

## ДРЕВЕСИНА КАК ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ. ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ IV. ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ КАК ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ЧАСТЬ I.

Г.Н. Кононов✉, А.Н. Веревкин, Ю.В. Сердюкова, Д.А. Миронов

МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

kononov@mgul.ac.ru

Рассмотрены вопросы истории развития методов делигнификации древесины в целях получения целлюлозы. Дано краткое описание их использования в бумажном производстве с момента его зарождения. Подробно описаны технологии натронной, сульфатной и сульфитной делигнификации древесины. Показано развитие способов отбелки и облагораживания технических целлюлоз, совершенствование их аппаратурного оформления и их влияние на качество готовой продукции. Приведена динамика развития целлюлозной промышленности в ведущих странах мира, ее современное состояние и перспективы развития. Настоящая статья является четвертой частью цикла «Древесина как химическое сырье. История и современность»; первая, вторая и третья части опубликованы в журнале «Лесной вестник / Forestry Bulletin», 2020, т. 24, № 1, № 5; 2021, т. 25, № 3.

**Ключевые слова:** бумага, делигнификация, технические целлюлозы, отбелка, облагораживание, растворимые целлюлозы

**Ссылка для цитирования:** Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Миронов Д.А. Древесина как химическое сырье. История и современность. IV. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы. Часть I // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2022. Т. 26. № 1. С. 97–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113

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

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

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

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

### Цель работы

Цель работы — рассмотрение методов делигнификации древесины на историческом фоне трансформации технологий получения технических целлюлоз и их подготовки к химической переработке.

### 1. Лабораторные методы выделения целлюлозы из древесины

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В 1929 г. К. Кюршнер и А. Хоффер разработали наиболее часто применяемый на практике азотно-кислотный метод определения содержания

целлюлозы в древесине. Этот метод заключается в 3–4-кратной обработке древесины смесью одного объема 65%-й азотной кислоты и четырех объемов этанола с последующим кипячением в течение 1 ч. до отрицательной пробы на лигнин с солянокислым раствором флороглюцина [4].

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

## 2. Промышленные способы варки (делигнификации) древесины

### 2.1. Использование не делигнифицированного целлюлозосодержащего сырья

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

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

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

Основным источником сырья все же служило тутовое дерево (шелковица), ветви которого использовались очень рачительно: плоды шли в пищу, листьями кормили гусениц тутового шелкопряда, луб шел на получение волокна, а окоренная древесина и корка использовались в качестве топлива, дающего золу, добавляемую в щелок при варке луба (рис. 1).

В 611 г. японский монах Дон Шо, возвратившись из Кореи — на тот момент провинции Китая, основал производство бумаги у себя на родине, а в 806–809 гг. в Японии было основано несколько государственных мастерских по производству бумаги. В начале XII в. бумага из Китая проникла в Индию, где в г. Ахмадабад ее начали изготавливать

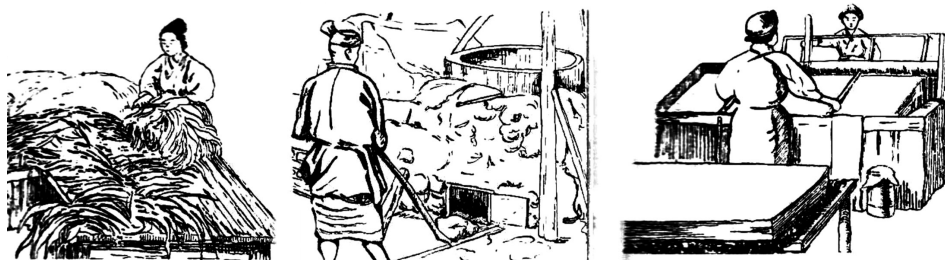


Рис. 1. Очистка луба шелковицы и ее варка в щелоке (Китай, XI в)  
Fig. 1. Cleaning the mulberry bast and cooking it in lye (China, XI century)

из джутовых тряпок и мешков. Первым центром развития бумажного производства в арабских владениях был г. Самарканд, где в середине XIII в. оно начало развиваться с использованием труда китайских военнопленных, захваченных в 751 г. при сражении на р. Талас. В Европу бумага попала через Испанию. В Греции она была известна уже в IX в., в Италии — в XI, во Франции — в XII, в Германии и Австрии — в XIV, в Швейцарии и Англии — в XV и в Голландии — в XVI в., а в 1640 г. в этой стране был изобретен массный ролл «голлендер» [6]. Он стал использоваться взамен толчеи с каменной ступой в виде корыта и деревянными пестами падающими сверху в него. Толчея же была изобретена в Италии еще в XIII в., и пришла, в свою очередь, на смену ручным ступам. Поступательное движение пестов и вращательное движение ножевого вала массного ролла приводилось в действие либо водяным, либо ветряным колесами, поэтому бумажные предприятия того времени назывались бумажными мельницами [6].

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

В 1655 г. была построена бумажная мельница на р. Пахра в слободе Зеленой, а в 1673 г. на р. Яуза. По указу Петра I, были построены такие крупные мануфактуры, как Богородская бумажная мельница в Чудовом монастыре (1704), Красносельская (1712), Петербургская (1718), мельница на Полотняном заводе в Калужской губернии (1720) и несколько позже Ярославская бумажная мануфактура (рис. 2) [7].

Число бумажных мануфактур неуклонно росло. Так, в 1725 г. их было всего 5, а в 1761 — уже 26, в 1800 — 57, из которых 31 принадлежали купцам, а 26 были вотчинными, т. е. помещичьими. Повсеместно в качестве сырья кроме тряпья использовали отходы пеньки с канатного производства, льняные отходы с ткацких мануфактур, солому и старую бумагу. В 1806 г. на Ярославской мануфактуре было введено химическое белиение



Рис. 2. Процессы ручного черпания и прессования бумаги на Ярославской мануфактуре (1730–1740 гг.)  
Fig. 2. The processes of manual scooping and pressing paper at the Yaroslavl manufactory (1730–1740)

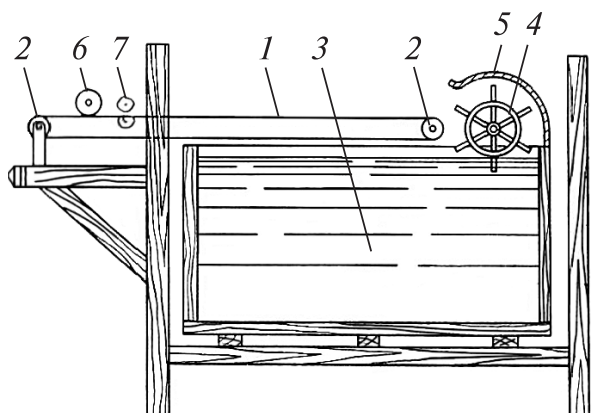


Рис. 3. «Самочерпка» Робера: 1 — сетка; 2 — натяжные валики; 3 — черпальный чан; 4 — черпальное колесо; 5 — отражательный щиток; 6 — пресс; 7 — накат  
Fig. 3. Robert's «Self-scooper»: 1 — mesh; 2 — tension rollers; 3 — scooping vat; 4 — scooping wheel; 5 — reflective shield; 6 — press; 7 — reel-up

тряпья для изготовления белой бумаги, а в 1811 г. на Красносельской мануфактуре велись работы по механизации процесса отлива бумаги [7].

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

18 января 1799 г. французскому гражданину Н. Роберу был выдан патент на машину для выра-

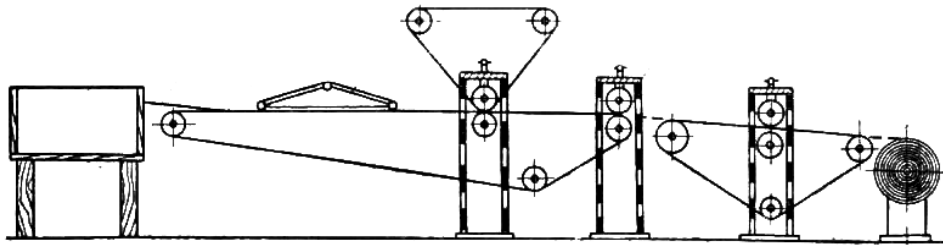


Рис. 4. Бумагоделательная машина Донкина  
Fig. 4. Donkin's paper-making machine

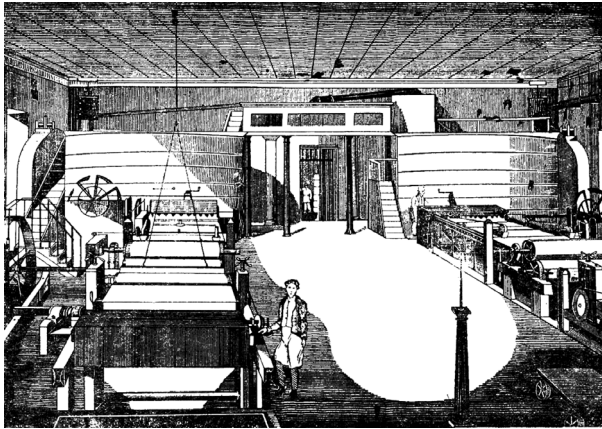


Рис. 5. Бумагоделательные машины на Петергофской бумажной фабрике (1816–1824)  
Fig. 5. Paper-making machines at the Peterhof paper Mill (1816–1824)

ботки непрерывной полосы бумаги — самочерпку, опытный образец которой некоторое время работал на бумажной мануфактуре в г. Гессен (рис. 3) [7].

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

По патенту Робера, приобретенному английским заводчиком Брианом Домкиным и французским промышленником Л. Дидо за 24 700 франков, с участием английских конструкторов Ф. Сели и Г. Фундринье, первая бумажная машина была усовершенствована и запущена в Англии в 1803 г. на Фрогморской фабрике. Во Франции такая же машина была внедрена только в 1816 г. на Сен-Рошской фабрике (рис. 4) [8].

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

Первые машины Донкина работали без отсасывающих ящиков и сушильной части. Только в 1823 г. они были снабжены сушильными цилин-

драми с угольными жаровнями, разработанными англичанином Кромбтоном, а позднее обогреваемыми паром. Сеточная часть впоследствии снабжалась отсасывающими ящиками, разработанными французом А. Кансоном [6].

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

В 1813 г. в России приступили к организации первой казенной бумажной фабрики в Петергофе. На этой фабрике были установлены две длинносетчатые бумагоделательные машины без сушильной части, изготовленные усилиями рабочих Петергофской гранильной фабрики и Петербургского литейного завода. Постройкой руководил англичанин Вестенгаузен, представитель фирмы Донкина, которому впоследствии, вплоть до 1835 г., все предприниматели, использующие машинные способы производства бумаги, должны были отчислять 25 % прибыли. Первая машина была пущена в 1816 г., а в 1824 г. на второй машине была установлена сушильная часть с паровым обогревом [23]. Первая машина впоследствии была передана на Красносельскую фабрику (рис. 5) [82].

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

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

Однако до начала 1860-х гг., как в Европе, так и в России бумажное производство в качестве сырья использовало только хлопчатобумажное и льняное тряпье [7]. Недостаток сырья пытались устранить различными способами. Так, в 1840 г. саксонскому ткачу Ф. Готлибу-Келлеру

удалось разработать процесс «шлифования» дерева, ставшего основой для древесно-массного производства с получением «белой» древесной массы [7]. Идея Ф. Готлиба-Келлера была внедрена в производство инженером Г. Фельгером, разработавшим конструкцию дефибрера мощностью 25 л. с. (18,38 кВт) и производительностью 500 кг древесной массы в сутки и запущенного в работу в 1857 г. [7]. Вслед за этим новшеством, в 1862 г., одновременно англичане У. Кнокс и М. Лишан и немцы Ф. Бэрэнда и Л. Мейя предложили предварительно перед дефибрированием (лат. *fibra* — волокно) древесину пропаривать. Тем самым было положено начало получения «бурой» древесной массы и ее использования в производстве бумаги. Эти волокнистые полуфабрикаты быстро стали внедряться в бумажное производство, частично заменяя тряпичную массу [9].

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

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

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

## 2.2. Щелочные способы делигнификации древесины

Предшественницей этого способа переработки древесины можно считать варку луба шелковицы и тряпья в щелоке с древесной золой, содержащей поташ, обеспечивающий щелочную среду. В случае варки луба щелочная среда способствовала только мерсеризации и разрыхлению волокна, а в случае варки тряпья — освобождению целлюлозных тканей от белков шелковых и шерстяных нитей и привнесенных извне жиров путем их щелочного гидролиза и омыления. При щелочной

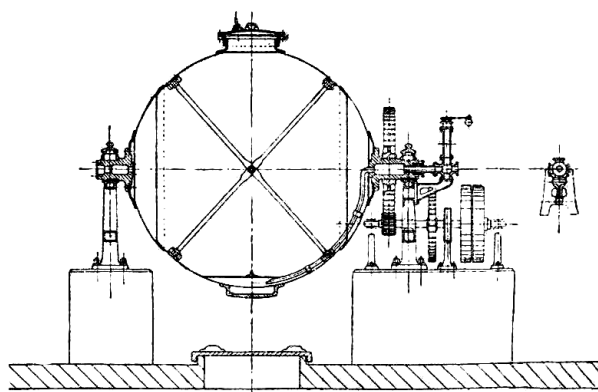


Рис. 6. Вращающийся шаровой котел для натронной варки соломы  
Fig. 6. Rotating spherical boiler for alkaline straw process

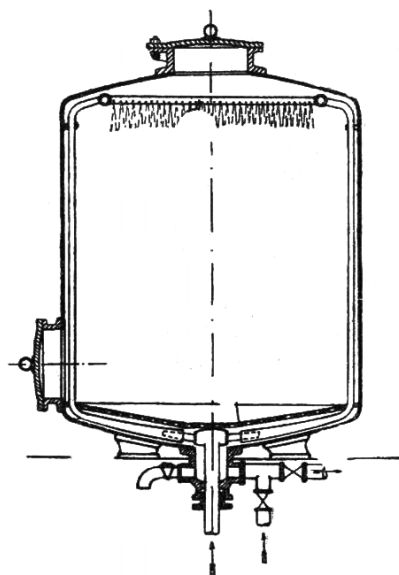


Рис. 7. Стационарный котел для натронной варки эспарто  
Fig. 7. Stationary boiler for alkaline esparto process

варке древесины и другого растительного сырья подразумевается в первую очередь освобождение ее от лигнина путем его фрагментации, а также от физиологической смолы в случае древесины хвойных пород.

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

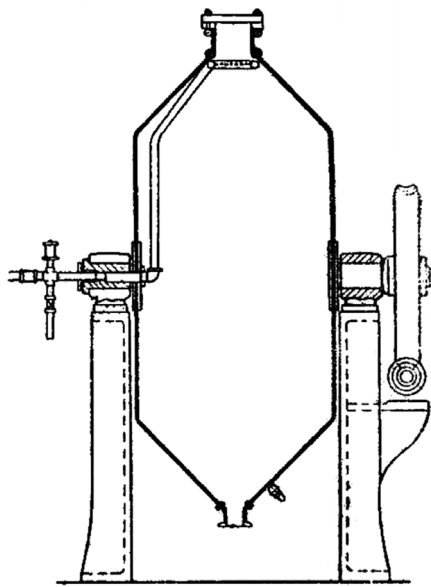


Рис. 8. Вращающийся штуцерный котел для натронной варки древесины  
Fig. 8. Rotating fitting boiler for alkaline cooking of wood

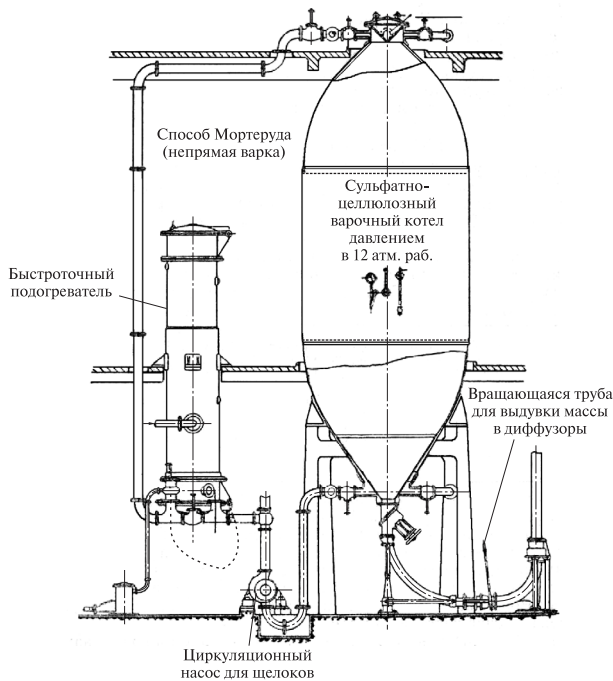


Рис. 9. Стационарный котел для сульфатной варки древесины  
Fig. 9. Stationary boiler for sulphate cooking of wood

получение целлюлозы посредством варки соломы с едким натром с последующей ее отбелкой хлорной известью. Это положило начало натронному способу делигнификации, а практическое его осуществление удалось только в 1854 г. французу Мелье в Париже. Варку ржаной и пшеничной соломы осуществляли в шаровых вращающихся котлах при температуре  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении «острого» пара 5 атм. (0,5 мПа) (рис. 6) [7, 9].

Начиная с 1860 г. по способу Мелье, с «легкой руки» англичанина А. Роуледжа, получило распространение производство целлюлозы из африканской травы эспарто главным образом в Англии, Франции и Италии, не имевших своего древесного сырья. Процесс осуществлялся в варочных котлах стационарного типа с подачей «острого» пара под давлением 3,5 атм (0,35 мПа) при температуре  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 7) [11].

Распространение натронного способа делигнификации древесины сдерживала высокая стоимость щелочи и ее большой расход в связи с высоким содержанием лигнина в древесном сырье и с безвозвратной ее потерей с отработанным щелоком, сбрасываемым в реки и нарушающим их экологический баланс.

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

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

Первоначально для варки древесины натронным способом использовали шаровые вращающиеся котлы, ранее применяемые для варки тряпья и соломы. Но впоследствии они были вытеснены штуцерными котлами (рис. 8) [9].

К 1872 г. В. Унгирер запатентовал способ щелочной варки древесины, в основу которого был положен принцип противотока. Процесс вели в батарее варочных котлов и щелок перекачивался из котла в котел так, что свежая щепка подвергалась обработке использованным «черным щелоком», а почти готовая целлюлоза доваривалась со свежим «белым щелоком». Целлюлоза, произведенная таким способом, получалась очень светлой и легко отбеливалась [9].

Еще в 1860-х гг. в целях удешевления процесса производства целлюлозы, были сделаны попытки

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

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

Первый в России целлюлозный завод, вырабатывающий натронную целлюлозу из древесины, был построен в 1875 г. в с. Кошели Минецкой волости Боровичского уезда Новгородской губернии. В Санкт-Петербурге в 1881 г. был построен натронно-целлюлозный завод при Чекушской писчебумажной фабрике, проработавший до 1886 г., когда его оборудование было перенесено на новый завод в Усть-Ижоре (ныне пгт Усть-Ижора в Ленинградской обл.) проработавший до конца XIX в. Натронно-целлюлозные заводы, работающие на соломе, возникли в конце 1880-х годов при Дядьковской, Красносельской и Добрушской бумажных фабриках, а в 1910 г. были построены сульфат-целлюлозные заводы, также работающие на соломе в пос. Поники (ныне пгт Поники в Полонском районе Хмельницкой обл. Украины)

и в г. Пензе. В годы Первой мировой войны на Урале был построен первый сульфатно-целлюлозный завод в п. Павда Новолялинского городского округа (ныне Свердловской обл.), работавший на древесине с производительностью 10 т целлюлозы в сутки [12]. В то же время на европейской территории России некоторые предприятия были разрушены или территориально отторгнуты, и к 1917 г. на 138 фабриках и заводах, из установленных 120 бумажных и картонных машин работало фактически только 68 [6, 11–12].

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

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

В послереволюционные годы большое внимание было уделено развитию исследований в области целлюлозного производства и бумажной промышленности. Так, уже в 1918 г. была основана Государственная бумажная испытательная станция и Центральная контрольно-аналитическая лаборатория (ЦКАЛ) в г. Москве — родоначальник и современного Центрального научно-исследовательского института бумаги (ЦНИИБ). В этом же году Главбумпром начал издавать журнал «Рабочий писчебумажник», а с 1922 г. выходит в свет научно-производственный журнал «Бумажная промышленность» и сборники докладов тематических съездов и совещаний. Техничко-экономический совет бумажной промышленности проработал учебные планы и программы для школ фабрично-заводских училищ, техникумов и бумажных отделов во вузах Москвы, Ленинграда и Киева, а в 1930 г. им был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт бумаги (ВНИИБ) в г. Ленинграде (ныне Центральный научно-исследовательский институт бумаги) [6].

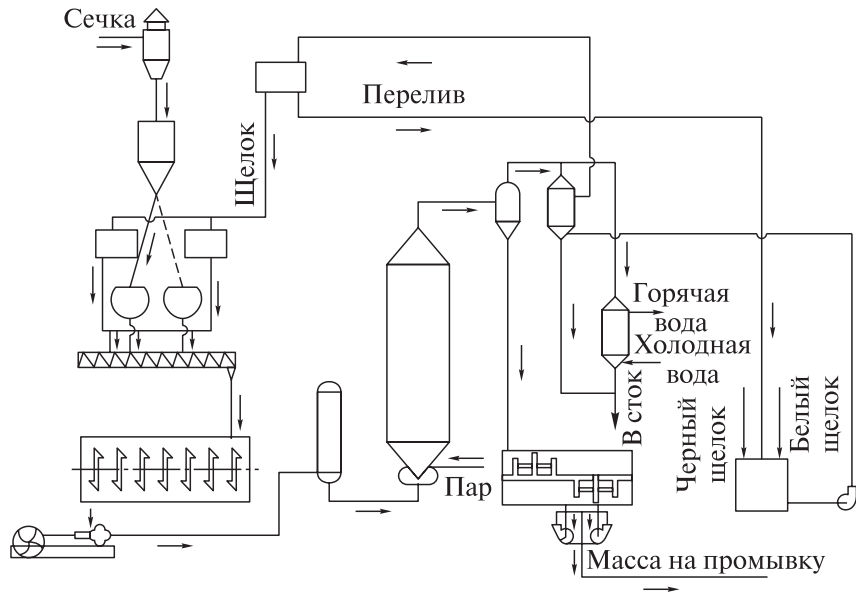


Рис. 10. Схема непрерывно действующей установки системы Л.П. Жеребова  
 Fig. 10. Diagram of a continuously operating installation of the L.P. Zherebov system

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

По окончании Второй мировой войны к СССР отошли предприятия прибалтийских республик и два японских предприятия в южной части о. Сахалина — Долинский и Поронайский ЦБК. Разрушенные предприятия на оккупированной территории были восстановлены, и довоенный уровень производства был превышен уже в 1948 г.

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

В 1980-е годы был полностью введен в эксплуатацию Усть-Илимский ЛПК, специализировавшийся на выпуске белой хвойной сульфатной целлюлозы мощностью 550 тыс. т в год, что больше, чем выпускала вся целлюлозно-бумажная промышленность страны в предвоенный период, а общий выпуск сульфатной целлюлозы в стране составил более 4,5 млн т.

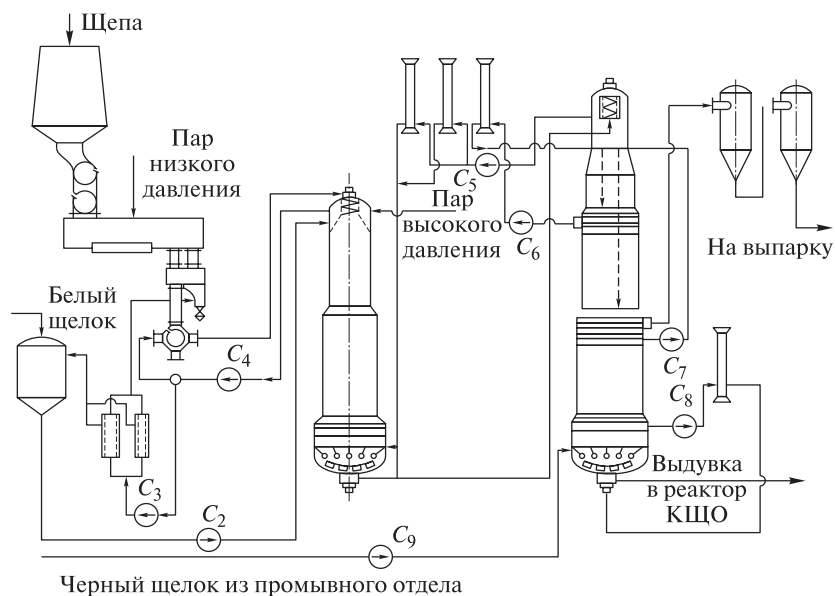
Однако вследствие снижения темпов экономического развития всей страны в середине 1980-х годов так и не были построены ЦБК в Тюменской, Томской областях и Красноярском крае [13].

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

В настоящее время для варки сульфатной целлюлозы на многих предприятиях используются непрерывно действующие варочные установки типа «Камюр». Первая из них была запущена еще в 1947 г. на шведском заводе в г. Фенгесфорс производительностью 50 т в сутки. Первой непрерывно действующей установкой в России была установка конструкции проф. Л.П. Жеребова, успешно работавшая уже в 1936–1941 гг. на Добрушском соломенно-целлюлозном заводе. Она представляла собой котел емкостью 4 м<sup>3</sup>, в который с помощью плунжерного насоса высокого давления подавалась предварительно мацерированная варочным щелоком соломенная сечка (рис. 10) [13].

После загрузки сечки в котел в нижнюю его часть подавался «острый» пар при давлении 35 атм. (3,55 МПа) и температуре 180...185 °С. Процесс велся по принципу скорой высокотемпературной варки в течение 15...20 мин, и сваренная масса непрерывно выдувалась из верхней части





**Рис. 11.** Установка типа «Камюр» с отдельным пропиточным резервуаром  
**Fig. 11.** «Camur» type unit with a separate impregnation tank

котла в циклон. Производительность установки составляла 12...18 т в сутки, а полученная целлюлоза содержала не более 2,5...5 % лигнина [8].

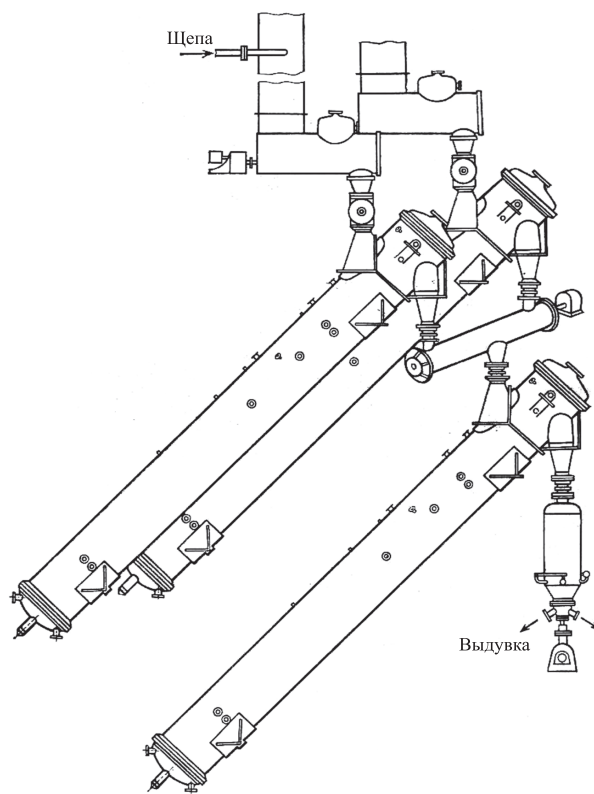
Современные установки типа «Камюр» имеют производительность более 1000 т в сутки и являются двухсосудными с отдельным пропиточным резервуаром щепы (рис. 11) [8].

Кроме установок «Камюр» для непрерывной сульфатной варки применяются установки типа «Эско», принципиально не отличающиеся от установок «Камюр», и установки трубчатого типа с механическим перемешиванием щепы системы «ЭМД-Бауэр» (рис. 12) [14].

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

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

В СССР промышленный выпуск полуцеллюлозы из тростника был начат в 1961 г. с вводом



**Рис. 12.** Строенная установка системы «ЭМД-Бауэр»  
**Fig. 12.** The triple mount of the «EMD-Bauer» system

в эксплуатацию Астраханского ЦКК и приостановившего свою деятельность в 1990-е годы.

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

Кроме традиционных методов производства целлюлозы — натронного и сульфатного для производства целлюлозы, полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода в 1960–1970-е годы были разработаны перспективные щелочные методы: холодно-натронный ( $\text{NaOH}$ ;  $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 1\text{ МПа}$ ); содово-натронный ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ;  $t = 190\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 1\text{ МПа}$ ); щелочной моносulfитный ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ );  $t = 175\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 1\text{ МПа}$ ); сульфатный с предгидролизом ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t = 100\text{...}125\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 140\text{...}180\text{ }^\circ\text{C}$ ); ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ;  $t = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ); сероводородно-сульфатный ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $t = 135\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1,35\text{ МПа}$ ); ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$ ;  $t = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 1\text{ МПа}$ ); полисульфидный (с получением исходного «оранжевого щелока», содержащего  $\text{Na}_2\text{S}_{2-6}$ ) и методы с применением восстановителей. Некоторые из перечисленных методов внедрены в производство в США, Японии, Канаде, Швеции и ФРГ. В России эти полуфабрикаты получали на Майкопском ЦКК (содово-натронным методом) [14], на Братском ЛПК (сульфатным методом с предгидролизом) [12], на Соломбальском ЦБК (полусульфитным методом) [12] и других предприятиях.

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

### 2.3. Сульфитные способы делигнификации древесины

Сульфитный способ делигнификации древесины разрабатывался в 1860–1870-е годы XIX в. в разных странах и был запатентован в них некоторыми исследователями. Первыми из них были американский химик Б.Ч. Тилгман, и его брат,

работавшие на фабрике «Хардинг и Сыновья» (Harding, Erwin & Company) близ Филадельфии, которые получили английские патенты в 1866 и 1867 гг. на способ приготовления целлюлозы из растительных материалов путем применения раствора сернистой кислоты в воде с прибавлением сернистоокислого или кислого сернистоокислого кальция [17].

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

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

облицованных внутри свинцом. При окончании процесса и повороте котла на  $90^\circ$  полученная целлюлоза выгружалась из него (рис. 13) [9].

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

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

Австрийский химик К. Кельнер в цикле работ с 1871 по 1872 г. по варке древесины с бисульфитом натрия [9] совместно с фабрикантом Ф. Риттером запустили сульфит-целлюлозный завод в Подгорье в 1878 г. снабженный вращающимися шаровыми котлами [14]. Впоследствии, начиная с 1884 г. по патенту 1882 г., варка целлюлозы на этом предприятии проводилась в вертикальных варочных котлах, обмурованных изнутри кислотоупорным кирпичом с обогревом «острым» паром при температуре  $145^\circ\text{C}$  (рис. 15) [11].

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

К перечисленным авторам сульфитных методов делигнификации древесины можно отнести и шведа У. Франке (1881 г.), который варил целлюлозу в медленно вращающемся цилиндрическом котле со сплошной свинцовой рубашкой, внутри прижатой к стенкам медными кольцами, и обогревом «острым» паром. Продолжительность варки составляла  $12...17$  ч при давлении пара  $3,5$  атм ( $0,35$  МПа). Подобная технология применялась широко во Франции для варки не только еловой, но и осиновой древесины. Плиточная обмуровка внутри котлов Франке не использовалась, так как она была запатентована Митчерлихом. Позднее на заводах

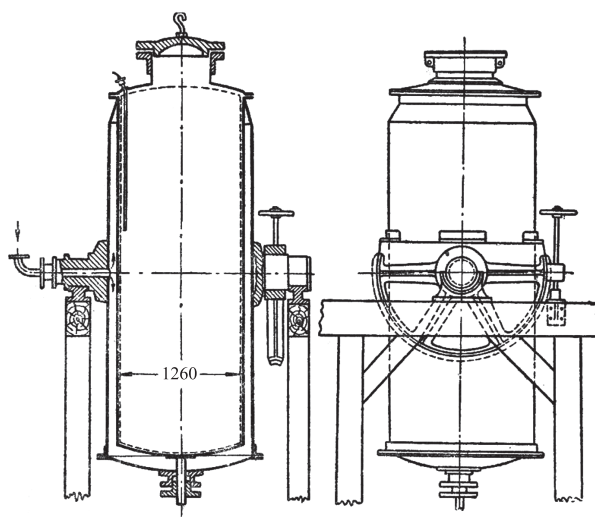


Рис. 13. Варочный котел Экмана  
Fig. 13. Ekman's boiler

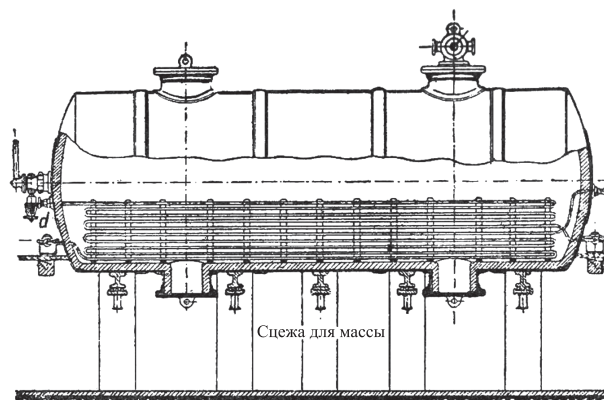


Рис. 14. Котел Митчерлиха  
Fig. 14. The Mitcherlich boiler

Швеции в период с 1914 по 1928 г. устанавливались горизонтальные медленно вращающиеся (4–6 оборотов в час) цилиндрические котлы, похожие на котлы Франке, но существенно большего объема ( $150...225\text{ м}^3$ ) для производства высокосортной вязкой целлюлозы (рис. 16) [17].

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

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

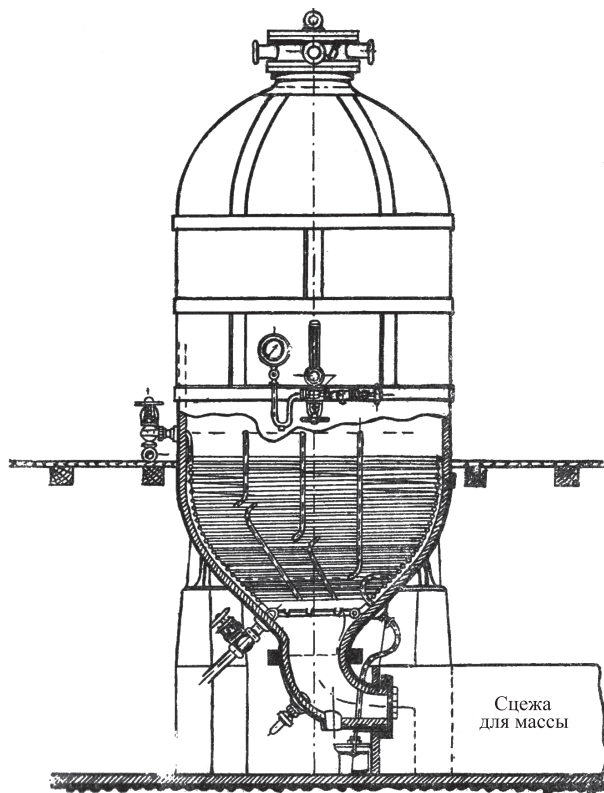


Рис. 15. Котел Риттера — Кельнера  
Fig. 15. The Ritter — Kellner boiler

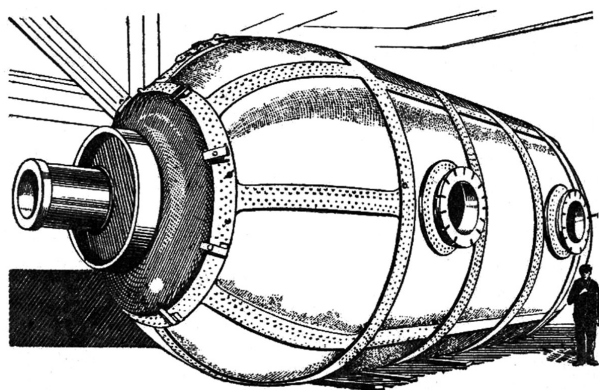


Рис. 16. Вращающийся котел фирмы «Биллеруд» (Швеция)  
Fig. 16. Billerud rotary boiler (Sweden)

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

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

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

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

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

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

Сокольский целлюлозный завод в 40 км от Вологды был построен в 1896–1898 гг. бельгийской фирмой De Naeyer и пущен в 1899 г. сначала с шестью, а затем и с девятью вертикальными котлами объемом по  $70 \text{ м}^3$  с обмуровкой кислотоупорным кирпичом и нагревом сначала «глухим», а позднее (с 1896 г.) «острым» паром.

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

К 1900 г. на территории Российской империи действовало 12 сульфит-целлюлозных заводов с 58 варочными котлами, общим объемом  $4660 \text{ м}^3$ , которые производили 30 тыс. т сульфитной целлюлозы в год, что составляло 88 % общего выпуска целлюлозы в стране. В то же время выпускалось значительное количество древесной массы общим объемом 19 000 т. Наибольший объем производства был достигнут в 1913 г., когда было выпущено 165 тыс. т сульфитной целлюлозы [20].

В период 1915–1917 гг. были построены Сухонский завод с пятью котлами объемом по  $150 \text{ м}^3$  и Дубровский на Неве, в 60 км от Петрограда с двумя котлами по  $135 \text{ м}^3$  [19].

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

После революции 1917 г., пройдя через период упадка, вызванного гражданской войной и последующий период восстановления, отечественная сульфит-целлюлозная промышленность продол-

жала развиваться в результате реконструкции старых заводов и ввода в эксплуатацию новых крупных предприятий.

Так в 1927–1928 гг. были построены и пущены в эксплуатацию Балахнинский бумажный комбинат со своим целлюлозным заводом (четыре котла по 180 м<sup>3</sup>) и Сясьский ЦБК (шесть котлов по 280 м<sup>3</sup>). В 1930 г. был пущен Красновишерский ЦБК (три котла по 200 м<sup>3</sup>), а в 1935–1936 гг. при Кондопожском ЦБК был построен свой целлюлозный завод (три котла по 200 м<sup>3</sup>) и пущен Камский ЦБК с 11 котлами по 280 м<sup>3</sup> [19].

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

В 1939–1940 гг. после воссоединения СССР и западной части Украины, изменения на границе с Финляндией и вхождения в СССР прибалтийских республик к целлюлозной отрасли добавилось еще 10 заводов, а в 1940–1941 гг. были запущены первые очереди Архангельского и Соликамского ЦБК. К началу Великой Отечественной войны в Советском Союзе производилось более 500 000 т целлюлозы в год [12].

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

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

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

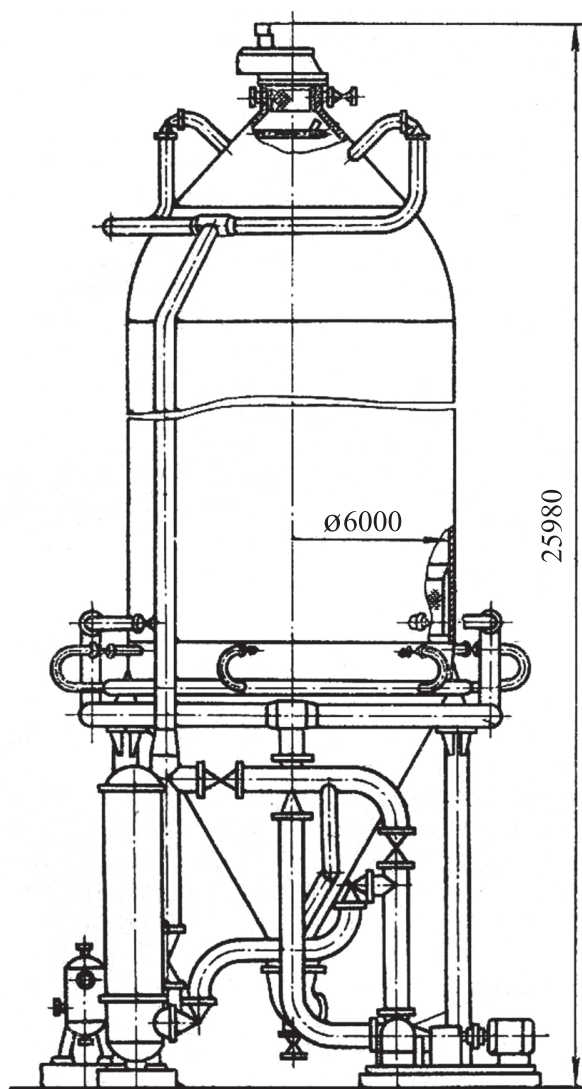


Рис 17. Биметаллический варочный котел с установкой принудительной циркуляции и непрямым нагревом варочного раствора

Fig. 17. A bimetallic boiler with a forced circulation installation and indirect heating of the cooking solution

В настоящее время варку сульфитной целлюлозы осуществляют периодическим и непрерывным способами. Для периодического способа используют вертикальные стационарные котлы объемом от 160 до 400 м<sup>3</sup>, изготовленные из двухслойной хромоникелевой стали с принудительной циркуляцией варочного раствора с использованием прямого и непрямого обогрева подогревателями различной конструкции (рис. 17) [19].

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

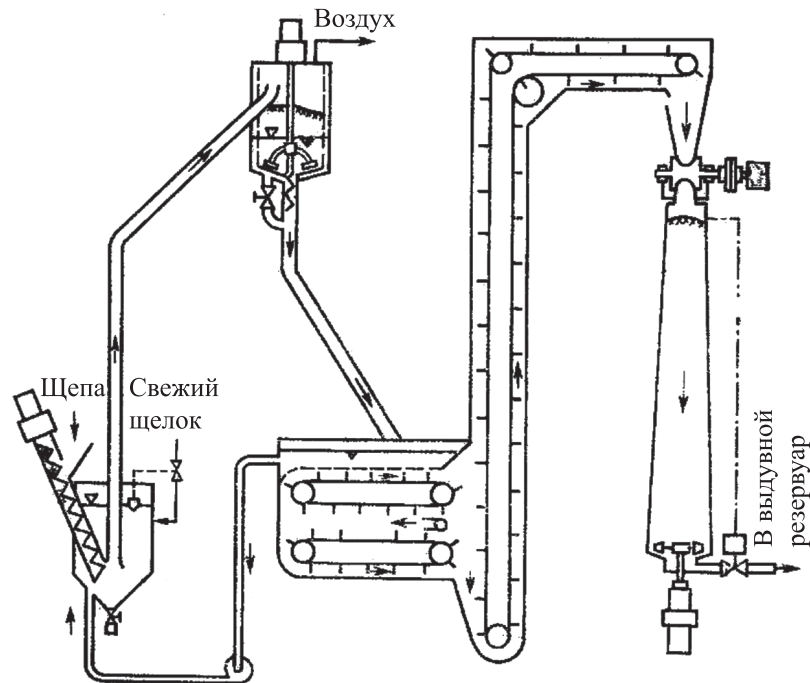


Рис. 18. Схема непрерывной варочной установки типа «Эшер-Висс»  
 Fig. 18. Diagram of a continuous cooking unit of the «Escher-Wiss» type

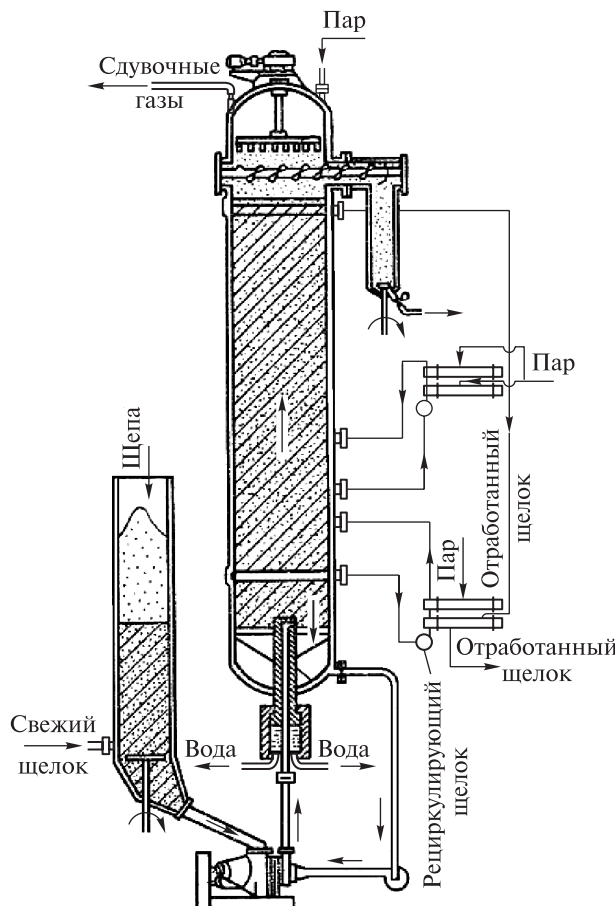


Рис. 19. Варочный аппарат непрерывного действия типа «Импко»  
 Fig. 19. Continuous cooking apparatus of the «Impko» type

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

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

К первой группе, в соответствии с применяемой технологической терминологией, относятся следующие типы варок: сульфитная при низком значении pH ( $H_2SO_3$  или  $H_2SO_3 + Na_2SO_4$ ; США, 1940 г.; СССР, 1955 г.), сульфитная ( $H_2SO_3$  + гидросульфиты; Швеция, 1872 г.), способ «магнетит» (с использованием  $Mg(HSO_3)_2$ ), способ «арбайсо» (с использованием  $NaHSO_3$ ), на растворимых основаниях (известен с 1885 г., патент № 1917, производство 1950 г.), моносльфитный или нейтрально сульфитный (США 1880 г.) [9].

Ко второй группе относятся следующие типы варок: бисульфитно-сульфитная варка (была впервые предложена М. Шахтом в 1901 г., позже была запатентована в США С. Киифом и Д. Брадлеем с названием «кибра», а с добавкой NaOH «полукибра» в Норвегии, 1931 г., моносльфитно-сульфитная (У. Грэхем, Англия 1882 г.), моно-

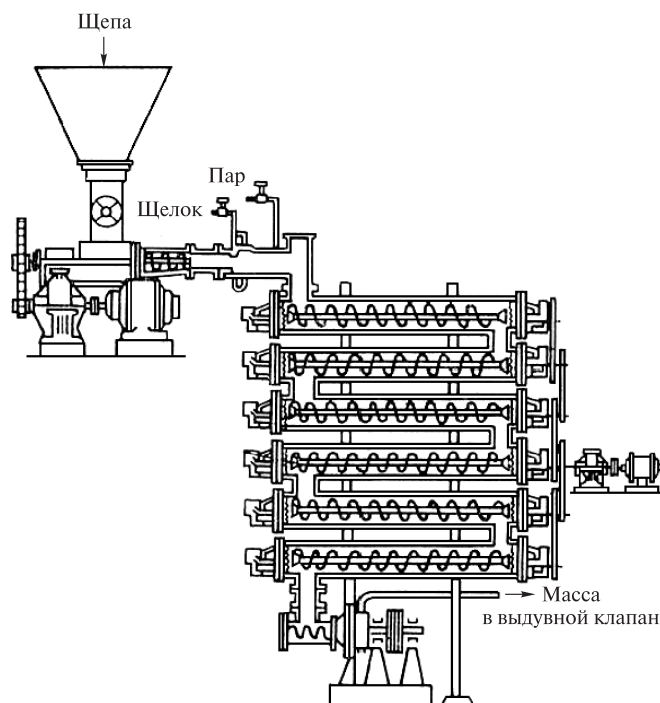


Рис. 20. Варочный аппарат типа «Хемипальпер-Пандия»  
Fig. 20. A «Chemipalper-Pandia» type cooker

сульфитно-бисульфитная (СССР, 1960 г.), бисульфитно-моносульфитная (США, 1970 г.), а также сульфитно-щелочные комбинированные способы (способ «сивола») (Финляндия, 1955 г.) и др. [2].

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

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

В установках «Дефибратор» и «Эшер-Висс» делигнификация проводится в паровой фазе при температурах 175...185 °С с предварительной пропаркой и пропиткой щепы пропиточным раствором в соответствующих камерах со шнековым или элеваторным перемешиванием в них. Производительность установок «Дефибратор» составляет 100...175 т в сутки, «Эшер-Висс» — 50 т в сутки (рис. 18) [16].

В варочном аппарате «Импко» процесс делигнификации ведется при температуре 190 °С и давлении 1,4 МПа с перемешиванием щепы возвратно-поступательным движением поршня (рис. 19) [16].

Широко распространенные установки «Хемипальпер-Пандия», впервые примененные в 1940 г., представляют собой «батарею» из нескольких расположенных друг под другом горизонтальных труб, внутри которых размещены шнековые транспортеры для перемещения щепы до дефибратора с последующим ее размолотом. Процесс протекает при прямом нагревании паром при температуре 170...190 °С. Производительность установок составляет от 30 до 300 т полуцеллюлозы в сутки (рис. 20) [12].

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

## Выводы

Анализ исторического развития делигнификационных технологий растительного сырья приводит к следующим выводам:

1. Историческое развитие бумажного производства обусловило необходимость расширения сырьевой базы и использования наряду с вторичным сырьем и целлюлозой однолетних растений также волокнистых полуфабрикатов, полученных из древесины.


2. Разработка технологии щелочной, а впоследствии и сульфитной делигнификации древесины с последующей отбелкой и облагораживанием полученных технических целлюлоз, позволила коренным образом изменить сырьевую политику бумажного производства и технологий химической переработки древесных целлюлоз.

*Окончание следует*

## Список литературы

- [1] Толленс-Эльснер Б. Краткий справочник по химии углеводов: справочное издание / под ред. П.П. Шорыгина. Л.; М.: ГОНТИ, Главная редакция химической литературы, 1938. 685 с.
- [2] Пен Р.З. Технология целлюлозы. В 2-х т. Красноярск: Изд-во СИБГТУ, 2006. Т. 1, 343 с.; Т. 2, 349 с.
- [3] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биохимия компонентов клеток тканей и органов древесных растений. В 2-х т. М.: МГУЛ, 2015. Т. 1. 480 с.
- [4] Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников / под ред. П. Шорыгина. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 620 с.
- [5] Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1951. 496 с.
- [6] Фотиев С.А. Технология бумаги: в 4-х т. М.; Л.: Государственное лесотехническое издательство, 1933. Т. 1. 260 с.
- [7] Мюллер Ф. Производство бумаги и его оборудование. В 3-х т. М.; Л.: Гостехиздат, 1931. Т. 1, ч. 1. 228 с.
- [8] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 2-х т. М.: Гослесбумиздат, 1963. Т. 2. 936 с.
- [9] Непенин Н.Н. Производство целлюлозы. М.: Гослестехиздат, 1940. 992 с.
- [10] Ласкаев П.Х. Производство древесной массы. М.; Лесная пром-сть, 1967. 581 с.
- [11] Мюллер Ф. Производство бумаги и его оборудование. В 3-х т. М.; Л.: Гостехиздат, 1931. Т. 1, ч. 2. 258 с.
- [12] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Лесная пром-сть, 1976. Т. 1. 624 с.
- [13] Антропова Е.Б. История целлюлозно-бумажной промышленности России. М.: БумПром, 2008. 231 с.
- [14] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Лесная пром-сть, 1990. Т. 2. 597 с.
- [15] Галаева Н.А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М.: Лесная пром-сть, 1970. 318 с.
- [16] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Экология, 1994. Т. 3. 590 с.
- [17] Производство полуфабрикатов и бумаги. В 3-х т. / под ред. И.И. Ковалевского. М.: НТС бумпром, 1929. Т. 1, ч. 1–4. 325 с.
- [18] Кононов Г.Н. Древесная масса // Большая Российская энциклопедия. В 35-ти т. М.: БРЭ, 2007. Т. 9. С. 329.
- [19] Фотиев С.А. Технология бумаги. В 4-х т. Л.: Гослестехиздат, 1938. Т. 3. 560 с.
- [20] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 2-х т. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1956. Т. 1. 748 с.

## Сведения об авторах

**Кононов Георгий Николаевич**  — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), чл.-корр. РАЕН, ученый секретарь секции «Химии и химической технологии древесины» РХО им. Д.И. Менделеева, kononov@mgul.ac.ru

**Веревкин Алексей Николаевич** — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), verevkin@mgul.ac.ru

**Сердюкова Юлия Владимировна** — ст. преподаватель МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), caf-htdip@mgul.ac.ru

**Миронов Даниил Алексеевич** — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), daniil.mironov.2001for@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2021.

Одобрено после рецензирования 22.09.2021.

Принята к публикации 06.12.2021.

## WOOD AS CHEMICAL RAW MATERIAL. HISTORY AND MODERNITY

### IV. WOOD DELIGNIFICATION TO PRODUCE CELLULOSE. PART I

**G.N. Kononov** , **A.N. Verevkin**, **Ju.V. Serdyukova**, **D.A. Mironov**

BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

kononov@mgul.ac.ru

The article is devoted to the history of the development of wood delignification methods in order to obtain cellulose. A brief description of their use in paper production has been given since its inception. The technologies of sodium, sulfate and sulfite delignification of wood are described in detail. The development of methods of bleaching and ennobling of technical pulps, improvement of their hardware design and their influence on the quality of finished products is shown. The dynamics of the pulp industry development in the leading countries of the world, its current state and development prospects are given. This article is the fourth part of the cycle «Wood as a chemical raw material. History and modernity»; the first, second and third parts are published in the journal *Forest Bulletin*, 2020, vol. 24, No. 1, No. 5 and 2021, vol. 25, No. 3.

**Keywords:** paper, delignification, technical pulp, bleaching, ennobling, «soluble pulp»


**Suggested citation:** Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Ju.V., Mironov D.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. IV. Delignifikatsiya drevesiny kak put' polucheniya tsellyulozy. Chast' I* [Wood as chemical raw material. History and modernity. IV. Wood delignification to produce cellulose. Part I]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 1, pp. 97–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113



## References

- [1] Tollens-Elsner B. *Kratkiy spravochnik po khimii uglevodov: spravochnoe izdanie* [Short handbook on carbohydrate chemistry: reference publication] / Ed. P.P. Shorygin. M.; L. GONTI, Main Edition of Chemical Literature, 1938. 685 p.
- [2] Pen R.Z. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology]. in 2 v. Krasnoyarsk: Publishing House SIBGTU, 2006. T. 1, 343 pages; T. 2, 349 pages.
- [3] Kononov G.N. *Dendrokhiimiya. Khimiya, nanokhiimiya i biogeokhiimiya komponentov kletok tkaney i organov drevesnykh rasteniy* [Dendrochemistry. Chemistry, nanochemistry and biogeochemistry of components of tissue cells and organs of woody plants]. In 2 v. M.: MGUL, 2015. v. 1. 480 p.
- [4] Gess K. *Khimiya tsellyulozy i ee sputnikov* [Pulp chemistry and its satellites]. Ed. P. Shorygin. L.: Goskhimtekhizdat, 1934, 620 p.
- [5] Nikitin V.M. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. M.; L.: Goslesbumizdat, 1951, 496 p.
- [6] Fotiev S.A. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology], in 4 v. M.; L.: State Forestry Technical Publishing House, 1933, v. 1, 260 p.
- [7] Myuller F. *Proizvodstvo bumagi i ego oborudovanie* [Paper production and its equipment], in 3 v. M.; L.: Gostekhizdat, 1931, v. 1, p. 1, 228 p.
- [8] Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 2 v. Moscow: Goslesbumizdat, 1963, v. 2, 936 p.
- [9] Nepenin N.N. *Proizvodstvo tsellyulozy* [Pulp production]. Moscow: Goslestekhizdat, 1940, 992 p.
- [10] Laskaev P.Kh. *Proizvodstvo drevesnoy massy* [Production of wood pulp]. Moscow: *Lesnaya promyshlennost'* [Forest industry], 1967, 581 p.
- [11] Myuller F. *Proizvodstvo bumagi i ego oborudovanie* [Paper production and its equipment], in 3 v. M.; L.: Gostekhizdat, 1931. v. 1, p. 2, 258 p.
- [12] Nepenin N.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 3 v. Moscow: *Lesnaya promyshlennost'* [Forest industry], 1976, v. 1, 624 p.
- [13] Antropova E.B. *Istoriya tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti Rossii*. [History of the pulp and paper industry of Russia]. Moscow: BumProm, 2008, 231 p.
- [14] Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 3 v. Moscow: *Lesnaya promyshlennost'* [Forest industry], 1990, v. 2, 597 p.
- [15] Galaeva N.A. *Proizvodstvo polutsellyulozy i tsellyulozy vysokogo vykhoda* [Production of semi-cellulose and high-yield cellulose]. Moscow: *Lesnaya promyshlennost'* [Forest industry], 1970, 318 p.
- [16] Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 3 v. Moscow: Ecology, 1994, v. 3, 590 p.
- [17] *Proizvodstvo polufabrikatov i bumagi* [Production of semi-finished products and paper], in 3 v. Ed. I.I. Kovalevsky. Moscow: *NTS bumprom* [Scientific and Technical Council of the Paper Industry], 1929, v. 1, p. 1–4, 325 p.
- [18] Kononov G.N. *Drevesnaya massa* [Wood Mass]. Big Russian Encyclopedia, in 35 v. Moscow: BRE, 2007, v. 9, pp. 329.
- [19] Fotiev S.A. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology], in 4 v. Leningrad: Goslestekhizdat, 1938, v. 3, 560 p.
- [20] Nepenin N.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 2 v. Moscow–Leningrad: Goslesbumizdat, 1956, v. 1, 748 p.

## Authors' information

**Kononov Georgiy Nikolaevich**  — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences, the Scientific Secretary of section «Chemistry and engineering chemistry of wood» RHO of D.I. Mendeleev, kononov@mgul.ac.ru

**Verevkin Aleksey Nikolaevich** — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), verevkin@mgul.ac.ru

**Serdyukova Yulia Vladimirovna** — Senior Lecturer of the BMSTU (Mytishchi branch), caf-htdip@mgul.ac.ru

**Mironov Daniil Alekseevich** — Student of the BMSTU (Mytishchi branch), daniil.mironov.2001for@mail.ru

Received 09.09.2021.

Approved after review 22.09.2021.

Accepted for publication 06.12.2021.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article

The authors declare that there is no conflict of interest