необходимыми параметрами в июне 1994 г. впервые были проведены опыты в промышленном масштабе с газовой турбиной, которые дали положительные результаты. Авторы отмечают этот факт как успех в области использования биомассы при получении генераторного газа для работы газовых турбин [66].

Наряду с разработкой технологий производства синтетических моторных топлив из синтез-газа через метанол известны предложения прямого «крекинга» древесной биомассы или ее химических составляющих с получением энергоносителей, аналогичных нефтепродуктам. Так, например, предложено получать из лигнина «бензин» путем высокоскоростного изотермического пиролиза [67]. Особенностью процесса является необходимость очень быстрого нагрева материала, предварительно измельченного, до температур, превышающих 500°C , с последующим очень быстрым охлаждением. Опыты показали, что высокоскоростной нагрев ведет к разрушению сложных ароматических макромолекул лигнина с образованием углеводородов с числом $\text{C}_6\text{--C}_{15}$ атомов. Для предотвращения вторичных реакций, связанных с укрупнением молекул, необходимо быстрое охлаждение. Такие деструктивные процессы являются взрывоподобными и протекают при исключительно быстром нагреве материала. Указанный режим нагрева обеспечивает получение жидких углеводородов в 3–4 раза больше, чем при обычном пиролизе. Высокоскоростной пиролиз прошел проверку на опытных установках и в промышленных условиях. Из гидролизного лигнина при таком воздействии было получено 23–25% жидких фракций, что соответствует их выходу из бурых углей [67].

В обзоре по термохимическим методам получения жидкого топлива из древесного сырья как раз отмечается перспективность применения скоростного пиролиза, газификации и термохимической конверсии. Авторы отмечают, что способы прямого ожигения древесной биомассы в искусственное топливо считаются наиболее прогрессивными. Такое мнение высказано на основании данных, полученных при проведении крупномасштабных экспериментов. К перспективным методам пиролиза относятся электротермические. В частности, было показано, что метод высокочастотного воздействия является безынерционным скоростным, и выход жидких продуктов достигает 57,1% при температуре в зоне реакции 830–1000 °С. Реальные промышленные установки по получению синтетического жидкого топлива основаны на использовании генераторного синтез-газа, которые, согласно авторам, широко распространены в ЮАР, – они производят его более 5 млн т в год [68]. Однако метанол может использоваться прямо как топливо в виде его добавки к бензинам, что снижает загрязнение природной среды продуктами сгорания. В связи с повышающимися экологическими требованиями к автомобильным видам топлива более широкое распространение находят модифицированные бензины, содержащие метанол и др. кислородсодержащие добавки [69]. Обращаясь к получению топлива из синтез-газа при газификации, отмечается, что из 2 т сухой древесины может быть получено 190÷380 л углеводородного топлива [68]. В этом же обзоре отмечается, что термохимическое ожигение растительного сырья, в том числе самой древесины, рассматривается как вполне реальный процесс. В частности, гидрогенизация биомассы проводится в присутствии доноров водорода, катализаторов при высоком давлении (до 40 МПа) и температуре до 400 °С [68]. Нужно отметить, что древесина и особенно ее такой компонент как лигнин и его производные, в первую очередь лигносульфонаты (ЛСФ), издавна подвергались гидрогенолизу. Целью многих работ было получение мономерных фенольных производных с дальнейшим использованием их для синтеза самых различных соединений. Интерес к лигнину и его производным легко объяснить: наличие в нем большого количества фенилпропановых структур давало основание к получению простых фенолов при разрыве боковых связей. При гидрогенолизе следовало сохранять исходные ароматические структуры. Лигносульфонаты представлялись хорошим объектом, так как они, являясь фрагментами лигнина, были растворимы во многих растворителях. Аналогично оценивались щелочной и тиолигнины. После 2-й мировой войны в Японии был приведен большой объем исследований по получению мономерных фенолов из лигносульфонатов методом гидрогенизации. Предварительно лигносульфонаты выделяли из щелока и подвергали десульфонированию и обеззоливанию. После чего в присутствии

фенола и специального катализатора следовал гидрогенолиз при температуре 400–450 °С и давлении 200 атм. В зависимости от параметров процесса и вида катализатора степень ожижения (получение жидких фенольных производных) достигала 80%. После оптимизации процесса удалось получить из 100 весовых частей абс. сухого лигнина монофенолов 36,0%, в том числе пара-, мета- и орто-крезола 25,0%, этил- и пропилфенола соответственно 6,0 и 5%. Кроме того, выход нейтрального масла составил 11,0%, а тяжелого масла (точка кипения веществ выше 260°) 5%; катехины были получены в количестве 12% [70, 71]. Из образовавшихся мономеров синтезировали различные полимерные соединения – полиэфиры, полиамиды. Гидрогенолизу подвергали также гидролизный лигнин. Особенность процесса состояла в том, что он проходил в водно-щелочной среде в присутствии сульфидов металлов переменной валентности в качестве катализатора и специальных добавок, ингибирующих радикальные процессы (амины, аминоспирты, фенолы) [72]. В присутствии фенола общий выход ожиженных веществ достигал 71–85,7%. Из елового гидролизного лигнина было получено 34,5% монофенолов, содержащих большое количество крезолов. Одновременно при гидрогенолизе возникала нейтральная фракция, которую рассматривали как самую ценную часть гидрогената, так как по составу ее можно было использовать в качестве антиоксиданта в полимерных материалах [73].

Состав продуктов гидрогенолиза различных видов лигнина (лигносульфоновые кислоты и их соли, лигнин механического размола, солянокислый лигнин из ели и других растений) зависит от многих факторов, в том числе от растворителя. В лучшем случае выход фенолов достигал 25%, он ниже из ЛСФ и фенолы из них были в большей степени деградированы. Относительно небольшое количество составляли нейтральные вещества (6–11,0%) [74]. Нужно учесть, что некоторые препараты представляли собой лишь часть исходного лигнина. Авторы не указывают выход фракций от начального его количества. Гидрогенолизу подвергали также лигнин, выделенный из древесины осины так называемым взрывным способом. В качестве среды использовали тетралин, а добавками служили фенол или гваякол. Гидрогенолиз вели при 300 °С и давлении водорода 140 атм. Более высокий выход жидких продуктов был получен в присутствии фенола – он составил 40–63%. При более низких параметрах гидрогенолиза в качестве катализатора использовали кислоту Льюиса, но независимо от условий ожижению подвергалось не более 25% взятого лигнина. Опыты показали, что при использовании определенных катализаторов выход жидких продуктов может достигать 90% [75].

Превращать лигнин в жидкие продукты можно также в суперкритических условиях, т. е. при температурах и давлении, когда вещество находится

в особом газообразном состоянии. Так, например, в таких условиях в проточном аппарате подвергали воздействию древесину березы различными растворителями. В области температур 250–280 °С и давлении около 100 атм наибольшую делигнифицирующую способность показали спирты при одновременной деструкции целлюлозы. Наиболее эффективным и гибким оказалось действие этилового спирта: в присутствии водно-этанольной смеси при содержании 25–50% воды происходит в основном ожигение лигнина при сохранении целлюлозы. При повышении количества воды в смеси имеет место ожигение и других компонентов древесины. Максимум деструкции углеводов происходит при содержании 70% воды в водноэтанольной смеси. Авторы отмечают, что именно спирты переводят лигнин в жидкие продукты в отличие от других растворителей (простые и сложные эфиры, углеводороды) [76]. В серии работ [77–79] приведены результаты исследований по ожигению гидролизного лигнина низшими алифатическими спиртами в суперкритическом состоянии. В этих условиях основная масса лигнина переходит в жидкое и газообразное состояние, но часть остается в виде твердой фазы. С повышением температуры, давления и гидромодуля до определенного уровня возрастает степень конверсии. Жидкие вещества, получаемые с выходом до 60% от органической массы исходного лигнина, по своим свойствам подобны мазуту марки М-100 и могут использоваться как топливо. Твердый остаток в определенной степени аналогичен древесному углю. Анализ сжиженной части показал, что она состоит на 45–55% из фенолов, на 20–30% из нейтральных веществ. В ней обнаружены также различные углеводороды и карбоновые кислоты. В состав газообразных продуктов входит 8–22% CO_2 , 8–15% CO и 0,5–1,5% H_2 , а также предельные и непредельные углеводороды. По степени термохимической конверсии наиболее действенным оказался изопропиловый спирт. В суперкритических условиях он проявляет себя как донор водорода, стабилизирует образующиеся продукты распада лигнина, превращаясь в ацетон. В обзоре [80] приводится ряд разработок по превращению отходов переработки древесины в синтетическое топливо, способное заменить нефтепродукты. Большинство из них основано на гидрогенолизе под высоким давлением и при высоких температурах в присутствии катализаторов, некоторые из них проходили проверку или планировались к испытанию на пилотных установках. Тем не менее авторы отмечают разнообразие получаемых продуктов, большой разброс данных и отсутствие экономически обоснованных технологий [80]. Все же следует иметь в виду, что такого рода процессы требуют специального оборудования, они чрезвычайно энергозатратны и используют дорогие катализаторы. Получаемые вещества отличаются огромным разнообразием, а выход целевых продуктов зачастую оставляет желать лучшего.

По использованию лигнина и его производных имеется множество технических разработок. Например, для получения мономерных ароматических веществ предлагается способ электрохимической деструкции, который более селективен и не требует указанных выше жестких условий. Получаемые низкомолекулярные вещества могут быть использованы для синтеза самых различных соединений [81].

Уже неоднократно отмечалось, что мономерные продукты ароматического строения, получаемые из лигнина, могут быть использованы для получения полимерных соединений. В этой связи заслуживает внимания тот факт, что производство синтетических волокон непрерывно возрастает как в абсолютном количестве, так и в процентном отношении по сравнению с натуральными видами. Причем наибольший прирост происходит за счет полиэфирных волокон [82]. Одним из таких типов волокон являются полимеры на основе ванилиновой кислоты, которую получают окислением ванилина. В свою очередь ванилин производят путем окисления в щелочной среде лигносульфонатов, которые оказались наиболее подходящим исходным сырьем по сравнению с другими промышленными отходами лигнина. Подробно процессы получения ванилина из ЛСФ приведены в монографии [83, с. 233–242]. Однако имеются и другие способы его получения и выделения [84]. В частности, для повышения выхода используются в качестве катализатора цеолиты. Из испытанных методов окисления ванилина в ванилиновую кислоту оптимальным признан тот, где альдегид сплавляется со щелочью. В этом случае выход ванилиновой кислоты составляет 94–96% от теоретически возможного [85]. Используя ее, можно получать различные полимеры, в том числе волокнообразующие, с повышенной температурой плавления. Например, были синтезированы полиэфиры, когда с одной стороны бралась ванилиновая кислота, а с другой – 1,2-дибромэтан или окись этилена [86]. В результате реакции поликонденсации были получены полимеры с температурой плавления 201 и 227 °С.

Другим примером практического использования продуктов окисления служит щавелевая кислота, которую можно получить из лигносульфонатов упаренных сульфитных щелоков путем обработки их смесью азотной и серной кислот с одновременной продувкой воздухом в присутствии катализатора [87]. Эта кислота образуется также при окислении сульфатной патоки, представляющей собой упаренный черный щелок после выделения из него лигнина и некоторых других компонентов и при окислении самого выделенного сульфатного лигнина [88]. Щавелевая кислота получается и при щелочном окислении древесины. Являясь двуосновной, она способна реагировать с полиолами с образованием олигоэфиров. Продукт взаимодействия щавелевой кислоты с глицерином получил название «Рианол», на основе которого разработана рецептура производства жесткого пенопласта [89, с. 41–42].

Нужно отметить, что многие из вышеприведенных веществ, получаемых самыми разными способами из древесины и продуктов ее переработки, в свое время рассматривались как крайне необходимые для широкого спектра отраслей. В обзорах начала 60-х гг. прошлого века с оптимизмом перечислялись побочные продукты ЦБП и области их применения. Например, касаясь сульфитных щелоков, отмечалось, что ЛСФ используют для приготовления дубителей и добавок в бурильные растворы; в 1937 г. начато производство ванилина из ЛСФ, в 1950–1960-е гг. весь ванилин в США получали только из лигносульфонатов [90]. В 1962 г. в США было выработано 95000 т ЛСФ, часть из них использована в качестве пластификатора в дорожном строительстве, часть для укрепления почв, в виде аммониевых солей как удобрение в сельском хозяйстве, наполнителей пластмасс в фенолоформальдегидных и эпоксидных смолах, для брикетирования углей и других пылящих материалов, в цементной промышленности при обжиге сырья и при размоле клинкера, при изготовлении бетона, особенно в крупных сооружениях; как связующее в литейном производстве; для наполнения каучуков, при некоторых видах крашения в текстильной промышленности и др. [91]. Обращалось особое внимание на ванилиновую кислоту, так как определенные ее производные могут использоваться против сельскохозяйственных вредителей, а из ванилина получают препараты, служащие в качестве регуляторов кровяного давления и др. [90]. Некоторые предприятия США выделяли из сульфатного щелока лигнин и производили из него различные препараты. Этот лигнин выполнял роль наполнителя в пластмассах, а также его использовали в качестве эмульгатора и стабилизатора асфальтовых эмульсий [91]. В США в 1963 г. было произведено (тыс. т): талловое масло – 450; ЛСФ – 190; скипидар – 77; спирт этиловый – 17,7; дрожжи – 3,6; уксусная кислота – 3,6; ванилин – 0,7; муравьиная кислота – 0,23; сульфатный лигнин – 9,6 [92]. Рассматривались также вопросы образования, сбора и использования таких соединений как цимол, фурфурол, левулиновая кислота и др. [92]. В те годы, как известно, сульфитная целлюлоза составляла значительную часть всего ее производства в стране. Однако буквально через несколько лет выпуск сульфитной целлюлозы стал сворачиваться, и в настоящее время в США он не превышает 5%. Соответственно был потерян интерес к утилизации компонентов сульфитных щелоков. Такое резкое изменение ситуации объясняется значительным ростом цен на энергоносители, когда стоимость приведенных в товарный вид побочных продуктов сульфитцеллюлозного производства при использовании растворимых оснований не оправдывала затраты на химикаты и топливо для получения этого вида целлюлозы. Более того, многие виды продукции стали вырабатываться из нефти и газа, и, как пример, синтетический этиловый спирт был дешевле нежели тот же спирт из гексоз сульфитных щелоков.

Однако в конце XX и начале XXI вв. ситуация вновь круто изменилась. В связи с резким ограничением во многих странах токсических выбросов в атмосферу от транспортных средств, в первую очередь автомобильного транспорта, возник проект «Биоэтанол». Появление его и такого проекта как «Биодизель» объясняется не только необходимостью снизить загрязнение атмосферного воздуха в урбанистических центрах, но и грядущими повышениями стоимости топлив при снижении их добычи уже в недалеком будущем. При создании этих проектов ставилась задача на 5% сократить потребление нефтяного топлива в двигателях внутреннего сгорания. Кроме того, к этанолу вновь возродился интерес после нефтяного кризиса 1973 г. В статье, посвященной получению его из древесного сырья на основе гидролиза полисахаридов, отмечается, что в Германии было налажено это производство начиная с 1930-х гг., и оно функционировало еще в 50-е гг. XX в., но затем такая технология стала нерентабельной, что отмечалось несколько выше. Но в 70-е гг. прошлого века вновь вернулись к этой проблеме, и были разработаны способы многоступенчатого гидролиза и оборудование для максимально возможного сохранения образующихся моносахаридов. При гидролизе лиственной древесины (1 т), из которой намечено создание энергетических плантаций, по меньшей мере, можно получить 300 кг глюкозы, 20 кг маннозы, 210 кг ксилозы, 40 кг уксусной кислоты. В итоге при ферментации производится 185 л этилового спирта, а при последующей дегидратации пентоз – 120 л фурфурола. Получаемый гидролизный лигнин служит источником энергии для проведения процесса. Быстрорастущими лиственными породами предполагается занять 1,5–2 млн га земель [93]. Использование древесных отходов в качестве сырья для производства этанола считается экономически выгодным. Причем выход этилового спирта может быть увеличен до 360 л и более из 1 т абс. сух. древесины за счет включения в процесс анаэробной ферментации наряду с гексозами и пентоз. При этом дополнительным источником топлива служит гидролизный лигнин [94]. В качестве сырьевого ресурса, обогащенного полисахаридами, рассматриваются макулатура и такие углеводсодержащие отходы как пакеты из-под молочных продуктов и коробки из-под яиц. Намечено перерабатывать 30 тыс. т отходов с получением 10 тыс. т этанола, который будет использоваться как добавка к топливу для автобусов г. Стокгольма (Швеция), что позволит снизить загрязнение воздуха в самых густонаселенных районах города и более эффективно утилизировать отходы [95].

Особо следует отметить, что моносахариды являются универсальным углеродным продуктом питания для самых разнообразных видов микроорганизмов. На них и при переводе сахаров в полиолы можно выращивать биомассу, содержащую высокий процент жирных кислот [96],

выделяя которые получают обогащенный источник сырья для последующего производства высокооктанового топлива. Моносахариды можно использовать для выработки биогаза при анаэробном брожении [97]. Полимерные углеводы, в том числе целлюлоза, также подвергаются в анаэробных условиях биогенному разложению с образованием биогаза с высоким содержанием метана. Проведенные опыты с использованием в качестве исходного сырья различных бытовых отходов, в которых содержание целлюлозы составляло 52% (макулатура, тара, древесина), показали реальность получения биогаза. Это позволило создать установки по утилизации указанных отходов, что резко сократило объемы свалок [98].

Наряду с микроорганизмами некоторые растения также способны вырабатывать и аккумулировать жирные кислоты. Так, согласно имеющимся данным определенные виды водорослей, выращенные на засоленных почвенных водах, синтезируют повышенное количество липидов, которые после их экстракции планируют перерабатывать в газولين – горючее для автомобилей [99]. При этом отмечается, что засоление почв приняло широкие масштабы в разных странах мира. Водоросли рассматриваются также как исходный материал для анаэробного способа получения биогаза. Для этих целей особенно подходят бурые водоросли, которые имеют высокую скорость роста и соответствующий химический состав. Собранная масса водорослей после специальной подготовки подается в биореакторы. Получаемый биогаз используется в качестве топлива, а оставшаяся твердая масса служит удобрением или кормом для скота [100].

В Европе большое внимание уделялось так называемому биодизельному топливу, в качестве которого выступало масло семян рапса и масло бобов сои. Во Франции (г. Компьен) начала функционировать крупнейшая в Европе установка по получению биодизельного топлива производительностью 20 тыс. т/год. Для получения такого количества топлива – рапсового масла – необходима площадь в 20 тыс. га (1 т масла с 1 га). Хотя в то время (конец 80-х, начало 90-х гг. XX в.) стоимость этого вида топлива была в 2,5 раза выше дизельного, но учитывая значительно меньшую загрязненность выхлопных газов (отсутствие SO_2 , сажи, механических частиц, тяжелых металлов и др.), оно предназначалось для городских автобусов с заменой, по крайней мере, 5% нефтяного топлива [101]. Не только во Франции, но и в Германии автотранспорт использует биодизельное топливо. Так, в г. Фрайбург такси пользуются им как стандартным топливом. В целом планировалось к 1995 г. перевести на биодизельные смеси 40 тыс. такси. Поставки топлива осуществляются с завода компании Novamont (г. Милан, Италия) [102]. Подобный проект реализуется и в Великобритании, когда автобусы общественного транспорта переводятся на рапсовое масло вместо дизельного топлива [103]. В США биоди-

зельное топливо прошло успешное испытание в городских автобусах в одном из городов штата Южная Дакота, но в этом случае основным компонентом их служило соевое масло. Главным поставщиком биодизельных видов топлива является компания Novamont с центром в Италии, которая планировала увеличить производство биодизельного топлива со 100 до 160 тыс. т/год [105]. При оценке потенциала биодизельного топлива отмечается, что необходимы значительные площади для выращивания таких специальных культур. Например, в Нидерландах подсчитано, что 500 тыс. га сельскохозяйственных земель, переданных для этих целей, могут удовлетворить около 5% энергопотребления страны. Этот процент можно повысить за счет органических бытовых и производственных отходов [106]. Вместе с тем указывается, что энергетические, в первую очередь транспортные расходы потребляют млрд т жидкого и газового топлива.

Таким образом, на наш взгляд, наметилось два вида плантаций энергетического назначения: чисто сельскохозяйственного типа (рапс, соя и др.) и древесные из быстрорастущих пород деревьев. Последние должны давать урожай около 10 т сухой массы в год с одного га. Пока отсутствуют в публикациях данные о целесообразности и предпочтительности создания того или иного типа плантаций на освободившихся землях в Европе. Нет также сравнительных данных по экономике использования древесной биомассы в энергетических целях. В основном фигурируют цифры о выходе жидких продуктов, а во что обходится их получение, если, в частности, необходимо использовать высокоскоростной нагрев, а затем такое же быстрое охлаждение. На наш взгляд, как выбор того или иного вида энергетических плантаций, в качестве третьего типа которых может выступать производство водорослевой биомассы, так и оптимальных технологий их использования – все это находится в чрезвычайно сыром виде, и впереди предстоит огромная работа, к которой, по сути, еще не приступали.

7.6. Растительная (древесная) биомасса – гарант будущего человеческой цивилизации

Мировое первичное энергопотребление в период с 1995 по 2005 гг. согласно прогнозу международного энергетического агентства должно было вырасти с 10041 до 12498 млн т нефтяного эквивалента. Наибольший вклад отводится нефти, далее твердому топливу и природному газу. Вклад ядерной энергии и биомассы оценивался в равной мере (табл. 7.16) [107]. Биомасса должна была составить 4,75% от общего первичного потребления или 5,37% от органической части топлива.

**Таблица 7.16. Мировое потребление первичной энергии
в млн т нефтяного эквивалента [107]**

Виды энергии	Годы		
	1995	2000	2005
В целом	10041	11140	12498
Твердое топливо	2615	2933	3363
Нефть	3653	3902	4147
Природный газ	2089	2470	2983
Ядерная энергия	501	549	593
Гидроэнергия и др. виды	604	699	818
Биомасса (без стран ОЭСР)	579	587	594

Согласно имеющимся данным добыча нефти в 2003 г. составила 3,7 млрд т, каменного и бурого угля – 4,2 и 0,9 млрд т соответственно, а природного газа – 2620 млрд м³ (табл. 7.17). Хотя прогноз превысил реальные объемы добычи ископаемых топлив, но оправдалась тенденция их роста (табл. 7.17).

**Таблица 7.17. Динамика мировой добычи минерального топлива
и производства электроэнергии (1950–2003 гг.)**

	Единица измерения	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1980 г.	1990 г.	2003 г.
Производство первичной энергии	млрд т усл. топлива	2,6	4,5	7,4	9,3	11,4	16,0
Добыча сырой нефти	млрд т	0,5	1,1	2,3	3,0	3,1	3,7
Добыча природного газа	трлн м ³	0,2	0,5	1,0	1,5	2,1	2,6
Добыча каменного угля	млрд т	1,4	2,0	2,1	2,7	3,5	4,2
Добыча бурого угля	млрд т	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	0,9
Производство электроэнергии	трлн кВт/ч	0,97	2,3	5,0	8,3	11,8	16,7

На начало 2004 г. доказанные мировые запасы нефти определены в 156,7 млрд т, а природного газа в 175, 8 трлн м³. Эти цифры означают, что к 2050 г. все доступные запасы органических видов топлива будут переведены в неорганическую форму – в газ СО₂ (возможно, останется некоторое количество низкокачественного угля).

В этой главе рассматривались вопросы, связанные с энергетическим использованием биомассы. Но разве биомасса, в том числе древесная, находит только это применение? Нужно особо подчеркнуть, что и государственные, и политические, и общественные, и, что особо следует выделить, научные деятели и организации целиком поглощены вопросами так называемой энергетической безопасности, принимая все меры по ускорению перевода органической массы – основной для существования жизни – в неорганическую. Таким образом, в который раз приходится заострять внимание на том глобальном явлении, которое выражается в стремитель-

ном уничтожении того органического мира, над созданием которого природа трудилась сотни млн лет. С каждым годом сокращаются не только невосполняемые органические вещества, но и восполняемые – в первую очередь древесная биомасса.

Некоторые данные об отношении человека к лесам: «... около десяти тыс. лет назад индейцы Сев. Америки выжгли леса и создали прерии для выпаса бизонов...» В Китае в начале неолита леса занимали более 90% территории, а к настоящему времени от них осталось не более 10%. В начале нашей эры леса покрывали более 60% территории Африки, а в результате деятельности человека лесистость этого континента составляет сейчас менее 20%. Район Сомали между Аденским заливом и Харгейсой описан в конце прошлого века как богатейший лесной край, изобилующий крупными копытными. В настоящее время в результате вырубки лесов и разведении коз здесь не осталось ни пышных лесов, ни диких животных. Пустыня Тар в Пенджабе сейчас занимает около 150000 км², а 2000 лет назад эта территория была покрыта густыми джунглями. Начиная с XIX в. эта пустыня ежегодно отвоевывает 8 км² плодородных земель. Если в доисторический период они (леса) занимали более 70% площади земли, то в настоящее время около 25–20% суши... В Южной Африке за 550 лет (с 1400 г.) были почти полностью уничтожены вечнозеленые дождевые леса... С начала колонизации в Бразилии площадь лесов сократилась на 40%. Антропогенные пустыни Сирии, Ирака и Индии. За два столетия первоначальная лесная растительность США сократилась больше чем в Европе за целое тысячелетие. От Атлантического побережья до р. Миссисипи леса занимали площадь 170 млн га, к настоящему времени их осталось около 10 млн га. Площадь лесов на территории США составляла 384 млн га. К началу XX в. она сократилась до 203 млн га.

Во времена Римской империи около 90% территории Европы было покрыто лесами. Интенсивная рубка лесов началась с XVIII в. – к началу XX в. в Великобритании было уничтожено 95% девственных лесов, во Франции, Испании, Бельгии, Италии и Греции – от 80 до 90%. На месте вырубленных лесов в основном возделываются сельскохозяйственные культуры. В течение XIX и первой половины XX вв. на земном шаре уничтожено более 500 млн га леса, а восстановлено и создано новых лесных культур всего на площади около 3 млн га. Только в европейской части России с конца XVIII в. до 1914 г. было вырублено около 70 млн га наиболее продуктивных лесов, а искусственно создано 1,3 млн га. В ряде южных губерний, включая Воронежскую, Курскую, Полтавскую и Харьковскую, за 1696–1914 гг. лесистость снизилась с 18,4 до 6,8% [108, с. 13–16].

Такая ситуация сложилась на конец 70-х гг. XX в. Однако она усугубляется из года в год, особенно это касается тропических влажных лесов, поставляющих значительную часть кислорода в атмосферу. В Амазонии произрастает 59% всех влажных тропических лесов. В ней ежегодно вырубается 4129 тыс. га. В этом регионе уже вырублено 100 млн га. В Мексике, Центр. Америке, на Карибских островах, в Зап. Африке, в континентальной тропической Азии уничтожено 64% тропических лесов. Интенсивно рубятся леса в Заире, Индонезии и др. странах [109]. Особо следует отметить, что якобы в Европе уже в XVIII-м в. было осознано значение политики в лесном хозяйстве на окружающую среду и положило начало науке о лесе [110]. Однако за период с 1850 по 1980 гг. лесистость в Европе возросла всего на 4% [109]. И это после тотального обеслесения! Именно европейская индустриальная революция и распространение ее по всему миру привело к массовой рубке лесов, чему США являются ярким примером. В СССР проводилась определенная работа в области лесовосстановления (табл. 7.18). За период 1961–1988 гг. в СССР покрытая лесом площадь возросла на 76,2 млн га или на 10,3% (табл. 7.18), а с 1980 по 1988 гг. лесовосстановление в лесах государственного значения увеличилось на 37,3 тыс. га или на 1,7%. В РСФСР за тот же срок – на 40,9 тыс. га или на 2,2% (табл. 7.19). Кроме того, осуществлялось создание полезащитных лесных полос: в 1980 г. было создано 44,3 тыс. га, в 1985 г. – 39,4 тыс. га [16]. За всю историю агролесомелиорации в России было создано 2,75 млн га защитных лесонасаждений различных видов.

Таблица 7.18. Площадь и запас древесины в лесах в период с 1961 по 1988 гг. в СССР [16]

Показатели	Годы					
	1961	1966	1973	1978	1983	1988
Покрывтая лесом площадь, млн га	738,1	740,8	768,8	791,6	810,9	814,3
В том числе:						
леса государственного значения	705,9	720,6	748,8	772,2	792,1	795,3
колхозные леса	32,2	26,2	20,0	19,4	18,8	19,0
Общий запас лесонасаждений, млрд м ³	80,2	79,7	81,9	84,2	85,9	85,9

Таблица 7.19. Лесовосстановление в лесах государственного значения (тыс. га) за период 1980–1988 гг. [16]

	Годы						
	1980	1985	1986	1987	1988		
						в том числе	
						посадка и посев	естественное лесовосстановление
СССР	2178,7	2188,5	2189,6	2202,7	2216,0	983,2	1232,8
РСФСР	1862,3	1874,5	1879,5	1896,7	1903,2	718,3	1184,9

Однако к 2003 г. 1,4 млн га их нуждаются в срочном лесохозяйственном уходе, улучшении санитарного состояния, повышении мелиоративной эффективности [111]. В настоящее время трудно оценить реальное состояние лесов в РФ, но, судя по СМИ, идет хищническая рубка лучших древостоев именно в центральных районах европейской части и в приграничных регионах Запада и Востока России. Отсюда следует, что если и происходит общий прирост древесины, то она оказывается в малодоступных и неудобных местах с неразвитой транспортной инфраструктурой. Вместе с тем древесная биомасса уже давно рассматривалась как стратегическое сырье. Теоретическое рассмотрение и экспериментальные работы показали, что основные виды пластмасс, синтетических волокон и пленок, смол и т. д. могут быть получены, используя в качестве сырья древесную биомассу. В то же время авторы отмечали, что рассматривать древесину как источник сырья для химической промышленности и энергетики одновременно нереально [112]. Для координации научных исследований и сосредоточения усилий в основных направлениях химии и технологии древесной биомассы в 1980 г. был создан Научный совет по проблеме комплексного использования и воспроизводства лесных ресурсов. Совет определил следующие основные направления в области комплексной переработки древесного сырья: 1) физика и механика биомассы дерева; 2) химия биомассы дерева; 3) технология переработки всей биомассы дерева. На базе ЛТИ ЦБП (г. Ленинград) был организован Институт древесины. Одним из главных направлений в его работе значилась разработка теоретических основ процессов превращения древесины в широком диапазоне различного рода воздействий (химических, физических, биологических и т. д.) [113]. Наконец, в 1991 г. в С.-Петербурге состоялась первая сессия Совета по химии растительных ресурсов (решение о создании Совета принято в 1990–1991 гг.). Организация его связана была с необходимостью разработки глобальной стратегии замены невозобновляемого природного сырья возобновляемым. В связи с общими представлениями о роковом рубеже – примерно через 50 лет – когда исчерпаются невозполняемые источники – к этому времени «...должны быть решены принципиальные вопросы перехода промышленности на возобновляемое сырье, в качестве которого на первом месте, очевидно, будет выступать древесина...» [114]. Интересна заслуживает вывод о том, что «...во всем мире наблюдается перекося в финансировании научных исследований в сторону невозобновляемых ресурсов, в то время как возобновляемым не уделяется должного внимания...» [114]. Другим обстоятельством, обращающим на себя внимание, является то, что ни слова не сказано, где, как и когда можно получить ту массу древесины, которая необходима для обеспечения сырьем намеченных производств.

В настоящее время все эти решения можно рассматривать лишь как благие намерения.

В который раз приходится отмечать, что при обсуждении проблемы истощаемости ископаемых видов топлив основное внимание уделяется только энергетической стороне проблемы. Но разве можно найти хоть мало-мальски значимую область техники и быта, где бы ни использовались различного рода пластмассы, синтетические волокна, пленки и масса других подобных материалов, а это все органические вещества, продукты переработки той же нефти, газа, угля.

В одной из публикаций [115] при многоаспектном обсуждении проблемы энергии живых организмов и технически получаемой рассматривается ситуация энергообеспечения после истощания невозобновляемых источников. Автор считает, что ими могут быть ядерная энергетика и альтернативные ее виды, прежде всего солнечная энергия. В частности, в качестве примера взята установка типа «Солар электрик дженерейшин», где солнечная энергия в светлый период концентрируется путем нагревания специального масла до 290°. После дополнительного подогрева до 415 °С (используется природный газ) масло перекачивается в термосы емкостью 3 млн л. Запасенного тепла хватает, чтобы в ночное время (6–7 часов) приводить в действие парогенератор мощностью 13,7 МВт с получением электроэнергии. Другим видом использования солнечной энергии представляется превращение ее в электрическую с последующим электролизом воды с получением водорода в качестве энергоносителя. Автор выражает сомнение в возможности выращивания биомассы на суше для энергетики, так как для производства 10 млрд ТУТ из нее требуется 3 млн км² хороших земель, в то время как вся сельскохозяйственная площадь мира составляет 14 млн м². Вместо суши он считает целесообразным использовать водные просторы для выращивания микроводорослей. В средних широтах, как он считает, можно получать ежегодно 1 млн ТУТ с акваторией площадью 70 км². «...Общий потенциал земного шара, если использовать только максимально благоприятные районы Мирового океана для био конверсии солнечной энергии, позволяет получать ежегодно не менее 150 млрд ТУТ, что в 15 раз превышает количество энергии, потребляемой сегодня человечеством...» Водорослевую массу затем следует подвергать метановому брожению в анаэробных условиях. В этом процессе трудности представляет обеспечение фотоблоков по выращиванию микроводорослей углекислым газом. Вопросы устойчивости во время штормов и ураганов оборудования и энергетических систем, сбора, концентрирования и транспортировки биоводорослевой массы и масса др. не рассматривались. Выделение огромного количества углекислого газа при сжигании топлив автором рассматривается процессом «...как бы

омолаживания биосферы – она довольно быстро начинает возвращаться в состояние, в котором была млн лет назад...» [115]. Но кто тогда опустынивал млн га лесов и разводил козочек для окончательного выщипывания зелени? О возможных последствиях парникового эффекта – ни слова.

В другой работе высказаны несколько иные взгляды на истощение природных ресурсов, в первую очередь ископаемых видов топлива. В ней рассматривают две стороны – истощаемость ресурсов может привести к экономическому спаду, что неизбежно вызовет социальные и межгосударственные конфликты. Продолжение использования нефти, газа, угля обязательно приведет к глобальному изменению климата, что имеет своим следствием многочисленные негативные проявления. Поэтому авторы подчеркивают необходимость как можно быстрее и шире использовать альтернативные виды энергии – энергию ветра, солнца, биомассу. Они приводят примеры эффективной, экономически выгодной работы ветроустановок и солнечных батарей. Они считают, что в будущем на холмистых и малопродуктивных землях будет выращиваться древесина для переработки ее в этанол. Освещение и строительство должно быть переведено на новые рельсы – более совершенное оборудование должно давать, скажем, ту же освещенность, но с гораздо меньшим расходом энергии. Дома должны иметь особую теплоизоляцию, как, например, в супертеплоизолированных домах в канадской провинции Саскачеван, которые отапливаются одним небольшим электрообогревателем и потребляют в 10 раз меньше энергии, чем ее тратится в домах обычного типа. Широкое использование вторичных ресурсов, более простая упаковка и многое другое должно резко снизить материальные и энергетические расходы. Они, в частности, отмечают, что американские покупатели заплатили за упаковку еды больше, чем заработали фермеры на продаже урожая. По их мнению, большие изменения должны произойти в сельском хозяйстве (одновременное выращивание лесов, а под их пологом – сельхозпродукции; сокращение площади пастбищ и производства мяса и др.). «...Материальные блага были мерилom личного роста ... в обществе будущего это не станет критерием благополучия... Люди будут вынуждены вести более скромный и менее расточительный образ жизни...» [116]. Авторы, с одной стороны, говорят о расширении площади лесов для энергетики, а с другой стороны, указывают: «При существующих темпах эрозии и обезлесения к 2030 г. плодородной земли на планете станет на 960 млрд тонн, а лесов на 440 млн га меньше...» [116]. Советский [115] и американские авторы [116], несмотря на различные подходы, упускают, на наш взгляд, важнейшую проблему – ликвидацию органических веществ путем перевода их в углекислый газ. Все внимание сосредоточено на энергетических вопросах. А что будет с цивилизацией при ликвидации производ-

ства бумажных носителей информации и подготовки грамотности вследствие дефицита растительной биомассы? А что будет окружать человека в быту, на производстве, в общественных, государственных и культурных учреждениях? Одни металлические, железобетонные и каменные конструкции?

С использованием органической (углеродсодержащей) массы в качестве топлива происходит образование так называемых парниковых газов – водяного пара и углекислого газа. К газам, вызывающим парниковый эффект, относятся также метан, закись азота, фреоны и др. Согласно имеющимся данным в период с 1880 по 1980 гг. в возрастание парникового эффекта вклады каждого газа составили: CO_2 – 66%, CH_4 – 18%, фреоны – 8%, N_2O – 3%, остальные газы – 8%. Считается, что это свидетельствует о достаточно быстром изменении в составе атмосферы. Парниковый эффект выражается в большем удержании солнечной энергии, что ведет к повышению температуры в нижних слоях атмосферы. Как следствие происходит усиленное таяние вечных льдов, происходит повышение уровня Мирового океана и за счет расширения воды. В последние 100 лет уровень его возрос на 12–18 см. В связи с потеплением усиливаются испарения и осадки, возрастает частота и сила тропических ураганов. В дальнейшем это может привести к подтоплению многих крупных приморских городов и потере части сельскохозяйственных земель, ожидается увеличение контраста между засушливыми и влажными районами. Таким образом, потепление климата, очевидно, приведет к увеличению деградации природной среды. В качестве противодействия рассматриваются мероприятия по эффективному использованию энергетических и сырьевых ресурсов, утилизации отходов, создании безотходных производств. Об угрожающих размерах выбросов парниковых газов свидетельствуют такие цифры: в 1987 г. в атмосферу поступило 22 млрд т CO_2 , 45% которых образовалось от сжиганию угля, 40% – нефти, 15% – газа. 23% этих выбросов приходилось на США, 19% – на СССР, 13,5% – на Западную Европу, 8,7% – на Китай, 7% – на восточноевропейские страны. На все другие государства приходится около 28% выбросов CO_2 [117]. На наш взгляд, разрушительное наступление на экологическую глобальную проблему – парниковый эффект – происходит с двух сторон – сжигание органических веществ и снижение возможностей самовоспроизводства растительной биомассы. К сожалению, в статье не отмечено, что наиболее эффективной мерой по снижению негативных явлений от парникового эффекта представляет всемерное увеличение лесистости и снижение загрязнения водных поверхностей нефтью и продуктами ее переработки.

Недаром в документах декларации по окружающей среде и развитию, принятой представителями 179 государств в 1991 г. в Рио-де-Жанейро,

неоднократно отмечалась роль леса в сохранении природной среды, и борьба с уничтожением лесов и необходимостью их восстановления относились к первоочередным задачам. Обезлесение ведет к эрозии почвы, сокращению разнообразия растительного и животного мира, деградации бассейнов рек, снижению возможностей удовлетворять потребности в топливе во многих странах, росту безработицы и т. д. В связи с этим «...и в развитых, и в развивающихся странах в срочном порядке необходимо принять меры для сохранения и посадки леса с целью поддержания или восстановления экологического баланса...». На конференции было принято специальное «Заявление о принципах в отношении лесов». В частности, там отмечалось: «Меры в области торговли должны способствовать обработке лесоматериалов на местах и установлению более высоких цен на обработанную продукцию...». В материалах декларации отмечается, что стоимость лекарств, производимых в мире из дикорастущих растений и естественных продуктов, составляет около 40 млрд долл. США в год [118].

На наш взгляд, не простое сохранение, а всемерное увеличение площади и массы растений, в особенности древесных, сможет поддержать человеческое общество, когда доступные запасы органических соединений будут исчерпаны, что уже не за горами. На наш взгляд, совершенно не осознана опасность, что человек, вооруженный всеми видами энергии, окажется «безоружным», бездомным и оголенным, так как шкур животных хватит только избранным. При нынешних темпах роста населения, всеобщего опустынивания (сокращение площадей леса, пастбищ, сельскохозяйственных земель), загрязнения поверхностных водоемов происходит как общее сокращение образующейся растительной биомассы, так и особенно удельного ее количества на каждого человека. Ясно одно, ускоренное истощение ископаемых органических видов топлива под эгидой энергетической безопасности требует безотлагательного коренного пересмотра отношений к сельскому и лесному хозяйству и соответственно к вложениям в эти отрасли, ибо только они способны спасти человечество и не только его, от безуглеродно-анорганической смерти. Где и у кого имеются способы, процессы, технологии, которые могли бы в огромных количествах синтезировать органическую массу, и таким образом заменить процесс фотосинтеза? И хотя КПД этого процесса низок [115], но он совершается без каких-либо усилий и затрат со стороны человека и при соответствующих условиях, как это имеет место во влажных тропических лесах и в определенных акваториях, а итоговая производительность его по массе достаточно велика. Еще раз нужно повторить, что другого способа, наиболее эффективного с эколого-экономической точки зрения, чем использование фотосинтетической способности

растений к образованию больших масс органического вещества, которое можно использовать и для энергетических целей, и для создания разнообразных материалов, в том числе искусственных и синтетических предметов и т. д., нет. Поэтому, на наш взгляд, лесное хозяйство представляет собой фундамент, который может обеспечить поддержание существования цивилизованного общества. По-видимому, можно наметить лишь схематично основные направления научных исследований и технико-технологических разработок, так как для обоснования и создания подобного проекта требуется глубокое всестороннее изучение состояния мнимых и реальных достижений с участием разных специалистов в сфере воспроизводства и использования растительной биомассы и смежных областей. Тем не менее ясно, что в основе должно лежать селекционно-генетическое обоснование создания лесов разного типа применительно к природно-климатическим зонам. На первом этапе основное внимание, очевидно, следует уделить растениям для энергетических плантаций, так как в этом случае основным критерием является получение максимального количества биомассы в единицу времени с единицы площади. Такие лесные плантации должны располагаться вблизи мест их использования, так как транспортная составляющая будет играть все возрастающую роль по мере истощения традиционных видов энергоресурсов. Далее, по-видимому, будут ответвляться направления – выведение древесных растений с целевой направленностью – высокая скорость роста с повышенным содержанием смол, жиров и лигнина (хвойные), жирных кислот и некоторых других ценных компонентов (лиственные). Эти ветви исследований должны сопровождаться подробным химическим анализом. Такие леса можно рассматривать как химико-энергетические.

Другое направление – создание на селекционно-генетической основе лесных плантаций для ЦБП. Здесь уже имеется достаточный задел.

Одним из важнейших направлений следует считать химико-микробиологическое. В этом направлении следует сочетать химические и биотехнологические методы и технологии. На основе анализа полимерных и др. материалов, полученных из нефти и нашедших широкое применение, необходимо определить пути получения их из древесной биомассы и оценить экономическую целесообразность таких технологий. Большое внимание должно быть уделено получению из древесной биомассы различных энергетических продуктов с обязательной сравнительной экономической оценкой.

Очевидно, следует интенсифицировать работы в области классического лесоведения и лесоводства с тем, чтобы выращивать высококачественные древостои, древесина которых должна использоваться для ответственных изделий, и доставка которой потребует существенных затрат.

Вместе с тем следует отметить, что, учитывая состояние основной части земной поверхности, для широкого лесоразведения придется решить проблему обеспечения водой.

Касааясь состояния ЦБП, хочется сказать, что вся отраслевая литература пронизана и напичкана разработками по повышению выхода целлюлозы как после варки, так и после отбелки. Однако в действительности господствует метод, дающий более низкие выходы по сравнению с другими. При этом особо значительные затраты приходятся на отбелку. На наш взгляд, необходимо вновь вернуться к сульфитному способу, так как по мере истощения нефти и газа, из сульфитных щелоков можно получать многие высокостойкие соединения, ранее производимые из них. Особого внимания заслуживает тот факт, что из лигносульфонатов можно производить ванилин, ионообменные смолы. Из ванилина путем его окисления до ванилиновой кислоты в конце концов синтезируют полиэфир для производства волокон. Из моносахаридов сульфитных щелоков получают широкую гамму энергоносителей, кормовой белок, фурурол. Сами лигносульфонаты используют как топливо, что восполняет химикаты и энергию, необходимую для производства целлюлозы, выход которой в небеленом и беленом состоянии выше нежели сульфатной. Из этого фрагмента следует, что необходимы углубленные исследования «старых» проблем для преодоления устоявшихся стереотипов. Например, имеется многочисленная литература и бесконечное число предложений по борьбе со «смоляными затруднениями». Однако есть предприятие, где сульфитная целлюлоза обессмоливается и выделенная смола утилизируется как топливо [119]. Другой пример: при облагораживании небеленой и беленой целлюлозы путем фракционирования образуется мелкое волокно – отходы, которое не используется в основной технологии. Оно отличается высоким содержанием смолистых веществ. Так, например, в небеленом «мельштофе» содержится 5–10% смолистых веществ [120], а в беленом мелком волокне содержание этих веществ доходит до 19,6% [121]. Однако об утилизации этих ценных соединений вопрос не поднимался.

На наш взгляд, вообще строительство предприятия должно основываться на системном подходе, чему посвящена одна из глав. Только при этом удастся минимизировать расход энергии, водопотребления и максимально использовать древесное сырье. Очевидно, при очистке сточных вод необходимо применять как обязательную ступень анаэробную очистку, так как в этом случае получают такой высокоэффективный энергоноситель как метан. Такие системы с успехом функционируют во многих странах [122, 123].

В заключение считаем необходимым отметить, что в ходе эволюции Космоса в чрезвычайно малой его части возникли условия для появления

необычайного взаимодействия факторов космического пространства с планетой Земля, в результате которого появился принципиально новый процесс – фотосинтез, превращающий минеральные вещества в органическую массу, служащую базой для высших форм живых организмов. Фотосинтез – это единственный реально зримый жизнеотверный процесс, действующий миллиарды лет и осуществляющий творческую связь с Космосом. В результате этого взаимодействия за 2–2,5 млрд лет произошло накопление гигантских масс органического вещества (в масштабах планеты). Техническая революция направила свои усилия, особенно в последнее время, на их уничтожение и перевод вновь в минеральное состояние. Однако особенно опасным представляется не просто ликвидация, но предотвращение воспроизводства растительной биомассы на земных и водных пространствах. Это – разрыв связей с Космосом, что будет иметь самые печальные последствия.

В настоящее время известны, разработаны и функционируют различные способы, методы, технологии превращения вещества в энергию. Однако обратного процесса – получения вещества из энергетических потоков – пока не существует.

Энергия материальна, но не вещественна. Растительная органическая масса и материальна, и вещественна, и энергодееспособна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов В. П. Происхождение нефти. М.: «Наука». 1986. 176 с.
2. Голицын М. В. Уголь, порождающий газ и нефть // Энергия: экономика, техника, экология. 1992. № 5. С. 25–28.
3. Федоров Д. Л. Каспий – нефтегазовые ресурсы и геологические риски // Наука в России. 2001. № 5. С. 28–32.
4. Рундквист Д. В., Юшкин Н. П. Тимано-уральская сокровищница // Наука в России. 2002. № 4. С. 59–69.
5. БСЭ. Том 17. Третье изд. М.: «Советская энциклопедия». 1974. С. 536–537.
6. БСЭ. Том 30. Третье изд. М.: «Советская энциклопедия». 1978. С. 544–549.
7. Судо М. М., Казанкова Э. Р. Энергетические ресурсы. Нефть и природный газ. Век уходящий // Россия в окружающем мире. 1999 (Аналит. ежегодник). М.: Изд. МНЭПУ. 1998. С. 101–118.
8. БСЭ. Том 26. Третье изд. М.: «Советская энциклопедия». 1977. С. 80.
9. Химическая энциклопедия. Том 3. М.: «Большая Российская энциклопедия». 1992. 640 с.
10. Гриценко А. И., Аكوпова Г. С., Максимов В. М. Экология. Нефть и газ. М.: «Наука». 1997. 598 с.
11. Федорчук В. П. Много ли у России минеральных ресурсов? // Россия в окружающем мире. (Аналит. ежегодник). М.: Изд. МНЭПУ. 1994. С. 103–118.
12. Буянтеев С. Л., Ларионов В. Г., Легостаев С. М., Булахов А. И. Энергосберегающие и природоохранные технологии в экономике: экономические, экологи-

ческие и социальные аспекты // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обз. инф. М., 2002. № 1. С. 32–37.

13. Балацкий О. Ф., Ермоленко Б. Ф., Журавский А. Ю. и др. Безотходное производство: экономика, технология, управление // Итоги науки и техники. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. М., 1987. Т. 17. 184 с.

14. Ласкорин Б. Н., Громов Б. В., Цыганков А. П., Сенин В. Н. Проблемы развития безотходных производств. М.: Стройиздат. 1981. 207 с.

15. Белов И. И. Радиационная экология: техногенная радиация в жизни и в быту // Энергия: экономика, техника, экология. 1992. № 7. С. 13–17.

16. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов СССР. Статистич. сборник. М., 1989. 174 с.

17. Вильчек Г. Е., Красовская Т. М., Цыбань А. В. и др. Экологические проблемы Российской Арктики // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обз. инф. М., 1996. Вып. 7. С. 1–46.

18. Данилин Г. Д. Опасные нефтепроводы // Энергия: экономика, техника, экология. 1992. № 12. С. 12–14.

19. Акимов А. Энергия лесных запасов // Российская Лесная газета. № 24–25(154–155). Июнь. 2006.

20. По страницам Информац. бюллетеня по химической промышленности // Гидрол. и лесохим. пром-сть. 1980. № 4. С. 27–29.

21. Сжигание отходов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств / Нефть, газ, нефтехимия. 1987. № 6. С. 110–116.

22. Чернов Н. Н. К 170-летию лесного образования на Урале // Лесной журнал. 2003. № 1. С. 146–148.

23. Головин И. Н. Земные и внеземные проблемы энергетики // Энергия: экономика, техника, экология. 1992. № 1. С. 2–6.

24. Масленников А. А., Синяевский В. В., Юдицкий В. Д. О возможности добычи термоядерного топлива Гелия-3 из атмосферы Юпитера // Известия РАН. Энергетика. 2006. № 1. С. 121–124.

25. Громов Б. В., Зайцев В. А., Ласкорин Б. Н. и др. Безотходное промышленное производство. Основные принципы безотходных производств // Итоги науки и техники. Серия «Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов». М., 1981. Т. 9. 217 с.

26. Гурвич Е. Б., Гладкова Е. В. Итоги и перспективы клинико-эпидемиологического изучения проблемы канцерогенной опасности на производстве // Гигиена труда и профессиональные заболевания. 1992. № 7. С. 17–20.

27. Ильницкий А. П., Королев А. А., Худолей В. В. Канцерогенные вещества в водной среде. М.: «Наука». 1993. 222 с.

28. Мельников Н. Н. Применение продуктов промышленности органического синтеза в сельском хозяйстве // ЖПХ. 1954. Т. XXVII. № 6. С. 577–593.

29. Паршенев С. А. Промышленные загрязнения // Природа. 1991. № 5. С. 20–27.

30. Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: «Наука». 1993. 266 с.

31. Худолей В. В. Экологическая онкология // Природа. 1992. № 6. С. 66–71.

32. Прохоров Б. Б. Здоровье населения России по регионам. Общественное здоровье // Россия в окружающем мире. (Аналитический ежегодник). М., 1999. С. 58–87.

33. Соколов Б. С. Проблемы эволюции биосферы // Программа биосферных и экологических исследований. Вестник АН СССР. 1988. № 11. С. 17–21.
34. Blumich M.-J. Einstieg der «Großen» ins Kunststoff-Recycling // Nachr. Chem. Techn. Lab. 1990. Vol. 38. N 7/8. S. 864.
35. Водоснабжение и санитарная техника. 1990. № 6. С. 24.
36. Рекомендации Всес. науч.-техн. конф. «Экономические проблемы комплексного использования древесного сырья». Вологда, 1982.
37. Бурсин Е. Е. Стимулы к использованию местных лесных ресурсов // Лесная пром-сть. 1983. № 4. С. 19–20.
38. Корзов В. В. Производство технологической щепы из отходов лесопиления и деревообработки (Обзор). М.: ВНИПИЭИлеспром. 1978. 47 с.
39. Кокарев Н. И., Голубев В. С. Резервы экономии энергетических ресурсов // Лесная пром-сть. 1984. № 2. С. 19.
40. Зинин В. Ф., Прохоров Л. Н. Использование тонкомерной древесины и лесосечных отходов от рубок ухода за лесом // Лесное хоз-во. 1994. № 5. С. 18–19.
41. Schmeling J. Die Rohstoffsituation der deutschen Zellstoff-Industrie // Das Papier. 1976. Vol. 30. N 10A. S. 89–93.
42. Seide R. J. Energy from wood: a new dimension in utilization // Tappi. 1980. Vol. 63. N 1. P. 26–29.
43. Снижение расхода топлива и энергии в целлюлозно-бумажной промышленности США // Бум. пром-сть. 1981. № 4. С. 28.
44. Структурные изменения в ЦБП США // Бум. пром-сть. 1986. № 4. С. 13.
45. Stanley G. L. Paperboard, imports, and exports to fuel 1997 growth // Tappi J. 1997. Vol. 80. N 1. P. 56–60.
46. Бумажная пром-сть. 1981. № 5. С. 31.
47. Энергия: экономика, техника, экология. 1992. № 5. С. 34.
48. Ellingsen J. Project 2056 – Biomass production and transportation // Pulp and Paper. Canada. 1986. Vol. 87. N 8. P. 43–45.
49. The finnish forest industry – an over view // Paperi ja Puu. 1990. Vol. 72. N 2. P. 86–98.
50. Karna A., Engstrom J., Kutinlauti T., Pajula T. Life cycle analysis of newsprint: European scenarios // Paperi ja Puu. 1994. Vol. 76. N 4. P. 232–237.
51. Reetz B. Energetische Nutzung von Holz // Allgemeine Forst Zeitschrift. 1995. Vol. 50. N 3. S. 162–163.
52. Huber B. Mattenhof auf Hackschnitzel umgerustet // Allgemeine Forst Zeitschrift. 1995. Vol. 50. N 11. S. 612–613.
53. Mitgliederversammlung der Bayerischen Waldbesitzerverbandes // Allgemeine Forst Zeitschrift. 1995. Vol. 50. N 8. S. 440–441.
54. Hulmi R., Lieberth U., Grutz A. Bioenergie in Finnland // Allgemeine Forst Zeitschrift. 1995. Vol. 50. N 11. S. 609–610.
55. Довгалева С. В. Источник топлива – крона деревьев // Лесная пром-сть. 1986. № 11. С. 14–15.
56. Березин В. И. Древесные отходы – в топливный баланс // Лесная пром-сть. 1986. № 11. С. 13.
57. Александров П. П. Повысить эффективность термической переработки древесных отходов // Деревообраб. пром-сть. 1988. № 4. С. 1–3.

58. Санников В. А. Эффективность энергоиспользования на тепловых электростанциях ЦБП // Экспресс-инф. Целлюлоза, бумага, картон. М., 1990. Вып. 14. С. 2–26 (ВНИПИЭИлеспром).

59. Санников В. А. Проблемы энергетики отрасли // Бум. пром-сть. 1991. № 11. С. 15–17.

60. Soltes J. Thermochemical routes to chemical, fuels and energy from forestry and agricultural residues // Biomass. Unitl. Proc. NATO Adv. Study Inst., Alcabideche. 1982. N.-Y., London. 1983. P. 537–552. Цитируется по РЖ Лесоведение и лесоводство. 1986. № 10. 10.56.291.

61. Леонтьев А. К., Добров А. Б. Газогенераторы на древесном топливе // Экспресс-инф. Зарубежный опыт. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1989. Вып. 9. С. 2–36.

62. Химическая энциклопедия. Т. I. М., 1988. 623 с.

63. Шестаков В. М. Использование лесосечных отходов для производства тепловой энергии // Использование вторичных древесных ресурсов в производстве промышленных товаров, конструкционных материалов и энергии. Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. М., 1990. С. 9–11.

64. Vassilatos V., Taralas G., Sjostrom K., Bjornbom E. Catalytic cracking of tar in biomass pyrolysis gas in the presence of calcined dolomite // Can. J. Chem. Ind. 1992. Vol. 70. N 5. P. 1008–1013.

65. Spent liquor – new source of organics? // Canad. Chem. Process. 1967. N 2. P. 51–54. Цитируется по РЖХим. 1967. 18. С. 299.

66. Weeks S. T., Rohrer J. W. Commercial demonstration of biomass gasification // Tappi. J. 1997. Vol. 80. N 5. P. 147–152.

67. Чуханов З. Ф., Максименко Н. С., Тер-Оганесян Г. К. Бензин из лигнина (краткое сообщение) // Гидролизная и лесохим. пром-сть. 1990. № 6. С. 3–4.

68. Пиялкин В. Н., Грязнов С. Е., Цыганов Е. А. и др. Технические и экономические аспекты термохимических методов получения жидкого топлива из древесного сырья // Лесной журнал. 2001. № 4. С. 73–85.

69. Влияние экологического законодательства США на рынке сбыта нефтепродуктов // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обз. инф. М., 1996. Вып. 7. С. 96–101.

70. Ожиженный лигнин как сырье для органического синтеза. (По материалам, опубликованным в трудах Института Ногучи в Японии) // Химич. переработка древесины. 1962. № 9. С. 73–76.

71. Goheen D. W. Hydrogenation of lignin by the Noguchi process // Lignin Struct. and Reactions. Washington. D.C. Amer. Chem. Soc. 1966. P. 205–225. Цитируется по РЖХим. 1968. 3П45.

72. Броновицкий В. Е., Черемухин И. К., Волочкович М. А., Каминская Л. И. Способ получения низкомолекулярных продуктов из гидролизного лигнина. А.с. № 198906 (СССР). Цитируется по РЖХим. 1968. 12П25П.

73. Броновицкий В. Е., Каменская Л. Л., Икрамова Д. Р. Гидрогенолиз лигнина // Гидролизн. и лесохимич. пром-сть. 1971. № 8. С. 14.

74. Hoffmann P., Schweers W. On the hydrogenolysis of lignin. 9. Comparative hydrogenolysis of different lignin preparation from some species // Paperi ja Puu. 1975. Vol. 57. N 11. P. 771–774, 777–778, 783–785.

75. Davoudzadeh F., Smith B., Avni E., Coughlin R. W. Depolymerization of lignin at low pressure using Lewis Acid Catalysts and under high pressure using hydrogen donor solvents // Holzforsch. 1985. Vol. 39. N 3. S. 159–166.

76. Koll P., Bronstrup B., Metzger J. Thermischer Abbau von Birkenholz mit superkritischen Gasen (organischen Lösungsmitteln) in einer Hochdruck-, Hochtemperatur-, Stromungsapparatur: Die Verflüssung von Holz und weitere Hinweise auf eine alternative Zellstoffgewinnungstechnologie // *Holzforsch.* 1979. Vol. 33. N 4. S. 112–116.

77. Тегай Ф., Меньшов В. И., Рыжков Е. М., Кирилец В. М. Ожижение гидролизного лигнина методом суперкритического растворения в низших алифатических спиртах // Проблемы комплексного использования древесного сырья. Тез. докл. Всесоюз. конф. Рига, 1984. С. 59–61.

78. Тегай Ф., Рыжков Е. М., Меньшов В. И., Кирилец В. М. Ожижение гидролизного лигнина методом суперкритического растворения в низших алифатических спиртах. 1. Исследование процесса ожижения в изопропиловом спирте и групповой состав жидкого продукта // *Химия древесины.* 1985. № 2. С. 81–85.

79. Тегай Ф., Рыжков Е. М., Мишкина А. В. и др. Ожижение гидролизного лигнина методом суперкритического растворения в низших алифатических спиртах. 3. Влияние строения спирта // *Химия древесины.* 1989. № 4. С. 81–85.

80. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А. Катализ в процессах химической переработки древесины // *Химия древесины.* 1988. № 5. С. 3–36.

81. Lignin – the feed- stock of the future // *Chem. Eng. (Gr. Brit.).* 1987. N 436. P. 26. Цитируется по РЖХим. 1988. 5П47.

82. Werner G. Produktionsbeginn eines hochwertigen Chemiefaserzellstoffs // *Zellstoff and Papier.* 1988. Vol. 37. N 1. S. 24–25.

83. Санотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков. М., 1965. 284 с.

84. Процессы получения ванилина из сульфитных щелоков / Экспресс-инф. Запуб. опыт. Целлюлоза, бумага и картон. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1989. Вып. 9. С. 2.

85. Камалдина О. Д., Вольнский В. Е. Получение ванилиновой кислоты для синтеза полимерных волокон // Сб. тр. Гос. НИИ гидрол. и сульфит-спирт. пром-сть. 1963. № 11. С. 106–118.

86. Era V., Hannula J. Polyesters from vanillin. Syntesis and characterisation // *Paperi ja Puu.* 1974. Vol. 56. N 5. P. 489–490, 495–496.

87. Баклагин А. И., Никитина Т. Н. Способ получения щавелевой кислоты. А.с. № 197564 (СССР). Цитируется по РЖХим. 1968. 8П33П.

88. Литвинова В. Б., Комишилов Н. Ф. Щавелевая кислота из черных щелоков // Бум. пром-сть. 1965. № 11. С. 9–10.

89. Карливан В. Н., Алкснис А. Ф. Новые материалы по основе продуктов глубокого разложения древесины // Доклады 2-го Междунар. симпозиума «Фундаментальные исследования древесины в области ее комплексного использования». Братислава, 1978. 127 с.

90. Pearl J. A. Progress in by-product development in this industry // *Pulp and Paper.* 1964. Vol. 38. N 16. P. 22–23. Цитируется по РЖХим. 1965. 1С227.

91. Tapader D. C. Lignin bearing chemicals from pulp and paper mills wastes // *J. and Proc. Instn. Chemists. (India).* 1964. Vol. 36. N 2. P. 87–96. Цитируется по РЖХим. 1965. 1С227.

92. Nelson P. F. By-products from wood pulping // *Proc Rey Austral. Chem. Inst.* 1967. Vol. 34. N 2. P. 35–44. Цитируется по РЖХим. 1968. 1С214.

93. Knauth H. Biomasse – der Rohstoff, der nicht knapper wird // *Das Papier.* 1983. Vol. 37. N 5. S. 200–203.

94. Bio-conversion of waste wood to liquid fuel // *Pulp and Paper*. Canada. 1990. Vol. 91. N 2. P. 38–40.
95. *Зубко М.* На этаноле из бумажных отходов будут работать автобусы. «Известия». Стокгольм // *Целлюлоза, бумага, картон*. 1993. № 10–12. С. 30.
96. *Романова Л. В., Залашко М. В., Стигайло И. Н.* Некоторые особенности роста липидообразующих дрожжей на средах с различной концентрацией смешанного субстрата // *Гидролизная и лесохимич. пром-сть*. 1990. № 2. С. 4–6.
97. *Потапенко С. А., Свительский В. П., Клименко Н. А. и др.* Перспективы анаэробной очистки сточных вод в целлюлозно-бумажной промышленности // *Обз. инф. М.: ВНИПИЭИлеспром*. 1987. Вып. 5. 56 с.
98. *Vinzant T. B., Adney W. S., Grohmann K., Rivard C.* Aerobic and anaerobic digestion of processed municipal solid waste effects of retention time on cellulose degradation // *Appl. Biochem. and Biotechnol.* 1990. N 24–25. Spring-Summer. P. 765–771. Цитируется по РЖХим. 1991. 1Ф241.
99. Автомобильное горючее из водорослей // *Природа*. 1991. № 8. С. 111.
100. *Новикова Ю. А.* Биомасса как источник энергии // Серия. Химическая пром-сть за рубежом. *Обз. инф. М.*, 1989. Вып. 10 (322). 35 с.
101. EC funds fuel France's bio-diesel alternative // *Farmers weekly*. 1992. Vol. 117. N 24. P. 44. Цитируется по РЖ нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Отд. выпуск. М., 1993. 7.90.152.
102. Vegetable diesel fuels German taxi fleet // *Chem. Eng. Progr.* 1992. Vol. 88. N 5. P. 16. Цитируется по той же ссылке. 7.90.151.
103. Bio-diesel bus // *Safe energy*. 1992. N 92. S. 20. Цитируется по той же ссылке. 7.90.163.
104. Vegetable-oil fuel succesful in South Dakota bus test // *Chem. and Eng. News*. 1992. Vol. 70. N 45. P. 25. Цитируется по той же ссылке. 5.90.128.
105. European firms increasing biodiesel capacity // *Int. News Fats, Oils and Relat. Mater.* 1992. Vol. 3. N 12. P. 1304–1305. Цитируется по той же ссылке. 5.90.156.
106. Дрова и солома возвращаются? / *Энергия: экономика, техника, экология*. 1993. № 1. С. 33.
107. *Никифоров А. В.* Мировая энергетика в 2005 г. // *Энергия: экономика, техника, экология*. 1992. № 2. С. 30–31.
108. *Воробьев Г. И., Мухамедин К. Д., Девяткин Л. М.* Лесное хозяйство мира. М., 1984. 352 с.
109. *Голубчиков С.* «Зеленая» экономика // *Энергия: экономика, техника, экология*. 1992. № 1. С. 44–46.
110. *Rosembuj T., Rojas E.* Nicht vermarktbare Dienstleistungen der Forstwirtschaft in Spanien // *Allgemeine Forst Zeitschrift / Der Wald*. 1966. Vol. 51. N 11. S. 602–604.
111. Опустынивание – уже не мираж / *Лесная газета*. № 25 (103), июль 2005 г.
112. *Карливан В. П., Тельшиева Т. М.* Координация научных исследований в области химии древесины и ее основных компонентов // *Химия древесины*. 1982. № 6. С. 5–10.
113. Состояние и перспективы фундаментальных исследований по комплексному использованию древесины / *Вестник АН СССР*. 1985. № 10. С. 16–25.
114. *Шевченко С. М.* Первая сессия международного совета экспертов по химии растительных ресурсов // *Целлюлоза, бумага, картон*. 1992. № 1. С. 31.

115. *Алексеев В. В.* Следуя логике живого // *Природа*. 1990. № 7. С. 33–42.
116. *Браун Л. Р., Флэвин К., Постел С.* (США). Рисуя картину устойчивого общества // *Энергия: экономика, техника, экология*. 1992. № 7. С. 45–48.
117. *Голицын Г. С.* Парниковый эффект и изменения климата // *Природа*. 1990. № 7. С. 17–24.
118. *Китинг М.* Встреча на высшем уровне «Планета Земля». Программа действий. Повестка дня на 21 век и другие документы конференции в Рио-де-Жанейро в популярном изложении. Женева, Швейцария. 1993. 52 с. – Kunding S. A.
119. *Nordberg C. M., Haggstrom S. L.* Approaches to extractives removal during sulphite pulping // *Tappi J.* 1998. N 11. P. 60–64.
120. *Бодрова В. М., Богомолов В. В., Пальмина Г. З. и др.* Использование отходов производства вискозной целлюлозы для кормления животных // *Бум. промышленность*. 1989. № 3. С. 29–30.
121. *Талмуд С. Л., Грачева Н. Ф.* Облагораживание беленой целлюлозы фракционированием волокна и исследование беленого мелкого волокна // *Труды ЛТИ ЦБП*. 1958. Вып. V. С. 79–83.
122. Low energy cost for London // *Water and Waste Treat (Gr. Brit.)*. 1992. Vol. 35. N 10. P. 10. Цитируется по РЖ нетрадиц. и возобновл. источники энергии. 1993. № 6. 6.90.119.
123. Mizuno Voshinori Densetsu kogu – Elec. Constr. Eng. 1991. Vol. 37. N 10. P. 50–57. Цитируется как выше. 1993. № 2. 2.90.159.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1	
Глава 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ. НАПРАВЛЕНИЯ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ВОСПРОИЗВОДСТВА (И. С. Гелес)	
2.1. Хватает ли древесины?	
2.2. Целлюлозно-бумажное производство – потребитель древесного сырья	
2.3. Древесные ресурсы и их использование	
2.4. Целлюлозно-бумажное производство и интенсивное восстановление сырьевой базы	
2.5. Плантационные леса энергетического назначения	
2.6. Некоторые особенности структуры древесины хвойных и листвен- ных пород и их значение для характеристики ее как сырья для ЦБП	
2.7. Групповой химический состав основных лесообразующих хвойных и лиственных пород	
Литература	
Глава 3. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ ДРЕВЕСНОГО РАСТЕНИЯ, ИХ СТРОЕНИЕ И РОЛЬ (И. С. Гелес)	
3.1. Целлюлоза	
3.2. Некоторые химические процессы при действии различных реаген- тов на природную целлюлозу	
3.3. Гемицеллюлозы	
3.4. Лигнин	
3.5. Экстрактивные вещества	
3.6. Химический состав преобладающих древесных пород	
3.7. Оболочка клетки как комплекс полимеров	
Литература	
Глава 4. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ЛИГНИНОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ (Л. А. Алешина, Н. В. Мелех, А. Д. Фофанов)	
Введение	

4.1. Характеристика исследуемых объектов	
4.2. Методика обработки экспериментальных данных	
4.3. Результаты эксперимента и их обсуждение	
4.3.1. Кристаллическая составляющая целлюлозы	
4.3.2. Гидролизный лигнин	
4.3.3. Результаты анализа препаратов аморфного строения	
4.3.4. Применение модели хаотически разориентированных кристаллов и кластеров к анализу структуры объектов, содержащих целлюлозу	
Выводы	
Литература	
Глава 5. ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ (И. С. Гелес)	
5.1. Производство волокнистых материалов сульфитным способом	
5.1.1. Кислая сульфитная варка. Основные характеристики	
5.1.2. Состав щелоков при кислой сульфитной варке	
5.1.3. Реакции гемицеллюлоз в процессе кислой сульфитной варки	
5.1.4. Бисульфитная варка древесного сырья	
5.1.5. Особенности варки сосновой древесины	
5.1.6. Регенерация химикатов и энергетического потенциала щелоков сульфитных способов варки	
5.2. Некоторые разработки Института леса КарНЦ РАН в области комплексного использования древесного сырья	
5.2.1. Состав моносахаридов производственных щелоков при проведении кислой сульфитной варки	
5.2.2. Сосна как сырье при производстве сульфитной целлюлозы	
5.2.3. Обессмоливание небеленых сульфитных целлюлоз – одна из возможностей повышения перспективы их использования в ЦБП	
5.2.4. Некоторые новые возможности утилизации компонентов сульфитного щелока	
5.2.5. Лигносulfонаты – основа катионообменных материалов (инициативно-самостоятельная разработка автора)	
5.3. Производство сульфатной целлюлозы	
5.3.1. Скоростная сульфатная варка и некоторые отличия между натронным и сульфатным способами	

5.3.2. О причинах низкой белизны сульфатной целлюлозы	
5.3.3. Дурнопахнущие и другие летучие соединения при сульфатной варке	
5.3.4. Реакции полисахаридов древесины в щелочной среде	
5.3.5. Влияние некоторых добавок на процесс делигнификации и выход целлюлозы при сульфатной варке	
5.3.6. Модифицированные режимы сульфатной варки	
5.3.7. Некоторые сравнительные характеристики сульфатного и сульфитного способов производства целлюлозы	
5.4. Отбелка древесных целлюлоз	
5.4.1. Отбелка сульфитных и сульфатных целлюлоз с широким использованием хлорсодержащих реагентов	
5.4.2. Хлорорганические вещества при отбелке небеленых сульфатных целлюлоз элементарным хлором и хлорсодержащими соединениями	
5.4.3. Отбелка небеленых целлюлоз с пониженным расходом хлорсодержащих реагентов (ECF) и ее бесхлорные варианты (TCF)	
5.4.4. О некоторых тенденциях при производстве беленых древесных целлюлоз	
5.5. Производство волокнистых полуфабрикатов высокого выхода	
5.5.1. Древесные массы без применения химикатов	
5.5.2. Волокнистые массы высокого выхода с применением термохимических воздействий	
5.5.3. Потенциал лиственных пород в РФ и необходимость смены ориентиров	
Литература	
Глава 6. ОТРАБОТАННЫЕ РАСТВОРЫ И СТОЧНЫЕ ВОДЫ: ЧИСТИТЬ ИЛИ ИСПОЛЬЗОВАТЬ И ЧИСТИТЬ? (И. С. Гелес)	
6.1. Сточные воды предприятий химико-механической переработки древесины	
6.2. О концепции мало(без)отходных производств	
6.3. Использование концентрированных стоков – новая тенденция в области химической переработки древесины – элемент мало(без)отходного предприятия при системном подходе к его созданию	
Литература	

Глава 7. ЕВРОПЕЙСКАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕВОЛЮЦИЯ – АНТИТЕЗА ЭВОЛЮЦИИ ПРИРОДЫ (И. С. Гелес)	
7.1. Ископаемые виды энергоносителей органического характера – прогнозные запасы и использование	
7.2. Использование природных ресурсов – основной фактор загрязне- ния природной среды	
7.3. Еще раз об использовании древесного сырья	
7.4. Древесная биомасса как источник энергии	
7.5. Растительная биомасса и некоторые направления ее использования в производстве энергоносителей и синтетических продуктов	
7.6. Растительная (древесная) биомасса – гарант будущего челове- ческой цивилизации	
Литература	

Научное издание

И. С. Гелес

ДРЕВЕСНОЕ СЫРЬЕ –
СТРАТЕГИЧЕСКАЯ ОСНОВА
И РЕЗЕРВ ЦИВИЛИЗАЦИИ

*Печатается по решению Ученого совета
Института леса Карельского научного центра РАН*

Редактор М. А. Радостина
Оригинал макет – Г. А. Тимонен

Изд. лиц. № 00041 от 30.08.99 г. Сдано в печать 20.03.07.
Формат 60×84¹/₁₆. Гарнитура Times.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 31,75. Усл. печ. л. 29,06.
Тираж 300 экз. Изд. № . Заказ № .

Карельский научный центр РАН
Редакционно-издательский отдел
Петрозаводск, пр. А. Невского, 50