

## ДРЕВЕСИНА КАК ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ. ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ.

### IV. ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ КАК ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ЧАСТЬ II

Г.Н. Кононов✉, А.Н. Веревкин, Ю.В. Сердюкова, В.А. Жукова

МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, г. Мытищи, Московская обл., 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 отбеливания и облагораживания технических целлюлоз, совершенствование их аппаратного 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, отбеливание, облагораживание, растворимые целлюлозы

**Ссылка для цитирования:** Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Жукова В.А. Древесина как химическое сырье. История и современность. IV. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы. Часть II // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2022. Т. 26. № 2. С. 69–84. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-2-69-84

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

Окончание. Начало в «Лесной вестник / Forestry Bulletin», 2022, т. 26, № 1.

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.

#### 2.4. Перспективные способы делигнификации древесины

Азотно-кислотный способ делигнификации древесины был впервые запатентован профессором П. Крайсом из Дрездена еще в конце XIX в., однако тогда не получил распространения [1]. В конце 1930-х годов, по словам Н.И. Непенина: «...судя по отрывочным литературным сведениям из заграницы все затруднения в основном преодолены, а резкое снижение цены синтетической азотной кислоты дает возможность предполагать, что азотно-кислотный метод будет широко внедрен в производство» [2]. Работы в этом направлении продолжались и в годы Второй мировой войны. Способ был реализован в Германии на заводе «Вольфен» на установке с котлом

объемом 180 м<sup>3</sup> с предварительной пропиткой буковой щепы 15%-й азотной кислотой при давлении 0,3 МПа и температуре 40...45 °С. Затем подавали горячую воду, и концентрация азотной кислоты снижалась до 3,5...4 %. В завершение проводили варку древесины в течение 4 ч при атмосферном давлении. Полученная масса обрабатывалась сначала 1%-м а затем 4%-м раствором гидроксида натрия для растворения и удаления нитролигнина и промывалась горячей водой. По сути, процесс был двухстадийным: азотнокислотнo-щелочным. Полученная техническая целлюлоза с выходом 47,5 % содержала около 88 % α-целлюлозы. После отбелки и облагораживания полученный продукт не уступал по свойствам хлопковому линтеру и, по-видимому, использовался для производства бездымного пороха.

В 1956 г. во Франции инженерами М. Делькруа и Л. Десорба был запатентован непрерывный метод «дельбай» с использованием 42%-й азотной кислоты и обработкой листовенной древесины при температуре 20 °С. Метод был внедрен на фабрике в г. Гаме (северная часть Франции), а несколько позднее был предложен непрерывный способ Л. Дефоржа, отличающийся пониженной концентрацией азотной кислоты с использованием катализатора при температуре 65...70 °С.

В 1960–1980-е гг. в СССР проводились исследования, посвященные получению целлюлозы этим способом из тростника, березовой и осиновой древесины. После облагораживания удавалось получать полуфабрикат с содержанием до 99 % α-целлюлозы, и по разработкам института Химии древесины АН ЛатвССР (Рига) была построена опытно-промышленная установка на Яунциемской бумажной фабрике по производству целлюлозы из еловых опилок [2].

Еще в 1844 г. химик А. Дюма определил, что для выделения целлюлозы из растительных волокон можно использовать наряду с гидроксидом натрия, еще и хлор. Он применял обработку соломенной массы 10%-м раствором гидроксида натрия при температуре 80...100 °С, а затем обрабатывал ее газообразным хлором. Т. Фрешей и Д. Терель в 1868 г. получили целлюлозу, обрабатывая древесину хлорной водой, а Р. Менцис в 1872 г. запатентовал обработку увлажненной древесины газообразным хлором с последующей ее варкой с гидроксидом натрия.

Первый патент по получению целлюлозы **хлорно-щелочным способом** из соломы получил М. Дэвен в 1912 г. По этому способу соломенную сечку подвергали натронной варке при температуре 120...140 °С с последующей обработкой хлорной водой. Впоследствии способ был внедрен на фабриках Франции, Италии и Испании, а полу-

ченную целлюлозу можно было использовать для производства искусственного шелка [3].

В 1916 г. Д. Кательди и М. Помилио в Неаполе получили патент на обработку соломы раствором гидроксида натрия при температуре 70...90 °С при атмосферном давлении с последующей обработкой газообразным хлором [3]. В 1936 г. фирмой «Цельдекор-Помилио» в Италии была внедрена непрерывная технология получения полуцеллюлозы по этому способу из однолетних растений с выходом 55...65 % на установках производительностью 50...100 т в сутки [2].

В конце 1960-х годов была разработана технология **кислородно-щелочной** делигнификации. Оптимальная температура процесса составляла 140...160 °С при давлении кислорода от 0,5 до 5 МПа. В качестве щелочного агента кроме гидроксида натрия использовался и карбонат натрия. В результате получали целлюлозу с выходом 60...62 % и содержанием лигнина не более 4 %.

Впоследствии стали применять двухступенчатую варку. На первой ступени натронным способом получали полуцеллюлозу с выходом 72...75 %, на второй — кислородно-щелочным способом получали целлюлозу нормального выхода в 45...46 %.

В 1966 г. в США был запатентован **кислородно-аммониевый способ** — «оксиаммонолиз» для производства целлюлозы из бегассы. В качестве щелочного агента в нем использовали гидроксид аммония с меньшей щелочностью, чем гидроксид натрия и поэтому продолжительность процесса увеличивалась в 1,5 раза. Малая эффективность метода при использовании древесины в качестве сырья привела к разработке в СССР двухступенчатого процесса. На первой стадии варка проводилась как «оксиаммонолиз» с выходом полуцеллюлозы 70 %, на второй — проводили кислородно-щелочную обработку при температуре 140...150 °С и давлении 4 МПа с выходом целлюлозы 55...60 %. Для реализации этого процесса был предложен пульсационный варочный аппарат, снабженный колонкой с перфорированными тарелками, между которыми волокнистая пульпа приводилась во вращательное движение пульсирующим движением поршня, соединенного с гидравлическим цилиндром. Опытнo-промышленная установка этой конструкции была смонтирована на Сясьском ЦБК.

Начиная с 1930-х годов было разработано много **органосольвентных** способов получения целлюлозы. Первым из них был **гидротропный**, запатентованный американцем С. Макки в 1933 г. По предложенному способу, варка древесины тополя велась в 30–40%-м водном растворе ксилосульфоната натрия при температуре 150 °С

и атмосферном давлении. Полученная целлюлоза с выходом 52 % содержала 93 %  $\alpha$ -целлюлозы. Регенерация варочного раствора осуществлялась разбавлением водой, отделением с помощью фильтрования выпавшего в осадок лигнина и упариванием раствора ксилолсульфоната натрия до исходной концентрации [4].

В 1970–1980-е гг. были разработаны технологии варок со спиртами, гликолями, фенолами, уксусной, перуксусной и монохлоруксусной кислотами, а также с диметилсульфоксидом, получаемым из черного щелока сульфатцеллюлозного производства. Последний метод позволял получать целлюлозу с выходом 45...46 % и с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы в ней до 94,5 %. Конкурентоспособным был натронный способ варки с добавлением гидрохинона в качестве катализатора по патенту, полученному в США Г. Холтоном в 1975 г.

Особо следует остановиться на экологически чистых методах делигнификации древесины. К ним относится запатентованный еще до Второй мировой войны В. Мэссеном в Канаде и США метод получения древесной массы «месонит» с помощью парового взрыва. Этот метод, возрожденный в улучшенном аппаратном оформлении в патентах канадских фирм, подразумевал получение химической древесной массы из щепы, предварительно пропитанной сульфитом натрия, а затем обработанной в специальном реакторе водяным паром при температуре 230 °С и давлении 3,3 МПа в течение 2 мин и сбросом давления до атмосферного с последующем размолом образовавшегося продукта. Полученная масса с выходом 89...92 % по своим физико-механическим свойствам была близка к целлюлозе нормального выхода (рис. 21) [4].

Разработка этого метода делигнификации проводилась в 1970-е годы и в институте Химии древесины АН ЛатвССР, включая его применение для фрагментации гидролизного лигнина.

Еще одним экологически чистым методом делигнификации является биологический метод с использованием ферментных систем дереворазрушающих грибов, образующих «белую гниль». В Швеции, Финляндии и Японии ведутся работы по изучению и отбору штаммов этих грибов в целях их практического использования.

В 2000–2020 гг. работы в области микологической биоделигнификации древесины под действием лигнолитических ферментов дереворазрушающих грибов ведутся в МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал) на кафедре «Химия и химические технологии в лесном комплексе» под руководством проф. Г.Н. Кононова [5].

Технологические и научные исследования процессов делигнификации привели к глубокому и

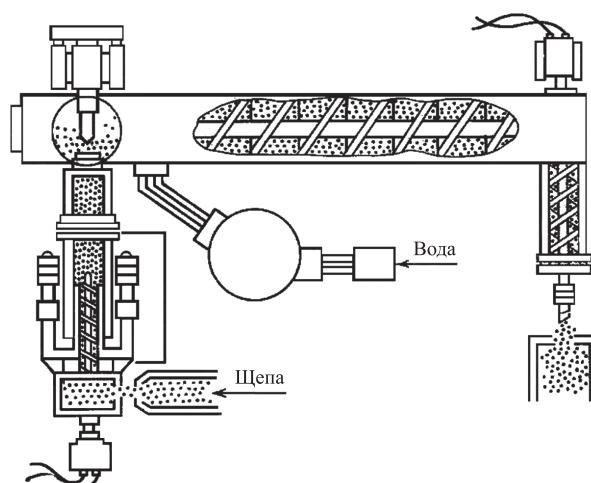


Рис. 21. Схема установки для получения химической древесной массы взрывным методом

Fig. 21. Scheme of the installation for the production of chemical wood pulp by the explosive method

всестороннему изучению химизма протекающих процессов, формированию их теоретических основ, отраженных в некоторых монографиях.

### 3. Отбелка технических целлюлоз

Отбелка технических целлюлоз завершает процесс их делигнификации, и после нее в отбеленных целлюлозах обнаруживаются лишь следы лигнина.

Ранее веществам, придающим темную окраску небеленым целлюлозам, приписывали различную химическую природу. Эти исследования проводились значительно позднее первого патентования способа отбелки натронной целлюлозы ее последовательной обработкой хлором, щелочью и белильной известью, предложенного еще в 1853 г. изобретателями натронного метода делигнификации М. Уаттом и Д. Бордджесом [5].

Так Дж. Грифин в 1924 г. полагал, что окрашивающие вещества сульфатной целлюлозы образуются из мыл «черного щелока» за счет их гидролиза при промывке целлюлозы.

С. Швальбэ в 1925 г. считал, что вещества, придающие коричневый оттенок щелочной целлюлозе являются продуктами осмоления углеводов и имеют природу гуминовых кислот.

А. Нолль в своей работе опубликованной в 1933 г., приписывал этим веществам природу металлоорганических соединений. Спустя год И. Кюттель проводя выделение этих веществ из сульфатной целлюлозы экстракцией спиртами приписывал им характер танинов, а Ф. Хальцер указывал на их близость к флобафенам. И только работа Х. Шварца, Дж. Маккарти и Х. Гильберта (1940) и последующие за ней работы Н. Каймбла (1942), завершили дискуссию, объяснив темную окраску «крафт-целлюлозы» наличием остаточных продуктов деструкции лигнина.

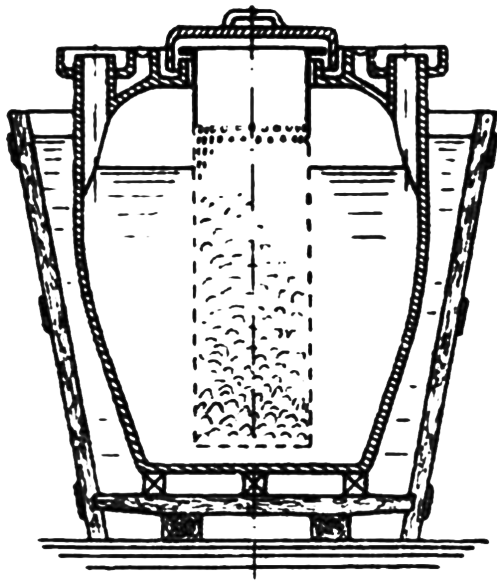


Рис. 22. Сосуд для получения хлора  
Fig. 22. A vessel for chlorine production

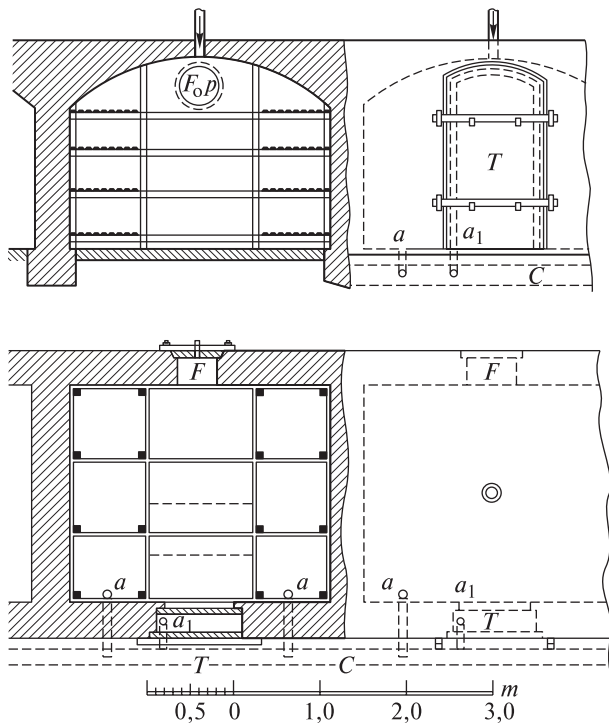


Рис. 23. Камера для отбелки газообразным хлором  
Fig. 23. Bleaching chamber with chlorine gas

В 1949 г. В.Ф. Максимов в результате проведения обширных исследований пришел к заключению о том, что образовавшиеся в процессе делигнификации лигниногенные фенольные соединения при дальнейшем окислении переходят в хиноны, которые придают целлюлозе устойчивый коричневый цвет.

До конца XVIII в. отбелка тряпичной целлюлозной полумассы, используемой для произ-

водства бумаги, осуществлялась озоном воздуха при так называемой «луговой отбелке» бумажных холстов. Луговая отбелка, пришедшая в Европу из арабских стран, была длительна и малоэффективна вследствие малого содержания озона в воздухе — всего  $1 \text{ мг/м}^3$ . Попытки с использованием чистого озона для отбелки проводились еще в 1903 г., но его промышленное использование до сих пор применяется только на опытных установках некоторых предприятий [5].

Следующим отбеливающим агентом стал хлор, открытый шведским химиком К. Шееле в 1774 г. и впервые примененный в качестве отбеливающего агента французским химиком К.Л. Бертолле в 1785 г. До второй половины XIX в. тряпичная полумасса отбеливалась газообразным хлором в особых камерах. Хлор получали действием соляной кислоты на диоксид марганца, в виде минерала пиролюзита. В керамический сосуд емкостью от 50 до  $1200 \text{ дм}^3$ , наполненный соляной кислотой, погружали перфорированную кассету с пиролюзитом. Этот сосуд был снабжен внешним деревянным кожухом, наполняемым горячей водой для ускорения реакции (рис. 22) [5].

Выделяющийся хлор по свинцовым трубам поступал в отбельные камеры из камня или кирпича, оштукатуренные цементом или облицованные свинцом. В этих камерах находились деревянные решетчатые полки, на которые помещалась тряпичная полумасса с влажностью 70 % и толщиной слоя в 20...30 м. Камера снабжалась двойной деревянной дверью и отверстием в потолке для подачи хлора, опускающегося вниз камеры и постепенно заполняющего весь ее объем (рис. 23) [5].

Отбелка осуществлялась за счет атомарного кислорода, выделяющегося при разложении хлорноватистой кислоты, образующейся при взаимодействии хлора с водой, которую содержит полумасса. Продолжительность отбелки составляла в среднем 12...15 ч, вплоть до полного прекращения реакции соляной кислоты с пиролюзитом. После окончания отбелки камера соединялась через трубу, находящуюся в стене около пола, с дымовой трубой и за счет притока воздуха через открытое контрольное окно полностью освобождалась от остаточного хлора [5].

Первая установка для отбелки тряпичной полумассы в России появилась еще в 1820-х годах XIX в. на Екатеринбургской образцовой бумажной фабрике с использованием газообразного хлора в закрытых камерах [7].

Газовая отбелка, несмотря на присущие ей недостатки — ручной труд, опасность отравления рабочих, затрудненный контроль качества отбелки на некоторых предприятиях сохранилась вплоть до первой четверти XX в. А.С. Штробах

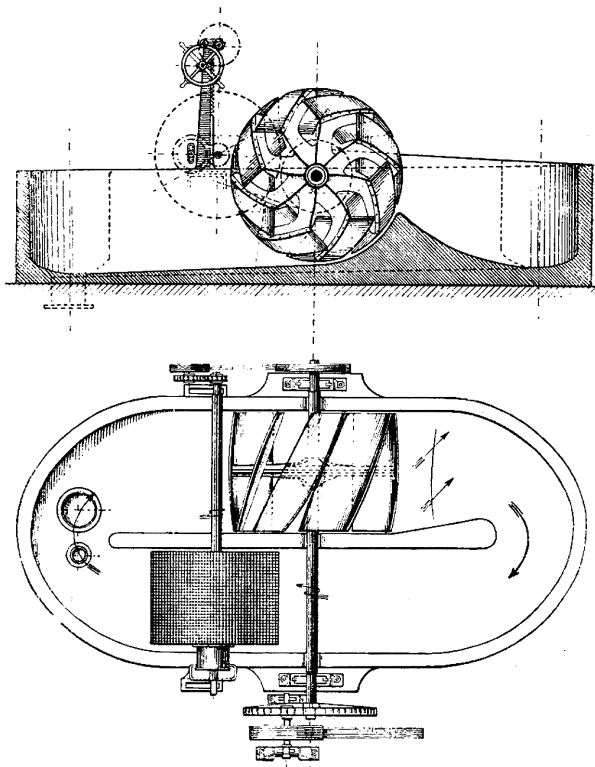


Рис. 24. Отбельный ролл Штробаха  
Fig. 24. Straubach's bleach roll

в 1924 г. рекомендовал ее для предварительного отбеливания таких труднобелимых материалов, как льняные очесы, пенька и джут, с последующей добелкой в роллах.

**Хлорную («белильную»)** известь после ее получения У. Тенордом в 1800 г. стали рассматривать в качестве отбеливающего агента, однако ее широкомасштабное использование началось только во второй половине XIX в. после получения натронной древесной целлюлозы с использованием для ее отбеливания сначала вращающихся шаровых котлов, а затем специальных роллов.

Для растворения хлорной извести применялись аппараты различной конструкции, из которых ее раствор подавался в специальные отбельные роллы.

Для отбеливания тряпичной полумассы и небольших объемов целлюлозы использовали отбельные роллы Штробаха емкостью 10...20 м<sup>3</sup>, снабженные «гоняльным колесом» с деревянными лопастями и бронзовыми накладками на них и подъемным промывным барабаном для сгущения массы при ее разбавлении белильным раствором (рис. 24) [5].

Для отбеливания больших объемов древесной целлюлозы в конце XIX в. [8] стали применять двухходовые отбельные роллы Бельмера объемом 150...200 м<sup>3</sup>, снабженные бронзовым пропеллером в виде винта, вращающегося со скоростью

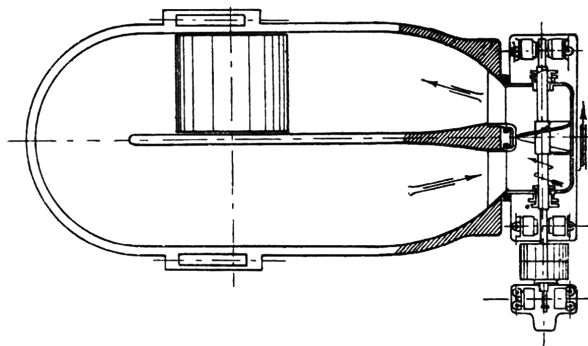


Рис. 25. Отбельный ролл Бельмера  
Fig. 25. Belmer's bleach roll

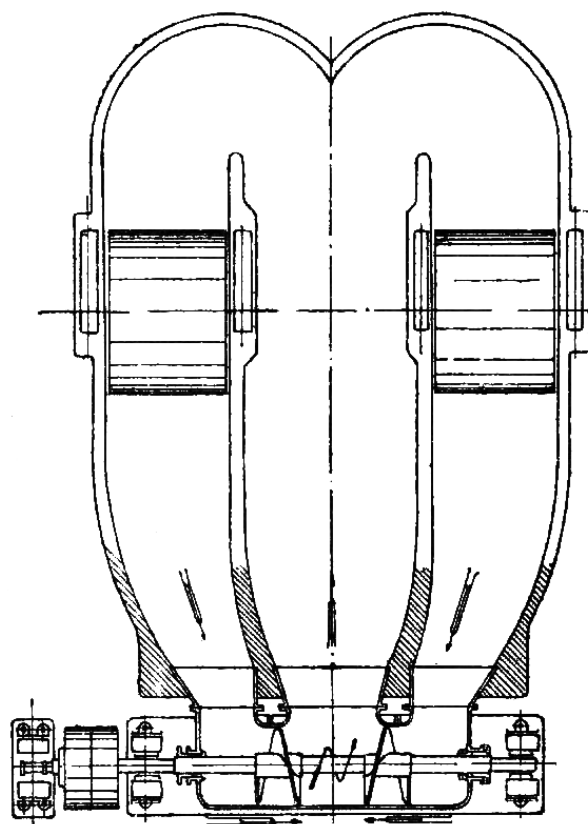


Рис. 26. Трехходовой отбельный ролл  
Fig. 26. Three-way bleach roll

350...450 об./мин, для перемещения волокнистой массы из одного канала ролльной ванны в другой, с более высоким дном и уклоном к первому каналу (рис. 25) [6].

Позднее стали применять трехходовые роллы еще больших объемов — до 400 м<sup>3</sup> с двойным (левым и правым) пропеллером на одном валу, передвигающим массу из левого и правого каналов ванны ролла в центральный канал (рис. 26) [6].

Все роллы снабжались промывными барабанами разной конструкции для поддержания концентрации массы на уровне 7...8 % с продолжительностью отбеливания 8 ч [6].

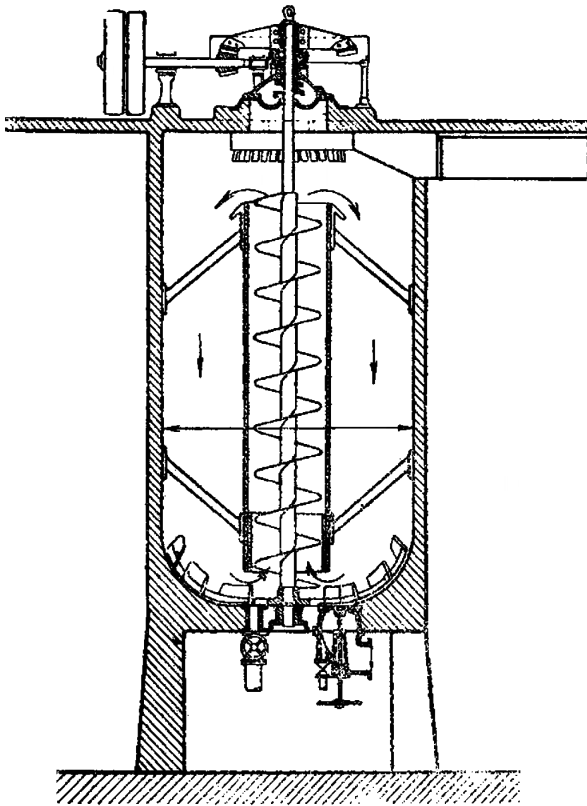


Рис. 27. Отбельный аппарат Вольфа  
Fig. 27. Wolf's bleaching apparatus

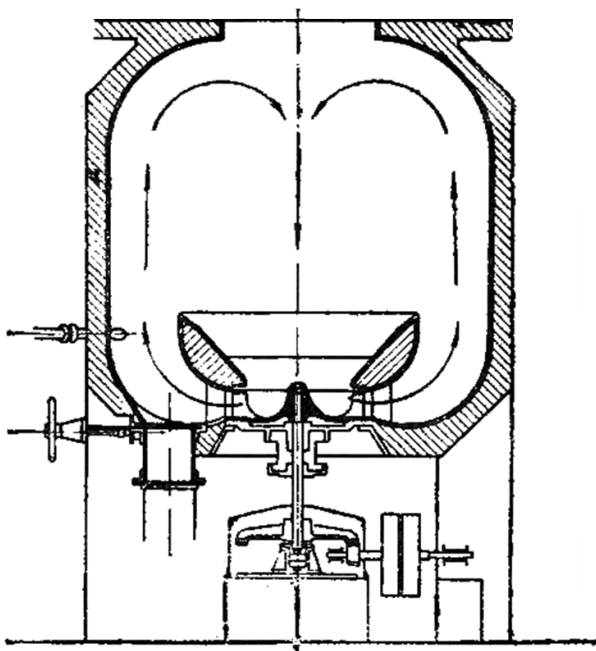


Рис. 28. Отбельный аппарат Фойта  
Fig. 28. Foigt's bleaching apparatus

Наряду с отбелкой, сопровождающейся перемешиванием массы, еще в начале XX в. применялась отбелка при неподвижном состоянии массы. При этом целлюлозу только смешивали в роллах

с белильным раствором, а затем выпускали в большие плоские емкости глубиной 2...2,5 м и выдерживали в них до полной отбелки, а уже затем промывали в роллах с помощью промывных барабанов.

В отбельных роллах больших объемов для перемешивания массы кроме двухходовых винтовых пропеллеров применялись пропеллеры И.М. Фойта в виде 3- и 4-лопастного корабельного винта. Для массы высоких концентраций (до 16 %) в начале 1920-х годов стали использовать колесо норвежского инженера Ф. Мерке и колесо системы «Комир» в виде плоских или конических крыльчаток.

Для одноступенчатой отбелки хлорной известью при высоких концентрациях массы (17...18 %) также применялись аппараты Вольфа, широко распространенные в США в 1920-е годы. Они представляли собой высокие башни объемом 18...36 м<sup>3</sup> с внутренним червяком для перемещения массы (рис. 27) [6].

В Европе устанавливали аппараты Фойта, с гоняльным колесом Мерке вместо червяка (рис. 28) [6].

Еще одним отбеливающим агентом стали гипохлориты щелочных металлов, впервые предложенные К.Л. Бертолле еще в 1787 г. в виде «белильной жидкости», получаемой пропусканием хлора через раствор гидроксида калия. Однако дороговизна большого количества щелочи сдерживала применение этого способа отбелки, и только в начале XX в. в США, Норвегии, Швеции и Финляндии стал распространяться электролитический способ отбелки, расширение применения которого и разработка соответствующей аппаратуры принадлежали одному из изобретателей сульфитно-целлюлозного производства доктору Ф. Кельнеру. Способ заключался в использовании в качестве отбеливающего агента гипохлорита натрия, получаемого электролизом раствора поваренной соли в аппарате без разделительной диафрагмы анодного и катодного пространств. Аппарат представлял собой набор керамических ванн с платиноиридиевыми электродами и напряжением между ними 5 В (рис. 29) [6].

В 1915 г. на Кондровской бумажной фабрике С.А. Фотиевым при участии А.Г. Хитчена был разработан и внедрен в производство процесс электролитической отбелки тряпичной полумассы по технологии Кельнера просуществовавшей три года.

Впоследствии на бумажных предприятиях Европы наибольшее распространение получил аппарат Виллетера с железным катодом и угольным анодом и диафрагмой для отдельного получения едкого натра и хлора, которые впоследствии использовались для получения белильных растворов [9].

С помощью простой одноступенчатой отбелки в роллах или башенных аппаратах Вольфа и Фойта удавалось получить беленую целлюлозу с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы не более 84...85 %, что крайне недостаточно для ее химической переработки на вискозу и нитроцеллюлозу. Для получения полуфабриката с большим содержанием  $\alpha$ -целлюлозы требовалась многоступенчатая отбелка.

В 1911 г. в патенте А. Девена и М. Петерсона, принципиально не отличающимся от патента М. Уатта и Д. Бордджеса 1854 г., была предложена комбинированная отбелка тряпичной полумассы в роллах. Суть процесса заключается в обработке полумассы хлорной водой, полученной из жидкого хлора и вводимой в ролл рядом с пропеллером, и последующей обработкой слабым раствором гидроксида натрия и добавлением раствора хлорной извести.

Однако многоступенчатая отбелка в роллах и других периодически действующих многоступенчатых аппаратах была малоэффективной. Поэтому в 1920-е годы проводились многочисленные исследования по разработке как схем непрерывной многоступенчатой отбелки, так и аппаратного оформления стадии этого процесса. Результатом этих работ стала предложенная в 1926 г. отбельная установка Торне. Установка состояла из башни для непрерывной предварительной отбелки концентрированной 18%-й хлорной известью с ее последующей периодической добелкой в роллах (рис. 30) [6].

Башня Торне представляла собой железобетонный цилиндр высотой 13 м и диаметром 3 м, была снабжена чугунным валом с крыльями для перемешивания массы, подающейся через загрузочный люк сепаратора, смешивающего ее с порошкообразной хлорной известью. Проходя весь объем башни, масса отбеливалась и через нижний люк выгружалась в бассейн для разбавления водой и подачи в ролл или вторую башню Торне для добелки [3]. Комбинированная установка Торне получила широкое распространение во многих странах, но к концу 1930-х годов морально устарела в связи с введением отбельных установок с применением хлорирования на первой ступени. Еще одной непрерывно действующей была установка, смонтированная английской фирмой «Мезонс-Скот». Она состояла из восьми цилиндрических резервуаров-терм общей емкостью 50 м<sup>3</sup>, в которых масса концентрации 6...8 % непрерывно отбеливалась хлорной известью и перекачивалась насосами из одной термы в другую, подогреваясь при этом паром, подающимся непрерывно в массу. Однако эта установка не нашла широкого применения [3].

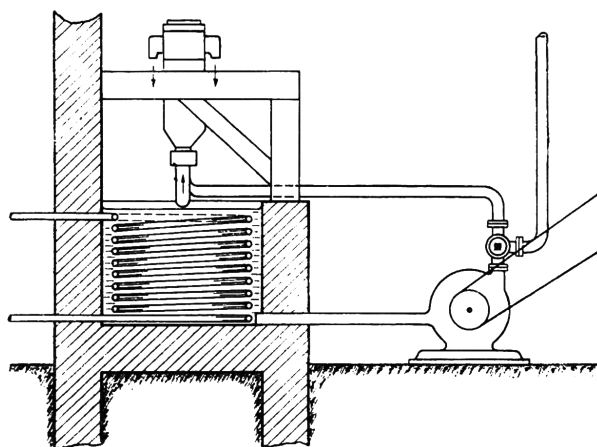


Рис. 29. Электролитический аппарат Кельнера  
Fig. 29. The Kellner's electrolytic apparatus

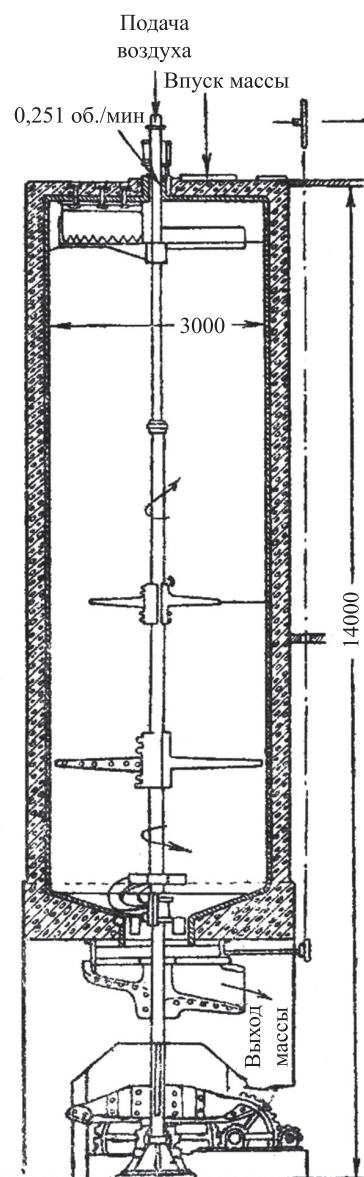


Рис. 30. Башня Торне  
Fig. 30. The Torne tower

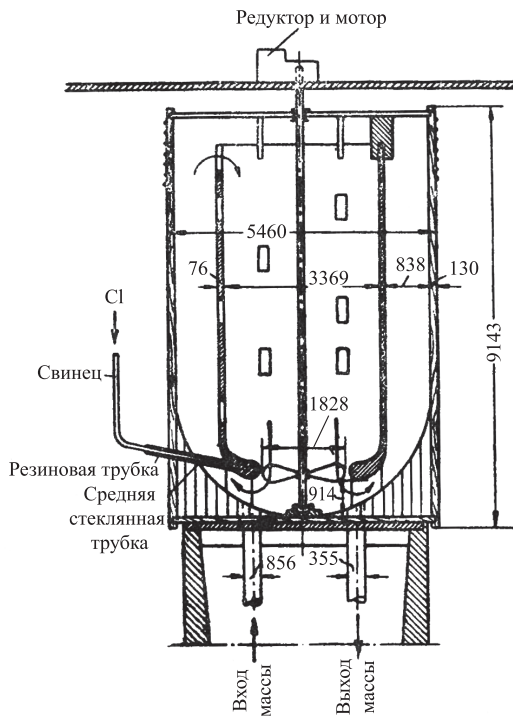


Рис. 31. Башня хлорирования «Бличинг Корпорэйшн»  
Fig. 31. «Bleaching Corporation» chlorination tower

Использование газообразного хлора в качестве отбеливающего агента сдерживалось отсутствием коррозионноустойчивых материалов, и только в середине 1930-х годов началась разработка установок с его использованием. Одной из первых таких установок была установка американской фирмы «Бличинг Корпорэйшн» для отбеливания с хлорированием в первой ступени в специальной башне. Башня хлорирования представляла собой железобетонный резервуар, обмурованный керамическими плитками емкостью 180 м<sup>3</sup> с внутренней деревянной трубой, занимающей 2/3 объема башни, и пропеллером в нижней ее части для перемещения массы из трубы во внешнее кольцевое пространство башни (рис. 31) [3].

Для хлорирования использовалась масса концентрацией 3,5 %, газообразный хлор подавался в нижнюю часть башни к пропеллеру, а на второй ступени отбеливания гипохлоритом использовались башни Вольфа с концентрацией массы в них 16 %.

В конце 1930-х годов в скандинавских странах получили широкое применение установки непрерывной многоступенчатой отбеливания типа «Камюр» [10]. В СССР они появились только в 1950-е годы и за счет их модернизации современные установки этого типа применяются на многих предприятиях и в настоящее время (рис. 32) [3].

В настоящее время основными отбеливающими агентами в целлюлозном производстве кроме хлора и гипохлорита натрия являются: кислород, диоксид хлора, пероксид водорода и некоторые

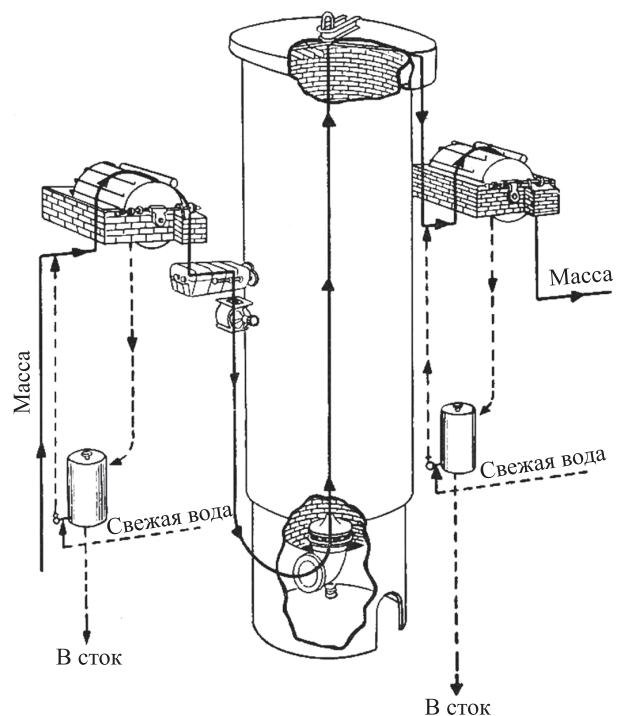


Рис. 32. Отбельная башня типа «Камюр»  
Fig. 32. A «Camur»-type bleaching tower

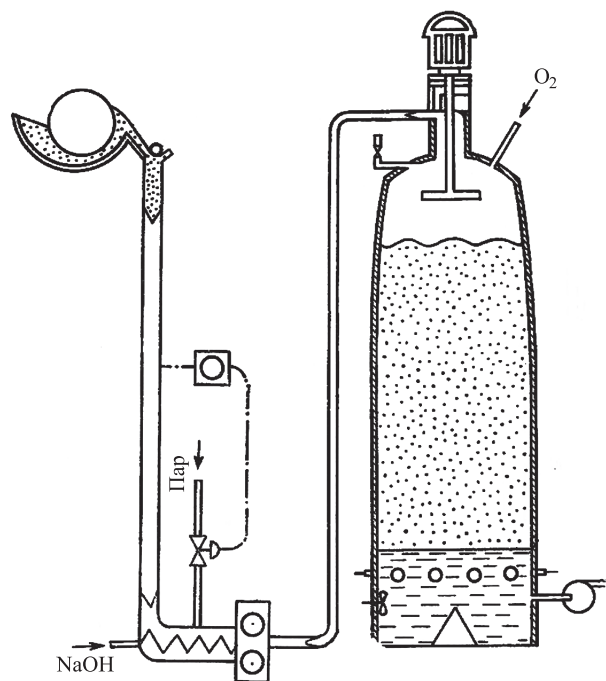


Рис. 33. Установка фирмы «Сунд»  
Fig. 33. The device of the «Sund» company

другие редко используемые окислители, в частности озон, оксиды азота (II, III), оксид хлора (I), хлорат натрия, перуксусная кислота и др. [3].

Хлорная известь — смешанный хлорид-гипохлорит кальция, применявшаяся для отбеливания до середины XX в., в настоящее время для этих целей практически не используется.



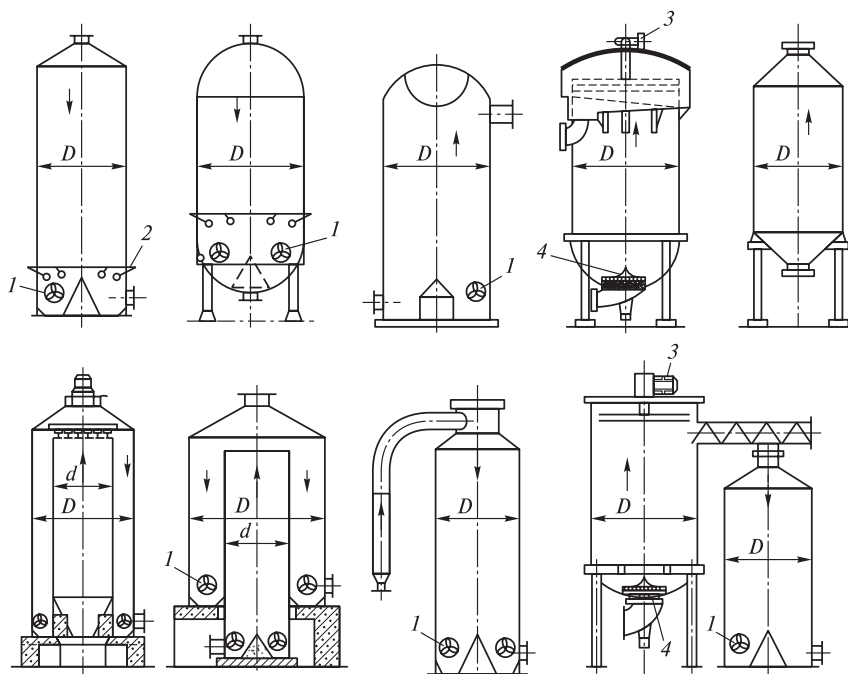


Рис. 34. Типы отбельных башен: 1 — перемешивающее устройство; 2 — разбавительный спрыск; 3 — гребки; 4 — радиальный смеситель

Fig. 34. Types of bleach towers: 1 — mixing device; 2 — dilution spray; 3 — strokes; 4 — radial mixer

**Молекулярный кислород** в качестве отбеливающего агента в кислородно-щелочном способе отбели (облагораживания) был впервые предложен В.М. Никитиным и Г.Л. Акимом в 1956 г., однако запатентован он был несколько лет спустя А. Робертом и передан для реализации и развития технологии шведским фирмам. Первая промышленная установка, работавшая по этому способу, была введена в эксплуатацию в 1970 г. на южноафриканском заводе «Экстра», а позже появились установки фирмы «Сунд» (рис. 33) [3]. Аналогичная установка отечественного производства была смонтирована на Амурском ЦБК [3].

Использование диоксида хлора в качестве частичного заменителя хлора на первой стадии отбели получило развитие после завершения работ, проведенных в Университете Торонто в 1960 г. [8].

Получение диоксида хлора осуществлялось непосредственно перед использованием из товарного хлората натрия  $\text{NaClO}_3$  по способу Метисона его восстановлением диоксидом серы или по способу Дея и Кестинга восстановлением соляной кислотой в герметичных реакторах из титана. Последний способ реализован в России на установке фирмы «Крепс» на Усть-Илимском ЛПК [11].

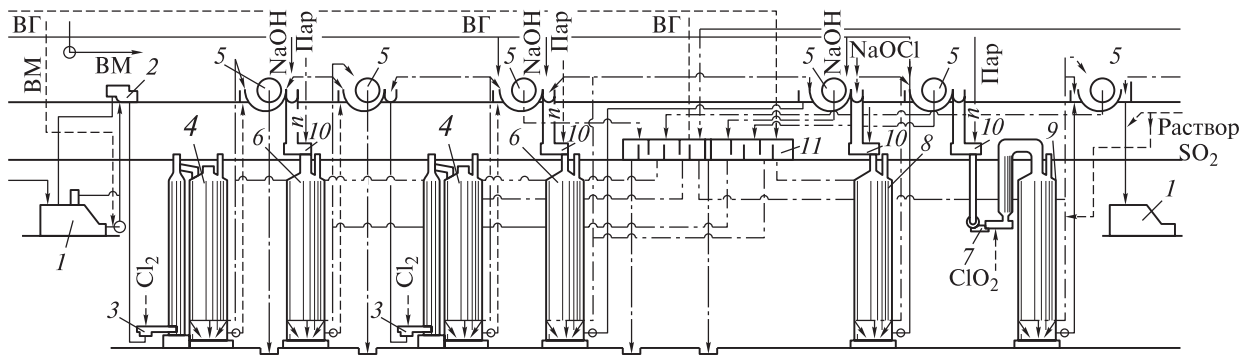
Другие агенты отбеливающих составов: жидкий хлор для непосредственного использования и приготовления гипохлорита натрия; гидроксид натрия; жидкий кислород; пероксид водорода

(«пергидроль») — предприятия ЦБК получают от соответствующих производителей.

Аппаратурное оформление отбели на современных предприятиях чрезвычайно разнообразно. В настоящее время в схемах многоступенчатой комбинированной отбели используется исключительно непрерывно действующие вертикальные отбельные башни различных типов. По направлению движения массы различают башни с движением массы сверху вниз и снизу вверх, по концентрации массы — работающие при низкой (3...5%), средней (10...12%) и высокой (14...20%) концентрациях, по материалу изготовления башни — из железобетона с облицовкой керамическими плитками, из кислотостойкой стали и из титана. Конструкции отбельных башен очень многообразны в зависимости от процессов, протекающих в них, используемых реагентов и технологических параметров (рис. 34) [11].

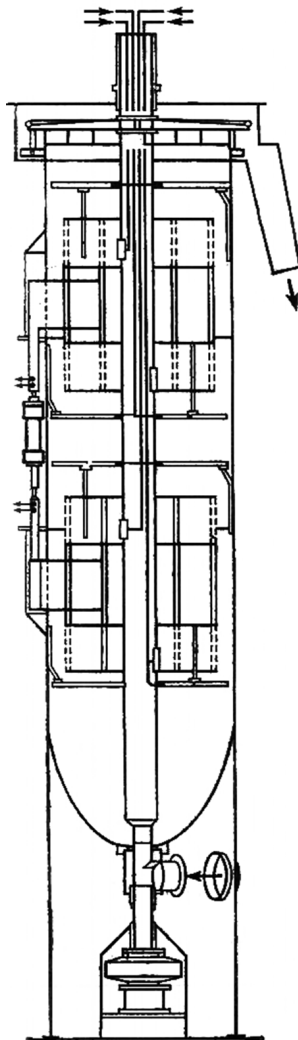
Непрерывные процессы отбели подразумевают объединение реакторов в 6–9-ступенчатую схему с общим объемом до 1500...2000 м<sup>3</sup> иногда с включением и ступени «облагораживания» (рис. 35) [12].

Для интенсификации многоступенчатой отбели в 1970–1980-е гг. предлагались различные методы обработки целлюлоз. Так, в 1980 г. канадские специалисты В. Рапсон и С. Андерсон предложили использовать принцип «динамической отбели», состоящий в вытеснении одного реагента другим в одной и той же башне



**Рис. 35.** Шестиступенчатая отбельная установка сульфитной целлюлозы с облагораживанием: 1 — массные бассейны; 2 — регулятор количества массы; 3 — смесители массы с хлором; 4 — башни хлорирования; 5 — вакуум фильтры; 6 — башни щелочения; 7 — смеситель массы с диоксидом хлора; 8 — башня гипохлоритной отбели; 9 — башня отбели диоксидом хлора; 10 — паровые смесители; 11 — бак оборотных вод; ВМ — свежая вода; ВГ — горячая вода

**Fig. 35.** Six-stage bleaching plant of sulfite cellulose with refinement: 1 — mass pools; 2 — mass quantity regulator; 3 — mass mixers with chlorine; 4 — chlorination towers; 5 — vacuum filters; 6 — alkali towers; 7 — mass mixer with chlorine dioxide; 8 — hypochlorite bleaching tower; 9 — chlorine dioxide bleaching tower; 10 — steam mixers; 11 — recycled water tank; ВМ—fresh water; ВГ—hot water



**Рис. 36.** Установка пятиступенчатой отбели методом вытеснения

**Fig. 36.** Installation of a five-stage bleaching by the displacement method

без промежуточных промывок массы. Фирма «Камюр» оформила этот проект аппаратурно и смонтировала установку производительностью 600 т в сутки на норвежском заводе «Тафтен» в 1980 году. Аналогичная установка производительностью 950 т в сутки была пущена на канадском заводе «Домбар» в 1987 г. (рис. 36) [12].

На одном из отечественных предприятий сооружена установка для отбели сульфатной целлюлозы из древесины лиственных пород, работающая, по этому же методу вытеснения, производительностью 380 т в сутки [13].

На другом принципе основана работа установки отбели в газовой фазе, подразумевающая использование только газообразных реагентов для отбели и щелочения: хлора, диоксида хлора и аммиака.

В 1975 г. такая установка производительностью 500 т в сутки была запущена на заводе «Вест-Кост» в США, а в 1976 г. аналогичная установка была смонтирована в Украинском научно-исследовательском институте целлюлозно-бумажной промышленности (УкрНИИБ) В.П. Заплатиным производительностью 160 т в сутки. На экспериментальной установке УкрНИИБ были отработаны режимы работы, а НИИЦмаш выполнил ее масштабное проектирование (рис. 37) [12].

В 2010–2020 гг. получила распространение отбели на первой ступени с помощью ферментов для удаления большей части (до 67 %) остаточного лигнина. Впервые промышленное использование ферментов при отбели было проведено в 1989 г. на предприятии «Энтони-Гудцайт». В конце XX и начале XXI вв. ферментативную обработку при отбели целлюлозы применяли шесть предприятий в Финляндии, три завода в Швеции и три в Канаде [2].

#### 4. Облагораживание целлюлозы для химической переработки

**Целью облагораживания целлюлозы** является увеличение содержания в отбеленных технических целлюлозах  $\alpha$ -фракции за счет удаления щелочерастворимых  $\beta$ - и  $\gamma$ -фракций, а также освобождение от остаточных гемицеллюлоз, содержащихся в целлюлозном волокне путем щелочной обработки. Это приближает состав облагороженной древесной целлюлозы к составу хлопкового линтера, традиционно используемого для химической переработки [8].

Исходным сырьем для облагораживания и получения «растворимых целлюлоз» для химической переработки являются сульфитная, сульфитно-щелочная, предгидролизная сульфатная и в некоторых случаях азотно-кислотная целлюлозы [2]. Первая из них должна быть подвергнута щелочному облагораживанию, вторая и третья — частично облагораживаются в зависимости от дальнейшего использования, четвертая — используется для нитрования без облагораживания [12].

Вопрос об облагораживании технических целлюлоз возник в России еще в 90-е годы XIX в. в связи с получением бездымного пороха. Первые промышленные опыты в этом направлении были проведены Ю.К. Орловским по получению облагороженной сульфитной целлюлозы на Усть-Ижорском, а пороха из нее — на Охтинском заводах. Опыты были завершены успешно и полученный порох испытан в полевых условиях. Мощный толчок это производство получило в годы Первой мировой войны, а впоследствии облагороженную целлюлозу стали использовать для получения вискозы и других эфиров целлюлозы [14].

В Советском Союзе научные работы по изучению свойств и методов получения различных облагороженных целлюлоз были начаты в 1928 г. в Ленинграде в рамках комиссии АН СССР под руководством А.Е. Порай-Кошица. В 1931 г. вышел в свет сборник «Облагораживание целлюлозы», в котором были опубликованы результаты, полученные Н.И. Никитиным в Лесотехнической академии (ЛТА) им. С.М. Кирова (ныне Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова) и С.А. Фотиевым в Ленинградском технологическом институте (ЛТИ) (ныне Санкт-Петербургский государственный технологический институт). В дальнейшем эти опыты были продолжены в Всесоюзном научно-исследовательском институте бумаги (ВНИИБ) (ныне Центральный научно-исследовательский институт бумаги) П.С. Лариным, Н.А. Розенбергом и другими учеными [12].

Беленую сульфитную целлюлозу облагораживали двумя способами: раствором щелочи низкой

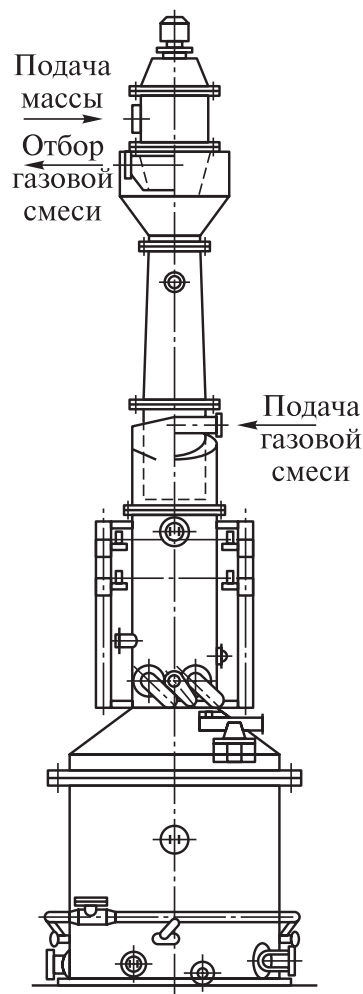


Рис. 37. Установка отбелки в газовой фазе  
Fig. 37. Installation of bleaching in the gas phase

концентрации (0,5...1 %) при высокой температуре (более 100 °С) — «горячее облагораживание» и раствором щелочи высокой концентрации (9...12 %) при низкой температуре (около 20 °С) в течение 30...60 мин — «холодное облагораживание» [2].

Предельная степень облагораживания при горячем способе соответствует содержанию  $\alpha$ -целлюлозы 96...96,5 %, что достаточно для вискозного производства [15].

Для достижения содержания  $\alpha$ -целлюлозы 98 % и более необходимо применять холодное облагораживание в башнях с концентратом массы (рис. 38) [7].

Из сульфатных целлюлоз для химической переработки используется только беленая целлюлоза, полученная с предварительным кислотным или водным предгидролизом. Исследования в этом направлении были начаты Д. Джеймом и У. Морбертом, изучавшими предгидролиз соломы, разбавленной соляной кислотой, проведенные ими в 1938 г. Последующая варка по методу

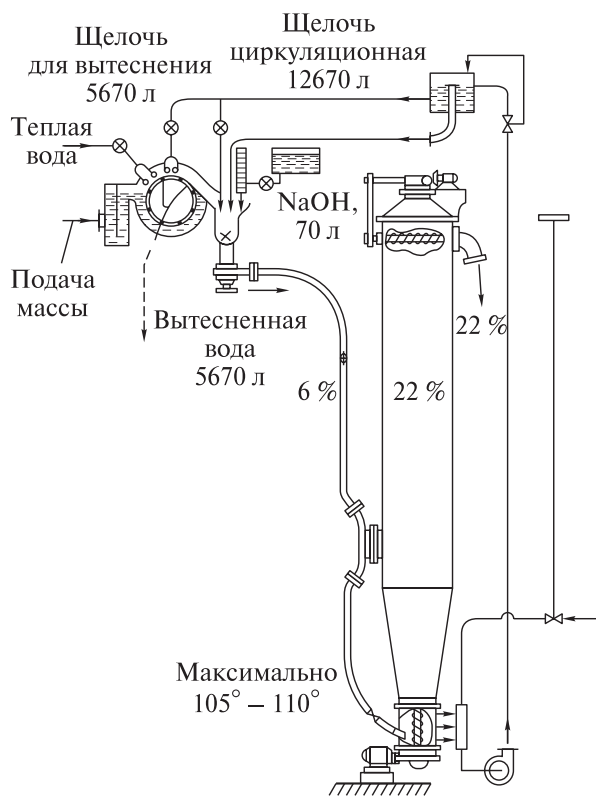


Рис. 38. Башня облагораживания с концентратом массы  
Fig. 38. The refinement tower with a mass concentrator

Помилио путем хлорирования и обработки щелочью позволили получить полуфабрикат с содержанием 94...95 %  $\alpha$ -целлюлозы и 3,3 % лигнина.

Д. Джейм и М. Шорнинг проводили гидролиз древесины бука 10...30%-й серной кислотой при температуре 90 °С в течение 15...30 мин с растворением до 25 % исходной древесины, а оставшаяся часть подвергалась сульфатной варке с получением полуфабриката с содержанием 88...92 %  $\alpha$ -целлюлозы, 3 % пентозанов и 0,2 % лигнина.

Д. Калавер (Франция) в 1938 г. предложил предгидролиз дунайского камыша, содержащего более 2,7 % диоксида кремния, 1,5...2,5 % серной кислоты при температуре 125...140 °С для получения высокосортной сульфатной целлюлозы. По этому методу на заводе искусственной шерсти в г. Виттенберге с предгидролизом соломы 0,5%-й серной кислотой при температуре 130 °С в течение 2 ч была получена сульфатная целлюлоза для химической переработки и 15...20 % низкомолекулярных сахаров. Древесина сосны, осины и березы давали полуфабрикат с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 95...97 % и образованием 18, 28, и 31 % низкомолекулярных сахаров соответственно [16].

Отбелку такой целлюлозы стали проводить только после появления в конце 1950-х годов на целлюлозных заводах надежных, выполненных

из титана, установок для производства и применения диоксида хлора [16].

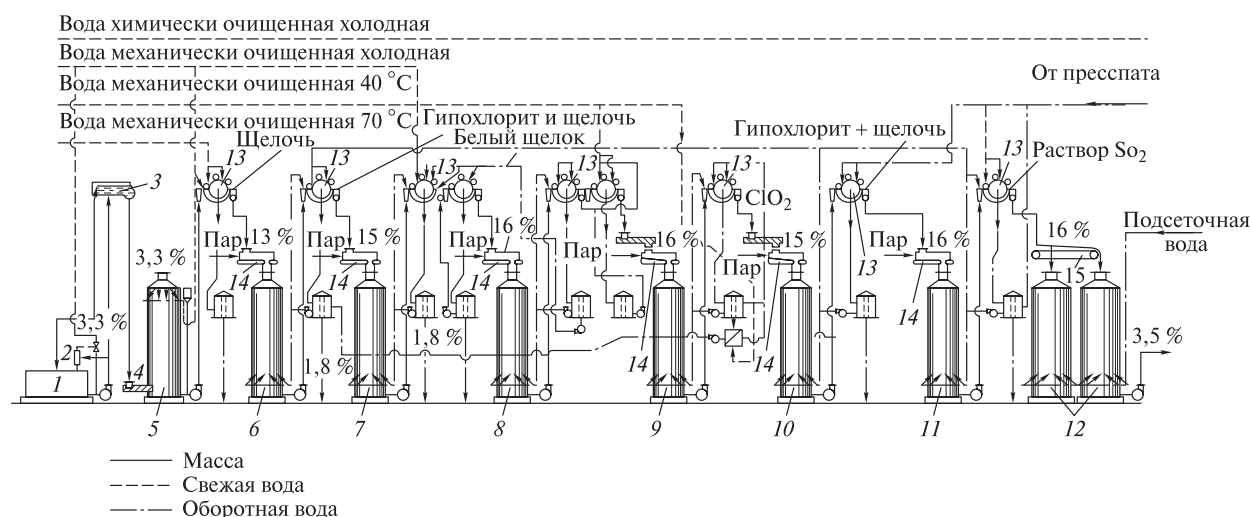
Поскольку для сульфатной варки целлюлозы используется варочный щелок, содержащий 4...5 % гидроксида натрия при температуре 165...170 °С, то естественно, что после отбелки в ней уже содержится 91...95 %  $\alpha$ -целлюлозы, и применение горячего щелочного облагораживания малоэффективно. Поэтому начиная с 1980-х годов, сульфатную целлюлозу для бумажного производства облагораживали горячим кислородно-щелочным способом, а сульфатную целлюлозу с предгидролизом, для химической переработки, облагораживали холодным щелочным методом. Технологически холодное облагораживание включают в систему комбинированной отбелки между ступенями гипохлоритной отбелки (рис. 39) [17].

Во всех случаях получения «растворимых целлюлоз» после облагораживания применяют глубокую окисловку диоксидом серы и соляной кислотой для снижения зольности [18].

Все перечисленные методы облагораживания относятся к техническим целлюлозам, полученным из древесины хвойных пород, и используемым для химической переработки. Получение целлюлозы из лиственных пород, предназначенных для химической переработки, в настоящее время в России не производится. Однако такие технологии активно развиваются в Японии, ФРГ и Канаде. Там вискозную целлюлозу получают из древесины каштана, бука, березы и других лиственных пород сульфатным методом с паровым предгидролизом и последующей отбелкой и облагораживанием до содержания  $\alpha$ -целлюлозы 93...95 % [18].

В ЛТА им. С.М. Кирова в 1970–1980-е гг. под руководством Н.П. Старостенко были проведены работы по отбелке и облагораживанию сульфитной целлюлозы из березы и осины, используемой для химической переработки. На Красногорском ЦБЗ и Котласском ЦБК были получены опытные партии белой целлюлозы с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 92...93 %. После горячего облагораживания содержание  $\alpha$ -целлюлозы возросло до 95,5 %, а применение холодно-горячего облагораживания позволило получить целлюлозу с содержанием  $\alpha$ -фракций 97,5...98 % с выходом 30 % относительно исходной древесины [19].

Актуальным вопросом настоящего времени является исключение из комплексных технологических схем, комбинированных отбелки и облагораживания, стадии процесса, связанные с использованием хлора и его соединений и переходом на бесхлорную технологию. Основной экологический вред, связанный с использованием молекулярного хлора, заключается в образовании



**Рис. 39.** Восьмиступенчатая установка отбели и облагораживания предгидролизной сульфатной целлюлозы: 1 — бассейн небеленой целлюлозы; 2 — регулятор концентрации; 3 — регулятор расхода; 4 — смеситель массы с хлором; 5 — башня для хлорирования; 6 — башня для щелочной обработки; 7, 11 — башни для гипохлоритной отбели; 8 — башня для холодного облагораживания; 9 — башня для горячего облагораживания; 10 — башня для отбели диоксидом хлора; 12 — башни для кислотки; 13 — вакуум-фильтры; 14 — смесители; 15 — ленточный транспортер

**Fig. 39.** An eight-stage bleaching and refining unit for prehydrolysis sulfate cellulose: 1 — a pool of unbleached cellulose; 2 — a concentration regulator; 3 — a flow regulator; 4 — a mass mixer with chlorine; 5 — a tower for chlorination; 6 — a tower for alkaline treatment; 7, 11 — towers for hypochlorite bleaching; 8 — a tower for cold refining; 9 — a tower for hot refining; 10 — a tower for bleaching with chlorine dioxide; 12 — towers for acidification; 13 — vacuum filters; 14 — mixers; 15 — a belt conveyor

Т а б л и ц а 1

**Производство целлюлозы и полуцеллюлозы ведущими странами мира, тыс. т. в год**

**Production of cellulose and semi-cellulose by the leading countries of the world, thousand tons per year**

Страна	Год производства целлюлозы и полуцеллюлозы							
	1913	1928	1950	1960	1970	1980	1989	1995
США	1400	2350	10613	18887	33599	41714	50775	59680
Канада	166	1680	3007	4899	9383	12460	13195	23050
Япония	25	277	367	2578	7496	8018	8809	11120
СССР	285	121	1100	2282	5110	7500	7950	5070
Китай	—	—	—	—	—	—	6360	13840
Швеция	860	1126	2439	3849	6602	6739	7337	10190
Финляндия	149	281	1193	2512	4511	5885	5916	10090
Франция	277	—	207	710	1293	1410	1727	2490
Норвегия	304	389	481	743	938	576	893	2820
Германия	839	1149	741	1104	1270	1332	1377	1950

сильнейших токсинов — хлордиоксинов и хлорфуранов в составе адсорбированного волокном органического хлора, составляющего до 5 кг на 1000 кг воздушно-сухой целлюлозы. Использование гипохлорита натрия дает меньшее количество подобных соединений, а после применения диоксида хлора образуется малотоксичные хлориды и хлорфенолы. Поэтому в технологиях в первую очередь пытаются избавиться от стадии хлорирования, заменяя хлор кислородом, озоном, пероксидом водорода. Так, в XXI в. в США более 67 % беленой целлюлозы производится по бесхлорной технологии, в Канаде на нее перешли 89 % предприятий

ЦБП, а скандинавские страны еще в 1994 г. прекратили производство беленой целлюлозы с использованием молекулярного хлора [10].

Подобные мероприятия проводятся и на современных предприятиях Российской Федерации, что позволяет снизить выброс вредных соединений до 0,1...0,2 кг на 1000 кг воздушно-сухой целлюлозы [20].

**Заключение**

В настоящее время лидерами производства целлюлозы в мире являются США, Канада и Китай. Динамика развития целлюлозной промышленности представлена в табл. 1 [20–22].

Т а б л и ц а 2

**Производство целлюлозы и полуцеллюлозы в России, СССР и РФ, тыс. т. в год**  
**Production of cellulose and semi-cellulose in Russia, the USSR and the Russian Federation, thousand tons per year**

Вид целлюлозного полуфабриката	Год производства целлюлозы и полуцеллюлозы										
	1900	1913	1928	1940	1950	1960	1970	1974	1989	1995	2000
Целлюлоза, всего	30	285	185	529	1100	2282	5110	6399	7950	5070	4960
Сульфатная	26,4	120	–	150	286,1	535,6	2047	2692	4585	–	–
Сульфитная	3,6	165	–	379,5	770,9	1624	2443	2718	2088	–	–
Полуцеллюлоза	19	64	151	–	–	–	320,3	538	595	–	–

Производство основных целлюлозных полуфабрикатов в РФ в XX в. представлено в табл. 2 [2, 23–30].

Увеличение более чем в 5 раз производства технических целлюлоз в мире во второй половине XX в. требует коренного пересмотра использования сырьевой базы в сторону максимального привлечения вторичного сырья в виде макулатуры, сельскохозяйственных отходов, переработки однолетних растений и использования генно-инженерных методов в создании высокопродуктивных быстрорастущих сортов древесных растений с внедрением их плантационного выращивания.

## 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.

3. Современные темпы потребления технических целлюлоз и древесных волокнистых полуфабрикатов требуют пересмотра сырьевой политики в сторону максимального использования вторичного сырья и применения методов генной инженерии для увеличения объема естественных источников древесного сырья.

## 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] Мюллер Ф. Производство бумаги и его оборудование. В 3-х т. М.–Л.: Государственное научно-техническое издательство, 1931. Т. 1, ч. 1. 228 с.

[4] 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.

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

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

[7] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 2-х т. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1956. Т. 1. 748 с.

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

[9] Фотиев С.А. Технология бумаги: в 4-х т. М.; Л.: Государственное лесное техническое издательство, 1933. Т. 1. 260 с.

[10] Фотиев С.А. Технология бумаги. В 4-х т. Л.: Гослестехиздат, 1938. Т. 3. 560 с.

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

[12] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Экология, 1994. Т. 3. 590 с.

[13] Ласкаев П.Х. Производство древесной массы. М.: Лесная пром-сть, 1967. 581 с.

[14] Кононов Г.Н. Древесная масса // Большая Российская энциклопедия. В 35-ти т. М.: БРЭ, 2007. Т. 9. С. 329.

[15] Богоявленский И.И. Технология бумаги. В 2-х т. М.: Гослесбумиздат, 1946. Ч. 1. 258 с.

[16] Фотиев С.А. Краткий курс технологии бумаги. М.: Гослесбумиздат, 1944. 238 с.

[17] Иванов С.М. Технология бумаги. М.–Л.: Гослесбумиздат, 1960. 719 с.

[18] Фляте Д.М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.

[19] Бумажная промышленность СССР 1917–1957 гг. / под ред. К.А. Вейнова. М.–Л.: Гослестехиздат, 1958. 148 с.

[20] Фотиев С.А. Технология бумаги. В 4-х т. Л.: Гослестехиздат, 1935. Т. 2. 339 с.

[21] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Николенко Н.А. Микелиз древесины как метод ее делигнификации // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2018. Т. 22. № 6. С. 110–115.


[22] Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная пром-сть, 1981. 295 с.

[23] Пен Р.З. Кинетика делигнификации древесины. Красноярск: СибГТУ, 1998. 200 с.

[24] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия, биохимия компонентов клеток тканей и органов древесных растений. В 2-х т. М.: МГУЛ, 2015. Т. 2. С. 481–1112.

- [25] Мюллер Ф. Производство бумаги и его оборудование. В 3-х т. М.; Л.: Государственное научно-техническое изд-во, 1931. Т. 1, ч. 2. 258 с.
- [26] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Лесная пром-сть, 1976. Т. 1. 624 с.
- [27] Антропова Е.Б. История целлюлозно-бумажной промышленности России. М.: БумПром, 2008. 231 с.
- [28] Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Лесная пром-сть, 1990. Т. 2. 597 с.
- [29] Галаева Н.А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М.: Лесная пром-сть, 1970. 318 с.
- [30] Производство полуфабрикатов и бумаги. В 3-х т. / под ред. И.И. Ковалевского. М.: НТСбумпром, 1929. Т. 1, ч. 1–4. 325 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

**Жукова Варвара Андреевна** — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zhukova\_v.a@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 AS A WAY TO PRODUCE CELLULOSE. PART II

G.N. Kononov , A.N. Verevkin, Ju.V. Serdyukova, V.A. Zhukova

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 wood delignification methods development in order to obtain cellulose. Their use in paper production since its inception is briefly described. The technologies of sodium, sulfate and sulfite delignification of wood are described in detail. The development of bleaching and ennobling methods 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 in the cycle “Wood as a chemical raw material. History and modernity”; the first, second and third parts are published in the journal «Forestry 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., Zhukova V.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. IV. Delignifikatsiya drevesiny kak put' polucheniya tsellyulozy. Chast' II* [Wood as chemical raw material. History and modernity. IV. Wood delignification as a way to produce cellulose. Part II]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 2, pp. 69–84. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-2-69-84

## References

- [1] Tollens-El'sner B. *Kratkiy spravochnik po khimii uglevodov: spravochnoe izdanie* [Carbohydrate Chemistry Brief: Reference]. Ed. P.P. Shorygin. Leningrad; Moscow: GONTI, Main Edition of Chemical Literature, 1938, 685 p.
- [2] Pen R.Z. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp Technology], in 2 v. Krasnoyarsk: SIBGTU, 2006, v. 1, 343 p; v. 2, 349 p.
- [3] Myuller F. *Proizvodstvo bumagi i ego oborudovanie* [Paper production and its equipment], in 3 v. Moscow; Leningrad: State Scientific and Technical Publishing House, 1931, v. 1, p. 1, 228 p.
- [4] Kononov G.N. *Dendrokimiya. Khimiya, nanokhimiya i biogeokhimiya 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. Moscow: MGUL, 2015, v. 1. 480 p.
- [5] Gess K. *Khimiya tsellyulozy i ee sputnikov* [Pulp chemistry and its satellites]. Ed. P. Shorygina. Leningrad: Goskhimtekhnizdat, 1934, 620 p.
- [6] Nikitin V.M. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow; Leningrad: Goslesbumizdat, 1951, 496 p.
- [7] Nepenin N.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 2 v. Moscow; Leningrad: Goslesbumizdat, 1956, v. 1, 748 p.

- [8] Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 2 v. Moscow: Goslesbumizdat, 1963, v. 2, 936 p.
- [9] Fotiev S.A. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology], in 4 v. Moscow; Leningrad: State Forest Technical Publishing House, 1933, v. 1, 260 p.
- [10] Fotiev S.A. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology], in 4 v. Leningrad: Goslestekhzdat, 1938, v. 3, 560 p.
- [11] Nepenin N.N. *Proizvodstvo tsellyulozy* [Pulp production]. Moscow: Goslestekhzdat, 1940, 992 p.
- [12] Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 3 v. Moscow: Ecology, 1994, v. 3, 590 p.
- [13] Laskaev P.Kh. *Proizvodstvo drevesnoy massy* [Production of wood pulp]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1967, 581 p.
- [14] Kononov G.N. *Drevesnaya massa* [Wood Mass]. Big Russian Encyclopedia, in 35 v. Moscow: BRE, 2007, v. 9, pp. 329.
- [15] Bogoyavlenskiy I.I. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology], in 2 v. Moscow: Goslesbumizdat, 1946, p. 1, 258 p.
- [16] Fotiev S.A. *Kratkiy kurs tekhnologii bumagi* [Short course of paper technology]. Moscow: Goslesbumizdat, 1944, 238 p.
- [17] Ivanov S.M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow; Leningrad: Goslesbumizdat, 1960, 719 p.
- [18] Flate D.M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1988, 440 p.
- [19] *Bumazhnaya promyshlennost' SSSR. 1917-1957 gg.* [Paper industry of the USSR. 1917–1957 years]. Ed. K.A. Veynova. Moscow; Leningrad: Goslembumizdat, 1958, 148 p.
- [20] Fotiev S.A. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology], in 4 v. Leningrad: Goslestekhzdat, 1935, v. 2, 339 p.
- [21] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Ju.V., Nikolenko N.A. *Mikoliz drevesiny kak metod ee delignifikatsii* [Mikoliz of wood as a method of its delignification]. Forestry Bulletin, 2018, v. 22, no. 6, pp. 110–115.
- [22] Nikitin V.M. *Teoreticheskie osnovy delignifikatsii* [Theoretical foundations of delignification]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1981, 295 p.
- [23] Pen R.Z. *Kinetika delignifikatsii drevesiny* [Kinetics of wood delignification]. Krasnoyarsk: Sib. state technol. university, 1998, 200 p.
- [24] Kononov G.N. *Dendrokimiya. Khimiya, nanokhimiya, biogeokhimiya 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. Moscow: MGUL, 2015, v. 2, pp. 481–1112.
- [25] Myuller F. *Proizvodstvo bumagi i ego oborudovanie* [Paper production and its equipment], in 3 v. Moscow; Leningrad: State Scientific and Technical Publishing House, 1931. v. 1, p. 2, 258 p.
- [26] Nepenin N.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 3 v. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1976, v. 1, 624 p.
- [27] Antropova E.B. *Istoriya tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti Rossii.* [History of the pulp and paper industry of Russia]. Moscow: BumProm, 2008, 231 p.
- [28] Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp technology], in 3 v. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1990, v. 2, 597 p.
- [29] 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.
- [30] *Proizvodstvo polufabrikatov i bumagi* [Production of semi-finished products and paper], in 3 v. Ed. I.I. Kovalevsky. Moscow: Ntsbumprom, 1929, v. 1, p. 1–4, 325 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 Julia Vladimirovna** — Senior Lecturer of the BMSTU (Mytishchi branch), caf-htdip@mgul.ac.ru

**Zhukova Varvara Andreevna** — Student of the BMSTU (Mytishchi branch), zhukova\_v.a@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