

ДРЕВЕСИНА КАК ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ. ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ.

VI. НЕЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ КАК ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ И СЫРЬЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Г.Н. Кононов, А.Н. Иванкин✉, Ю.В. Сердюкова, В.А. Петухов

ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), Россия, 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

aivankin@inbox.ru

Приведены материалы по истории изучения и использования нецеллюлозных продуктов делигнификации древесины щелочными и сульфитными методами с использованием веществ, содержащихся в отработанных щелоках и газовых сдувках и образующихся в процессах делигнификации древесины. Подробно описаны процессы регенерации щелоков натронного и сульфатного методов делигнификации и их аппаратное оформление, сформированное на исторических этапах развития. Рассмотрены методы применения побочных продуктов щелочной делигнификации, не используемых в качестве энергоносителей в процессах регенерации щелоков, а также всего комплекса соединений, образующихся при сульфитной делигнификации с использованием химических и биохимических способов переработки на историческом фоне развития химической технологии древесины. Настоящая статья является шестой в цикле «Древесина как химическое сырье. История и современность» (части I–V опубликованы в журнале «Лесной вестник» / Forestry Bulletin, 2020. Т. 24, № 1 и № 5; 2021. Т. 25, № 1, № 3, № 5).

Ключевые слова: щелока, регенерация, щелочной лигнин, лигносульфонаты

Ссылка для цитирования: Кононов Г.Н., Иванкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Петухов В.А. Древесина как химическое сырье. История и современность. VI. Нецеллюлозные продукты делигнификации древесины как источник энергии и сырья для химической переработки // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2024. Т. 28. № 6. С. 76–103. DOI: 10.18698/2542-1468-2024-6-76-103

«В химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье»
Д.И. Менделеев

Древесина является важнейшим возобновляемым сырьевым источником, который используется, прежде всего, для получения необходимой целлюлозы [1, 2]. Для этого осуществляют делигнификацию, позволяющую отделять лигнин [3, 4]. Основными продуктами промышленной делигнификации древесины являются «технические целлюлозы» [5, 6]. Наряду с ними образуются большое разнообразие побочных продуктов, включающих в себя более половины исходной массы древесины и содержащихся в жидких отработанных щелоках (черных — сульфатных, натронных и сульфитных; оранжевом — полисульфидном, красном — бисульфитном и т. д.), а также газовых сдувках, осуществляемых в процессе делигнификации древесины [7–9].

В некоторых случаях продукты, содержащиеся в них, используются в качестве энергоносителей и материалов для регенерации исходных ингредиентов делигнификации, а иногда в качестве сырья для химической и биохимической переработки [10, 11].

Количество образующихся органических веществ, переходящих из древесины в отработанные делигнификационные щелока, составляет от 650 до 1100 кг на 1000 кг воздушно-сухой целлюлозы (880 кг абсолютно сухой), а в газовых выбросах сдувок содержится много ценных легколетучих компонентов [8].

Большое количество побочных продуктов делигнификации необходимо перерабатывать, используя комплексные технологии.

Цель работы

Цель работы — рассмотрение методов энергохимической переработки побочных продуктов делигнификации древесины для регенерации исходных химикатов и получения целевых продуктов в историческом аспекте развития технологий.

Регенерация щелоков щелочной делигнификации древесины

В первоначальный исторический период получения волокнистых полуфабрикатов путем щелочной варки соломы, а впоследствии и древесины,

отработанные щелока считались отходами и не утилизировались. Только начиная с 1853 г. после получения Ваттом и Бургесом патента на способ натронной варки древесины с последующей регенерацией щелочи, отработанные щелока в течение почти 100 лет, использовались для регенерации исходных ингредиентов делигнификации путем предварительного выпаривания и сжигания в аппаратах различной конструкции. Для сгущения разбавленных щелоков с концентрацией 10 %, поступающих из варочных котлов, использовали установленные последовательно большие открытые выпарные сковороды, в которых проводилось кальцинирование и плавление сухого остатка в пламенных печах, снабженных колосниковыми топками [4].

В дальнейшем на смену этим установкам пришли дисковые испарители Эндерлейна, Пориона, Карлсона-Уэрна и др., в которых использовалось тепло дымовых газов, позволяющих упаривать щелока до 30...35%-й концентрации с производительностью до 200 т щелоков в сутки [12].

Впоследствии эти установки были заменены выпарными аппаратами, работающими под вакуумом и соединенными в многокорпусные выпарные станции. По своей конструкции выпарные аппараты разделились на аппараты с вертикальным и горизонтальным расположением трубок, а по способу работы — на аппараты по выпариванию щелока в толстом (погружного типа) и тонком (пленочного типа) слоях. К наиболее старым аппаратам погружного типа, работающим с большим количеством щелока, относится аппарат Роберта — Адерса с вертикальными трубками (рис. 1) и аппарат Заремба с горизонтальными трубками (рис. 2).

На смену указанным выше аппаратам пришли более производительные устройства пленочного типа, работающие с небольшим количеством щелока. Это аппарат Кестнера (рис. 3) и ряд его модификаций, выпускаемых до второй мировой войны наряду с аппаратами Роберта — Адерса, применяемого отечественной промышленностью.

Производительность последних при упаривании 10%-го щелока до концентрации 45 % достигала более 1350 м³/сут. [12].

Для упаривания щелока до высоких концентраций — 60...65 % и выше в качестве последнего корпуса в многокорпусных выпарных установках или в одиночном концентраторе устанавливали аппараты с принудительной циркуляцией щелока, которые обогревались паром высокого давления с центробежным насосом соответствующей производительности. Примером такого аппарата был аппарат Свенсона (рис. 4) [13].

В настоящее время для получения упаренного щелока с концентрацией 45...80 % применяются

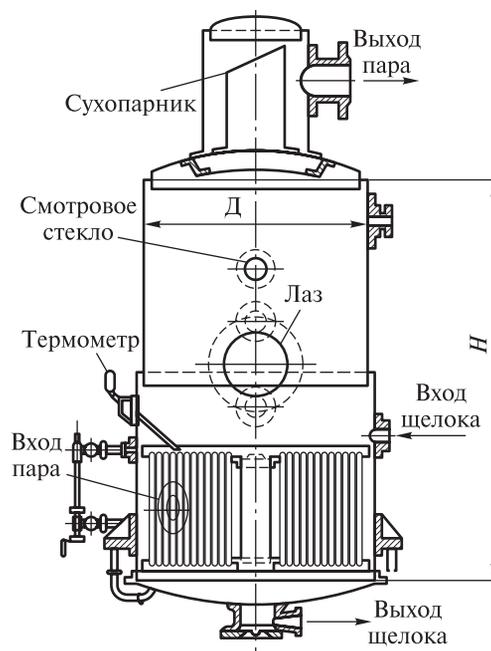


Рис. 1. Выпарной аппарат Роберта — Адерса
Fig. 1. Robert — Aders evaporator

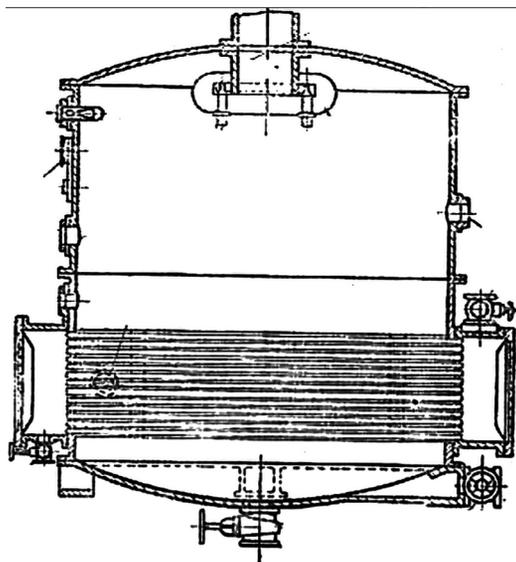


Рис. 2. Выпарной аппарат Заремба
Fig. 2. Zarembo evaporator

суперконцентраторы с падающей пленкой, в которых движение щелока и образовавшегося из него пара осуществляется по принципу противотока (рис. 5) [14].

После выпарки отработанные черные щелока подвергаются сжиганию для регенерации едкого натра в случае натронного метода или сульфида натрия в случае сульфатного, с образованием обзола или огарка. При этом органическая часть щелока частично сгорает, возгоняется и обугливается, а неорганическая — превращается в карбонат натрия. При добавлении сульфата натрия, который при последующем плавлении подзола

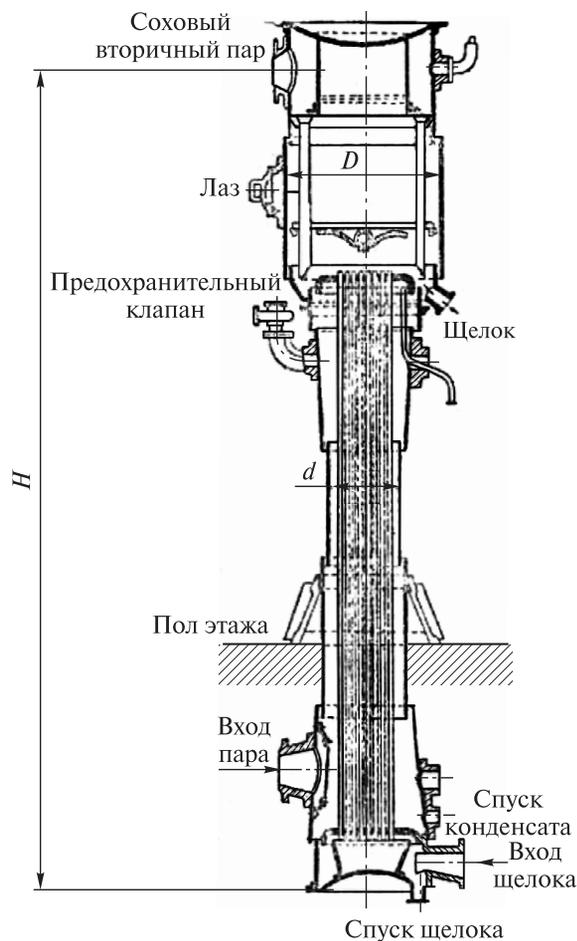


Рис. 3. Выпарной аппарат Кестнера
Fig. 3. Kästner evaporator

восстанавливается углеродом в сульфит натрия, образуется так называемый плав.

Полученный подзол, в случае натронного процесса, или плав, в случае сульфатного — растворяется (выщелачивается), образуя так называемый зеленый щелок, имеющий легкую опалесценцию зеленым. Последний подвергается каустизации добавлением гашеной извести с превращением карбоната натрия в гидроксид и образованием исходного варочного раствора — белого щелока [12].

На ранних стадиях использования натронного способа делигнификации древесины в качестве содорегенерационных агрегатов применялись ванны печи с пристроенными к ним топками, представляющие собой продолговатые объемистые резервуары, облицованные шамотным кирпичом. В них сгущенный щелок превращается в коксообразную массу, содержащую карбонат натрия и уголь, которую собирают, отфильтровывают для удаления угля и подвергают каустизации [4].

В 1888 г. Варрен получил патент на вращающуюся печь с топкой для сжигания натронного черного щелока. Развитием этой конструкции

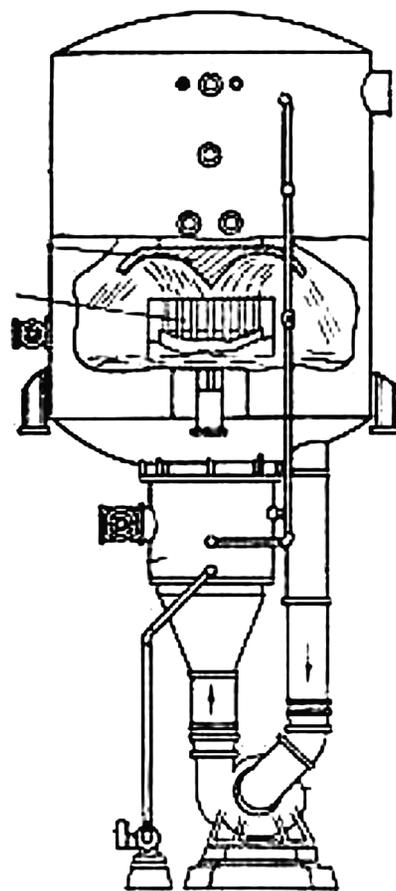


Рис. 4. Короткотрубный выпарной аппарат с принудительной циркуляцией щелока
Fig. 4. Short-tube evaporator with forced circulation of liquor

был патент 1892 г. американца Армстронга, предложившего обогревать отходящими из печи горячими газами паровой котел и расположенный за ним чан со сгущаемым щелоком, непрерывно поступающим в печь.

Данные прототипы вращающихся печей послужили для шведских инженеров Эндерлейна и Куллгрейна отправной точкой для постройки аппаратов для сульфат-целлюлозного производства.

В 1895–1897 гг. в Швеции и Норвегии появился новый тип вращающейся печи, впоследствии названной револьверной, снабженной плавильной печью вместо топки для использования тепла исходящих из нее газов за счет горения подзола, поступающих из револьверной печи и образующихся в ней из черного сульфатного щелока. Горячие газы, исходящие из печи, утилизировались в дисковом испарителе, подогревали сгущенный щелок в запасном бассейне, проходили пыльную камеру и направлялись в дымовую трубу. Плав, образовавшийся в плавильной печи, растворялся с образованием зеленого щелока (рис. 6) [4].

Для этой установки не требовалось дополнительное топливо, поскольку теплотворная способ-

ностью подзола, содержащего до 20 % углерода, была достаточной и для образования плава, и для получения подзола, и для упаривания и подогрева черного щелока [12].

В Германии подобная установка появилась в 1899 г. на Крельвицкой бумажной фабрике [4]. Впоследствии такие установки появились в США и других странах сначала для получения подзола из натронных щелоков, а затем и плава — из сульфатных. Производительность этих установок составляла до 30...35 т/сут. [4, 12].

Следующим этапом развития регенерационных установок стал печной агрегат, разработанный шведским инженером де Вирдые. Принципиальным различием установки было наличие в ней котла-утилизатора. Хотя идея снабжения с котлом описана еще в патенте Армстронга, впервые практически она была реализована на шведском заводе «Дейе». Агрегат де Вирдые состоял из двух дисковых испарителей, двух револьверных печей, двух плавильных печей, работающих на револьверный котел, и двух плавильных печей, работающих на паровой котел мощностью 2 т/ч с давлением 18 атм (рис. 7) [12].

Работающие по такому же принципу агрегаты впоследствии были предложены шведом Гролсенем и усовершенствованы в американском агрегате системы Мэррей — Уэрна.

Начиная с середины 1920-х годов на американских заводах начали применять печи впрыскивающего типа системы Вагнера и Томлинсона [4, 12], также снабженные котлами-утилизаторами. С 1935 г. такими печами начали оснащать отечественные предприятия [13].

В печном пространстве печи Вагнера черный щелок с концентрацией 35 % взбрызгивался через верхнюю форсунку сжатым воздухом под давлением 1,5...2,0 атм, а сульфат влажностью 10 % подавался через боковую форсунку, падая вниз в токе горячих газов, поднимающихся с пола печи за счет сгорания огарка. Щелок, подсушивался и ложился в виде подушки вместе с сульфатом на горящий огарок. По мере выгорания органической части огарок озолялся и начинал плавиться. Плав накапливался и непрерывно выпускался в растворитель (рис. 8.) [12].

Производительность печей Вагнера по пару, в зависимости от конструкции, составляла от 6 до 12 т/ч с давлением пара 14...15 атм [12].

На отечественных целлюлозных заводах кроме печей Вагнера в конце 1930-х годов устанавливались их аналоги конструкции Гипроазотмаша, производительностью 12 т пара в час [4, 12].

В 1934 г. канадский инженер Томлинсон сконструировал печь, в которой сушка и частичное обугливание происходили на стенках топки. Черный щелок в печи Томлинсона concentra-

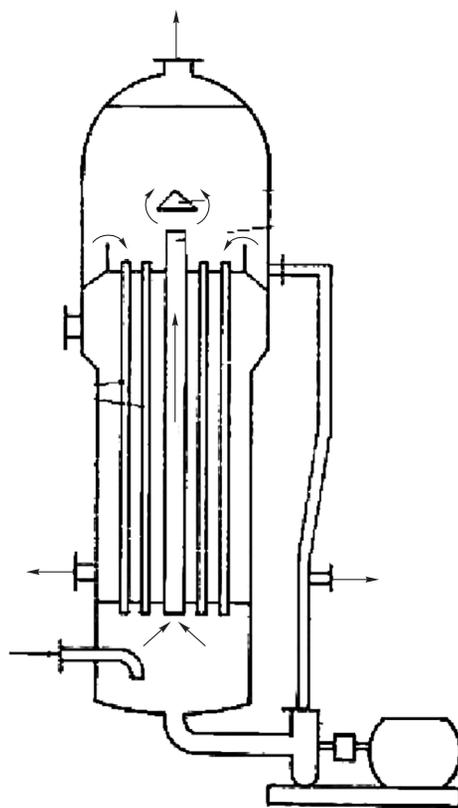


Рис. 5. Суперконцентратор типа «Розенлев» с падающей пленкой

Fig. 5. Rosenlev-type superconcentrator with falling film

цией 60...65 %, предварительно смешанный с сульфатом натрия, центробежным насосом при давлении 3,5...4 атм вспрыскивался в печь через качающуюся форсунку, разбрызгивающую его веером по стенкам печи в виде липкой подушки, которая, подсыхая и обугливаясь, падала на пол печи и сгорала, а образовавшийся плав стекал в растворитель. Котел, установленный над топкой первого агрегата Томлинсона, работал при давлении 11 атм без перегрева пара (рис. 9) [13].

Американская котельная фирма «Бабкоп — Вилькоккс» купила патент Томлинсона и начала выпускать печной агрегат «БВ» производительностью 50...60 т пара в час. Появившиеся позднее аппараты «КИ», фирмы «Комбасти Инженейринг» аналогичной конструкции, уже имели производительность от 60...90 т/ч пара с давлением 30 атм при перегреве пара до 385 °С (рис. 10) [13].

После войны производители начали выпускать подобные конструкции на предприятиях «Тампелла» и «Ле-Монт» производительностью более 100 т/ч при давлении 40 атм и перегреве пара до 450 °С, за счет сжигания 700...900 т/сут сухого остатка щелока в сутки [13].

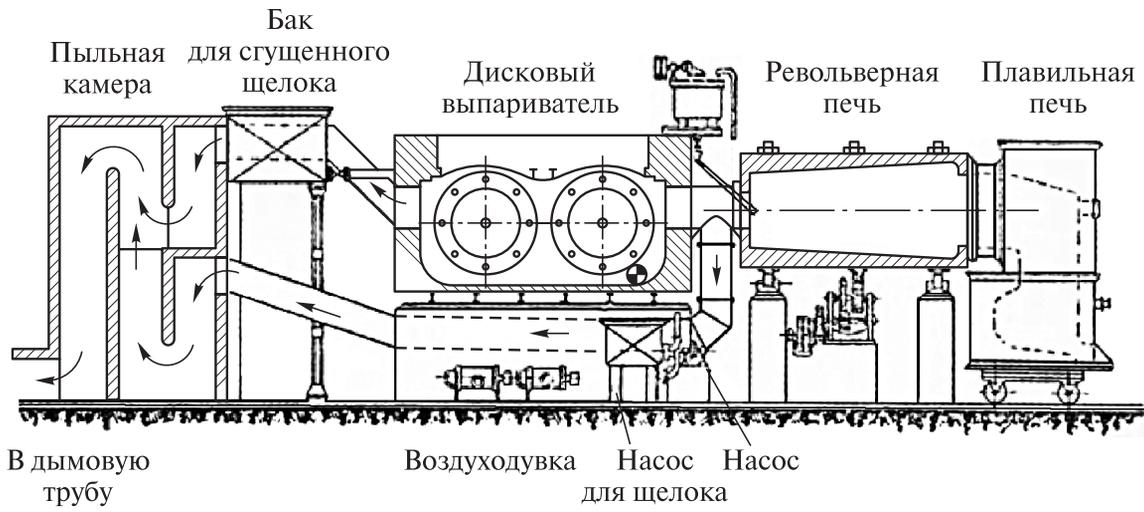


Рис. 6. Установка для регенерации сульфатного щелока с револьверной печью
 Fig. 6. Installation for regeneration of sulphate liquor with a revolving furnace

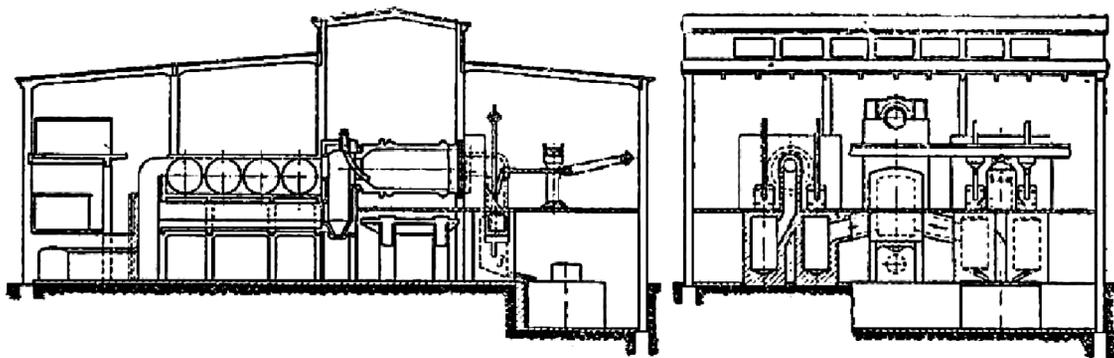


Рис. 7. Печной агрегат де Вердые
 Fig. 7. De Verdier furnace unit

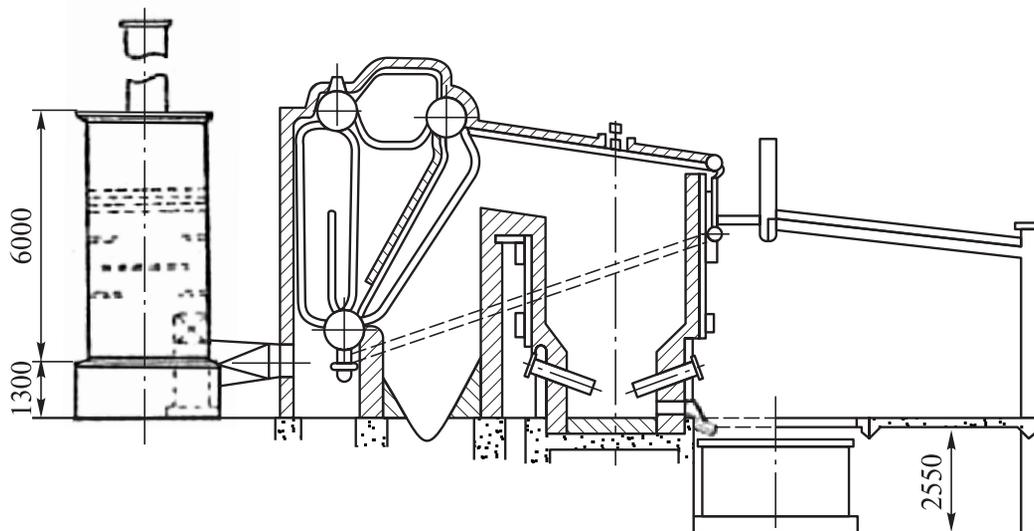


Рис. 8. Печь Вагнера
 Fig. 8. Wagner oven

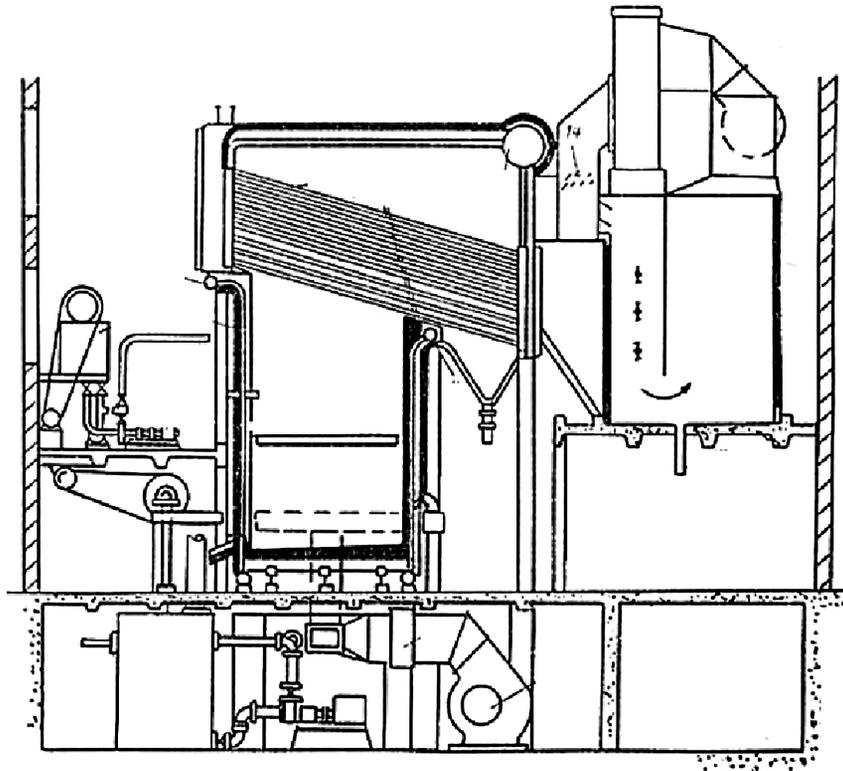


Рис. 9. Печной агрегат Томлинсона
Fig. 9. Tomlinson furnace unit

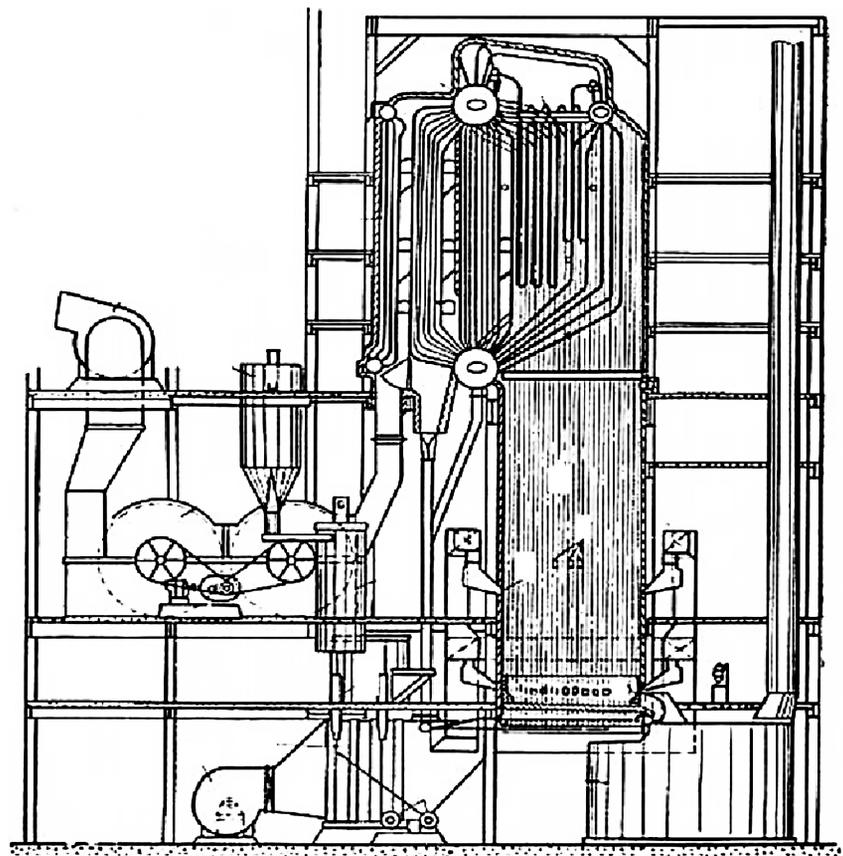


Рис. 10. Печной агрегат системы «КИ»
Fig. 10. Furnace unit with the «KI» system

Послевоенный период развития технологии щелочной делигнификации древесины

Начиная с 1960-х годов в нашей стране приступили к выпуску содорегенерационных аппаратов для сжигания более 600 т/сут. щелока.

В настоящее время содорегенерационные аппараты решают две задачи: энергетическую и технологическую — причем первая считается главной. Их решение имеет важное значение при использовании в котельных теплостанций. Для повышения теплоты сгорания черного щелока в топливо дополнительно вводят нефть или мазут. На отечественных крупнейших сульфат-целлюлозных производствах — Котласском, Сибирском, Архангельском ЦБК, Байкальском ЦБК, Сыктывкарском ЛПК преимущественное распространение получили содорегенерационные аппараты системы «КИ» большой мощности, соответствующие зарубежным аналогам [15–17]. Производительность современных агрегатов достигает 200...250 т/ч пара с давлением от 6 до 11 МПа и перегревом пара до 450...480 °С [13, 18].

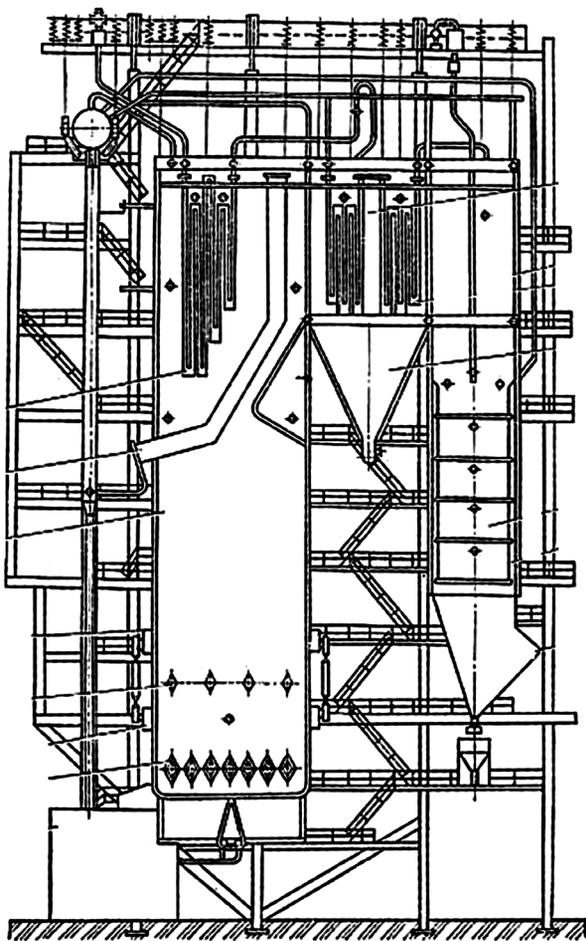


Рис. 11. Типовой содорегенерационный аппарат (СРК)
Fig. 11. Typical soda recovery device (SRD)

Самый крупный импортный содорегенерационный агрегат был установлен фирмой «Парсонс-Уитмор» на Усть-Илимском ЛПК. Номинальная его производительность по сжиганию вещества черного щелока составляет около 1600 т/сут., что соответствует производительности 230 т/ч пара с давлением 4 МПа при перегреве 440 °С.

В 1970–1980 гг. отечественное энергетическое машиностроение освоило выпуск типовых содорегенерационных котлоагрегатов малой и большой серии. К малой относятся агрегаты РСК-350; РСК-525; РСК-700 с производительностью по сжиганию щелока соответственно 350, 525 и 700 т/сут. По паропроизводительности это соответствует 50, 75 и 100 т/ч пара. Котлы большой серии РСК-1050, РСК-1400, РСК-1750 имеют производительность 150, 200, 250 т/ч с давлением 4 МПа и температурой перегрева 440 °С. Первый из таких мощных энерготехнологических котлов, производительностью 1400 т сжигаемого сухого вещества черного щелока, был установлен на Братском ЛПК (рис. 11) [8].

Все перечисленные способы регенерации щелоков подразумевали использование только их неорганическую составную часть; органическая же часть использовалась в технологическом регенерационном процессе только в качестве топлива.

Некоторые исторические способы переработки щелоков при делигнификации

Первой попыткой использования органических продуктов щелочной делигнификации стала технология регенерации щелоков, предложенная Ринманном еще в 1911 г., заключающаяся не в их сжигании, а в сухой перегонке. Эта технология была реализована в Германии на заводе в Регенсбурге и заключалась в упаривании черного щелока до 30...32%-й концентрации, добавлении к нему едкого натра и извести и последующего упаривания до 68 %. Полученная смесь выливалась слоем толщиной 4 см в плоские железные противни размером 0,5 м² в количестве 150 шт. Они устанавливались на вагонетки и помещались в реторту, обогреваемую генераторным газом, полученным из бурого угля. Перегонка поддерживалась подачей перегретого пара с первоначальной температурой 250 °С, которая в процессе повышалась до 600 °С. Неконденсирующиеся газы, состоящие в основном из водорода, образующегося из формиата натрия, добавлялись к генераторному газу, а дистиллят, выходящий из холодильника, разделялся на два слоя: водный и маслянистый. Из водного извлекали метанол и ацетон, из маслянистого — высшие кетонные спирты и углеводороды. Образовавшийся подзол измельчали и подвергали выщелачиванию и каустизации.

В результате применения данной технологии регенерации в пересчете на 1000 кг воздушно-сухой целлюлозы получали 28,3 метанола, 10,5 кг ацетона, 10 кг метилэтилкетона, 11,9 кг легких масел, 42,1 кг тяжелых масел и 19,6 кг водорода. Завод функционировал до 1929 г., был закрыт по причине несовершенства конструкций аппаратуры [12, 19].

В 1945 г. на американском заводе Стеванс-Поинт был реализован способ Гудель частичной и сухой перегонки порошкообразного черного щелока. В результате происходило разложение 17 % органической части, и образовывался жидкий дегтеобразный конденсированный дистиллят, содержащий до 65 % сухой смолы. Образовавшийся огарок с еще достаточно высоким содержанием органических веществ направлялся на регенерацию, а смола разгонялась в вакууме на нейтральные масла и фенолы с выходом последних до 30...35 %. Неконденсированные газы содержали значительное количество CO, CH₄ и H₂ с теплотворной способностью от 3000 до 7000 ккал/кг.

Еще одна из технологий термолиза черных щелоков — метод Говена — Ли, который был разработан в Канаде в 1956–1958 гг. Технология заключалась в термическом разложении органических веществ сгущенного до 48 % черного щелока в распыленном состоянии перегретым паром в реакторе при температуре 750 °С и получила название атомизационного сжигания. Продуктами процесса были зольно-угольный остаток и парогазовая смесь, используемая в выпарных батареях и сжигаемая для обогрева реактора [13, 19].

Переработка продуктов щелочной делигнификацией древесины

Древесное сырье достаточно давно используется в качестве доступного возобновляемого источника целлюлозы, которую выделяют по технологии делигнификации, позволяющей отделять присутствующий в древесине лигнин [20–22].

Кроме опосредованного использования органических веществ, образующихся при щелочной делигнификации в процессе регенерации щелоков, разрабатывались методы непосредственного использования многочисленных соединений органической природы, образующихся из древесины и содержащихся в жидких и газообразных продуктах [6, 17, 23]. В первую очередь это относится к основным компонентам черных щелоков — натронному и сульфатному лигнину, компонентам сульфатного мыла, образовавшегося из жирных и смоляных кислот, в основном при варке хвойной древесины, и компонентам газовых сдувок, образующихся в процессе варки и содержащих легколетучие продукты, возникшие как из лигноуглеводной матрицы, так и из экстрактивных веществ древесины [24].

В процессе щелочной делигнификации в черный щелок переходят продукты разрушения лигнина в количестве 22,7...25,7 % массы исходной древесины, целлюлозы — 8,9...10,2 %, гексозанов — 7,2...7,5 %, пентозанов — 7,3...7,7 % и все смолянистые вещества в количестве 3,5...4,0 %, т. е. более половины массы древесного сырья [25].

Впервые регенерация щелоков натронной варки была предложена еще Ваттом и Бургером в 1853 г. [6].

В 1893 г. П. Классон определил компонентный состав органической части промышленного черного щелока натронной варки, в которой на долю щелочного лигнина приходилось 35,7 % фенолов, смоляных и жирных кислот — 23,6 %, оксикислот и лактонов — 33,0 %, муравьиной и уксусной кислоты — 7,7 % [25].

Идея выделения щелочного лигнина из продуктов делигнификации древесины путем подкисления содержащих их растворов принадлежит Г. Ланге, получившему в 1890 г. в лабораторных условиях серии неоднородных препаратов, относящихся к продуктам делигнификации древесины разных пород [26].

В результате работ, проведенных с 1892–1911 г. В. Штресбом, П. Классоном и Е. Ринманом, из производственных черных щелоков были получены многочисленные образцы щелочных лигнинов.

Б. Халмберг в 1921 г. проводил эксперименты по выделению щелочного лигнина из натронных щелоков путем обработки диоксидом углерода в присутствии уксусной, соляной и серной кислот. Полученные препараты частично растворялись в этаноле (α -щелочной лигнин), нерастворимую часть он назвал β -лигнином.

Работы, проведенные В. Палуэллом и Х. Уиттекером в 1924 г. по элементному и функциональному анализу щелочного лигнина, позволили составить его полуэмпирическую формулу, отражавшую количественное содержание в нем основных функциональных групп — C₃₈H₃₀O₄(CO)₂(CHO)(OH)₉ [26].

В 1927 г. Г. Доре и Е. Бартон-Райт получили щелочной лигнин из проэкстрагированной древесины и определили его растворимость в различных полярных и неполярных растворителях.

В 1935 г. Х. Гибберт с сотрудниками из переосажденного раствора в диоксане щелочного лигнина в эфир выделил лигнин А, а из остаточного диоксан-эфирного раствора — лигнин В.

В 1930-х и 1940-х годах исследованием промышленных щелочных лигнинов занимались Л.П. Жеребов и Н.Н. Шорыгина, а в 1950–1960-е — Б.Д. Богомоллов и сотрудники. Был определен функциональный состав натронных и сульфатных лигнинов, выделенных различными методами из

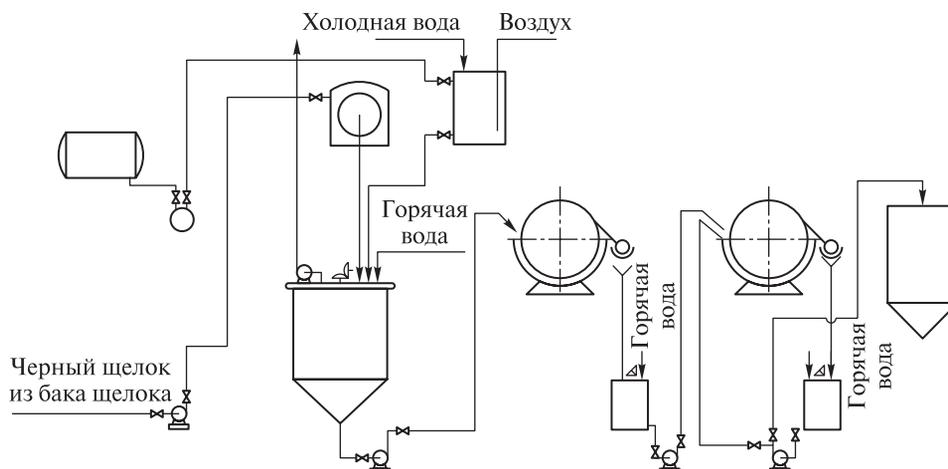


Рис. 12. Схема получения сульфатного лигнина сернокислотным методом
 Fig. 12. Scheme for obtaining sulfate lignin using the sulfuric acid method

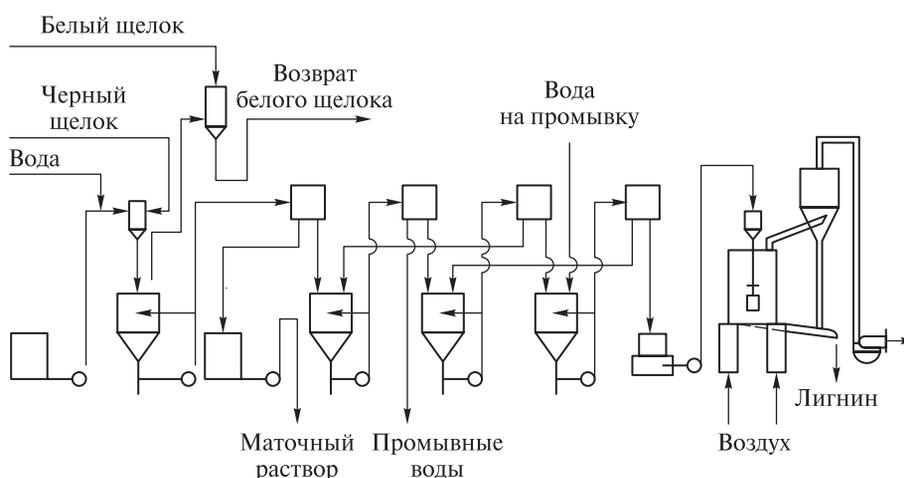


Рис. 13. Схема непрерывно действующей установки получения сульфатного лигнина
 Fig. 13. Scheme of a continuously operating installation for the production of sulfate lignin

черных щелоков. Было показано, что их средняя молекулярная масса составляет около 10 000 Да [26]. В работе [27] даже были опубликованы формулы фрагментов щелочного лигнина.

Однородность щелочных лигнинов, их химическая активность и растворимость в полярных растворителях позволили рассматривать данные полупродукты как ценное химическое сырье [26, 28]. Также было установлено, что без ущерба для процесса регенерации щелочи и без компенсации лигнина, содержащегося в черном щелоке, другим топливом из цикла целлюлозного производства, может быть выведено до 10 % и более лигнина, содержащегося в черном щелоке [29, 30].

Впервые промышленное использование лигнина реализовали в США, хотя производство натронной целлюлозы в этой стране было начато еще в 1907 г., а сульфатной — в 1897 г [31]. Первый патент на выделение натронного лигнина пропусканием через щелок диоксида углерода

был получен фирмой «MID Corporation» только в 1936 г [14]. В предвоенные годы было налажено его производство на предприятиях под торговыми марками «мидол», «индулин», «томлинит» и «арборит» [14]. А в середине 1950-х годов его выпуск уже исчислялся миллионами тонн [26].

До начала 1960-х годов на отечественных предприятиях черные щелока полностью сжигались в качестве топлива в процессе регенерации щелочи [26, 31].

В 1960–1961 гг. на Соломбальском ЦБК была выпущена первая опытно-промышленная периодически действующая установка по получению сульфатного лигнина серно-кислотным осаждением его из черного щелока (рис. 12) [25].

Позднее была разработана непрерывно действующая установка по получению сульфатного лигнина по этому методу, до сих пор успешно работающая на некоторых предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (рис. 13).

Выход сульфатного лигнина при сернокислотном методе был значительно выше по сравнению с его осаждением с помощью CO_2 и достигал 60...65 % суммы органических веществ щелока [14, 32].

Сульфатный лигнин в настоящее время с успехом используется в качестве усилителя синтетических каучуков, органического дубителя, сырья для получения ванилина, диметилсульфида и других продуктов [33–35].

Диметилсульфид, используемый для синтеза диметилсульфоксида, получают из сульфатного лигнина или упаренного черного щелока по способу, запатентованному в 1956 г. шведскими исследователями Э. Хегглундом и Т. Энквистом и внедренному фирмой «Crown Zellerbach» на заводе в Далласе (США), производительностью 5000 т/год [26].

Суммарный его выход из дистиллята и неконденсированных газов составил от 30 до 42 кг на 1000 кг воздушно-сухой целлюлозы [25]. По технологической схеме, внедренной в 1956 г., из черного щелока выделяют фенолы, щавелевую, янтарную, уксусную, муравьиную и другие кислоты [25].

В 1966 г. Р.Б. Эпштейном была разработана технология получения ванилина окислением черного щелока кислородом воздуха с выходом 12...13 % массы щелочного лигнина по сравнению с 4...8 % при использовании в качестве сырья лигносульфанатов [25].

В качестве заменителей фенолов при получении фенолформальдегидных смол (ФФС) щелочной лигнин начали использовать И.П. Лосев и В.С. Кашинский еще в 1939 г. В 1949 г. совместными усилиями Научно-исследовательского института полимеризованных пластиков (НИИПП) и Архангельским лесотехническим институтом (АЛТИ) были синтезированы лигнинфенолформальдегидные смолы флаш с заменой до 50 % фенола сульфатным лигнином, а в 1958 г. были проведены испытания на Орехово-Зуевском заводе «Карболит» пресс-порошков на основе синтезированных смол с получением композиционных пластиков, не уступающих по свойствам нормативам [26].

В 1960–1970 гг. работы по модифицированию феноло-формальдегидных олигомеров (ФФО) щелочными лигнинами проводились в Институте химии древесины Академии наук Латвийской ССР [36], а в 1970–1980-х годах на кафедре химической технологии древесины и полимеров Московского лесотехнического института (МЛТИ) проводились работы по использованию сульфатного лигнина для синтеза карбаминоформальдегидных олигомеров, используемых при изготовлении древесно-стружечных плит (ДСП) и деловой фанеры [37].

В процессе щелочной делигнификации смоляные и жирные кислоты, содержащиеся в древесине, превращаются в соли — резинаты, олеаты, пальмитаты и т. д., образуя так называемое сульфатное мыло. При обработке сульфатного мыла в присутствии кислот получается жидкая смола или талловое масло — таллоль [12, 26, 37].

Впервые получение таллового масла из сульфатного мыла с помощью кислоты с использованием центрифугирования было предложено Лоеннебегом еще в 1895 г. Само же сульфатное мыло начали использовать в Швеции в мыловаренной промышленности с 1901 г., а спустя два года оно появилось на рынке в качестве товарного продукта. Благодаря исследованиям Бергстрема, проведенным в 1908–1911 гг., было выяснено, что в состав таллового масла, полученного из сульфатного мыла, кроме жирных и смоляных кислот, входит фитостерин.

Основное производство таллового масла было сосредоточено в США, где в 1947 г. основали Ассоциацию таллового масла. К концу 1950-х годов на США приходилось 3/4 мирового производства, что в год составляло 360 тыс. т таллового масла и 100 тыс. т талловой канифоли.

Сульфатное мыло содержит примерно по 40 % кислотных остатков жирных и смоляных кислот и по 10 % неомыляемых соединений и едкого натра в виде солей [25, 38].

Побудительными причинами сбора сульфатного мыла послужили не только получение ценного продукта, но и необходимость обеспечения нормальной работы выпарных станций за счет снижения в них пенообразования. При отсутствии больших емкостей для отстаивания щелока на таких малых предприятиях, как фабрика «Питкьяранта», в 1940-е годы сбор мыла производился черпаками вручную [26]. Затем стали применять плоские отстойные баки большого объема, в которых отделение мыла в виде пены плотностью 0,2...0,6 г/см³ осуществлялось с помощью поднятия уровня черного щелока в баке и сливания мыла с его поверхности в приемник или в вертикальные цилиндрические отстойники, работающие по принципу делительной воронки [9].

Позднее стали использовать маслоотделители, снабженные шабером, перемещающимся внутри бака и сгребающим мыло в специальный отсек. Впоследствии стали использовать метод флотации и центрифугирования для уплотнения мыльной пены (рис. 14) [26].

На многих предприятиях после отделения сульфатного мыла от черного щелока, смесь перед дальнейшей переработкой облагораживали растворением в воде, фильтрованием и осаждением сульфатом натрия [25]. После этого сульфатное мыло обрабатывали 30%-й серной кислотой

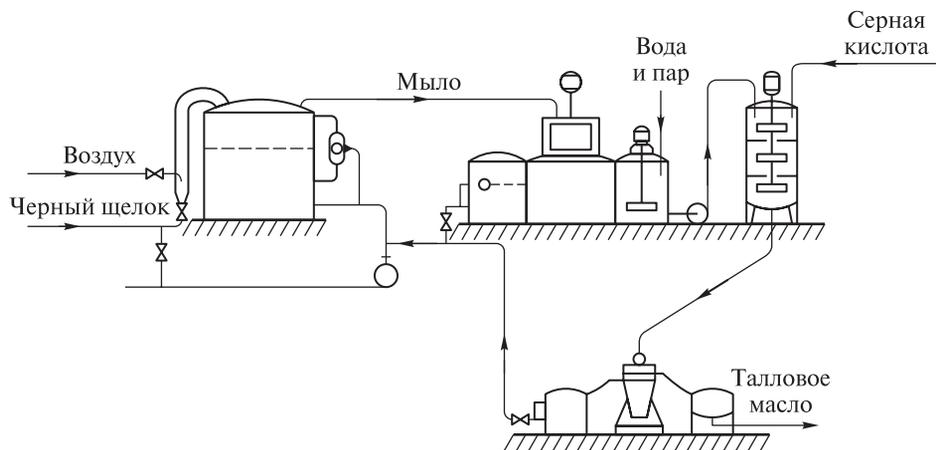


Рис. 14. Схема мылоотделения и центрифугирования
 Fig. 14. Scheme of soap separation and centrifugation

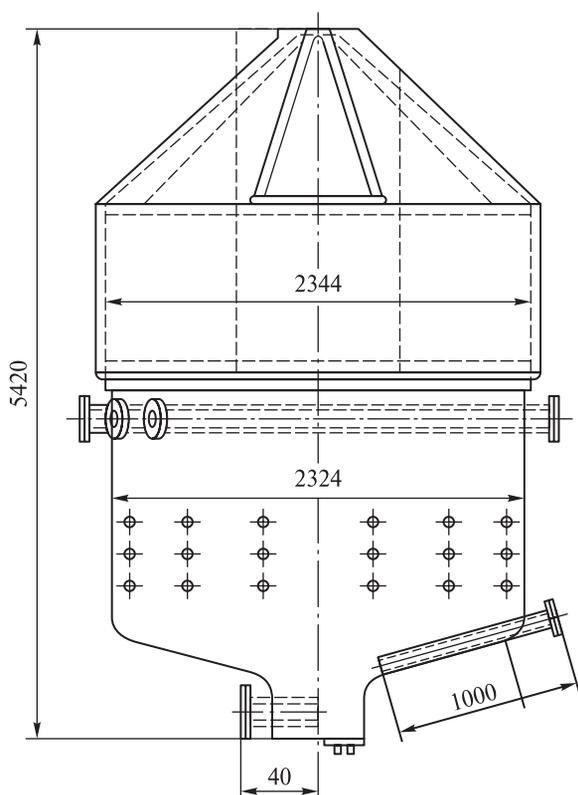


Рис. 15. Реактор для получения сырца таллового масла
 Fig. 15. Reactor for producing raw tall oil

для получения таллового масла в реакторах, футерованных свинцом или кислотоупорными плитками объемом от 8 до 16 м³, снабженных барботером внешнего пара. Полученное талловое масло промывали горячей водой с острым паром и сушили в специальных баках глухим паром через обогревающий змеевик (рис. 15) [26].

Эти операции осуществлялись на большинстве отечественных предприятий периодическим способом. Впоследствии на крупных комбинатах применялись установки непрерывного действия.

В 1950-е годы подобные установки разрабатывались многими фирмами, такими как шведская компания «К.М.В.», немецкой фирмой Круппа, французской фирмой «Шарплесс» и другими. В начале 1960-х годов аналогичная установка была разработана у нас в стране в ЦНИЛХИ (рис. 16) [26].

Полученное масло-сырец перерабатывалась в целях производства жирных и смоляных кислот, содержащихся в нем в количестве 40 и 55 % соответственно, а также для других продуктов [25].

Первые патенты на дистилляцию таллового масла были получены одновременно А. Хельстремом (Финляндия) и Х. Бергстремом (Швеция) в 1910 г. Они описали перегонку под вакуумом в присутствии перегретого водяного пара. В 1913 г. в Германии была построена опытная установка, работающая без вакуума, но она оказалась малоэффективной.

Первая промышленная установка мощностью 500 т/год таллового масла была введена в эксплуатацию в Финляндии в 1920 г. Она работала по методу периодической дистилляции с помощью перегретого острого пара при остаточном давлении 15..20 мм рт. ст. При температуре 200...220 °С перегонялся темный неприятно пахнущий головной погон, при 230...250 °С гналась светлая основная фракция, богатая жирными кислотами, используемая как товарный продукт для производства мыла, а следующая фракция, обогащенная смоляными кислотами, отбиралась при температуре 270 °С. Смесь охлаждалась и направлялась на центрифугирование для отделения выделившихся крупинок талловой канифоли (рис. 17) [26].

Пуск первых дистилляционных установок в нашей стране был произведен в 1938 г. финской компанией «Karhula» на Сегежском и Марийском комбинатах. После войны они появились на Новолялинском ЦБК, Соломбальском ЦБК, Светогорском ЦБК и др., и к середине 1950-х годов сбор сульфатного мыла составил более 25 000 т,

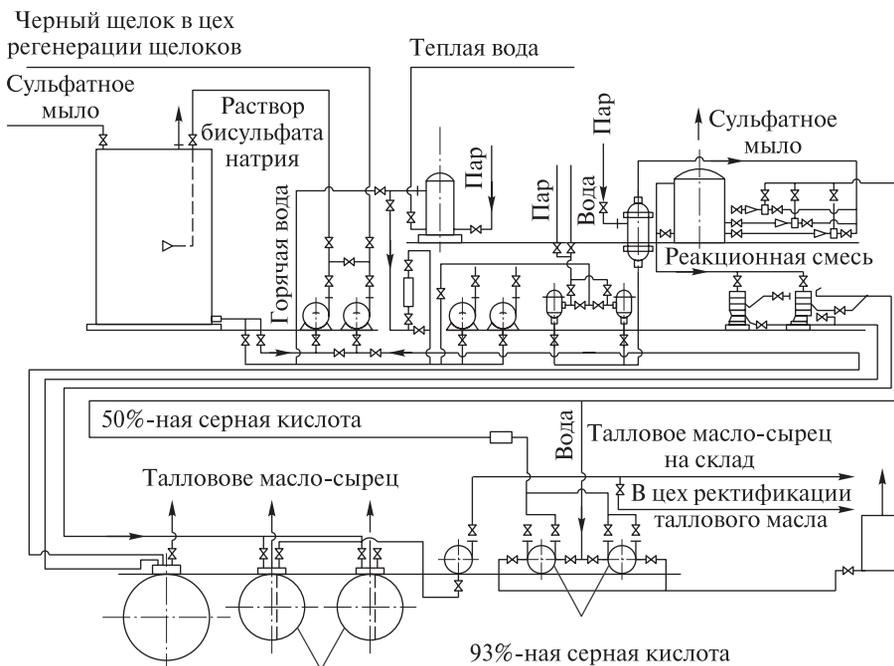


Рис. 16. Непрерывно действующая установка таллового масла-сырца по методу, разработанному ЦНИЛХИ

Fig. 16. Continuously operating installation of raw tall oil according to the method of the Central Research and Design Institute of the Wood Chemical Industry (Russia)

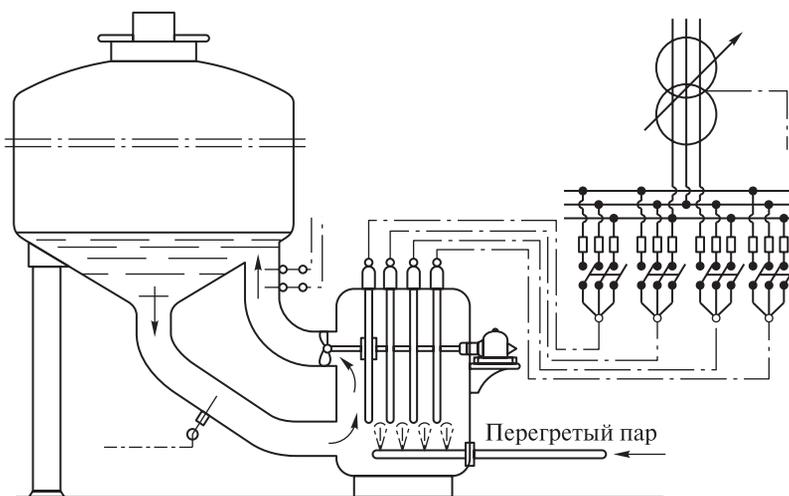


Рис. 17. Периодически действующая установка Хельстрема

Fig. 17. Periodically operating Helström installation

увеличившись к началу 1960-х годов до 40 000 т с выходом около 100 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы [26].

Непрерывный способ дистилляции таллового масла, предложенный А. Хельстремом предусматривал использование пяти дистилляционных камер, расположенных одна над другой. Из каждой камеры пары, охлаждаясь отдельно и в виде дистиллятов, собирались в разных сборниках (рис. 18) [26].

В 1930 г. Х. Бергстрем создал непрерывно действующую установку производительностью

1500 т/год в виде горизонтальной трубы — реторты с наружным обогревом, снабженную мешалкой (рис. 19).

В 1939 г. было пущено самое крупное на тот период шведское предприятие по переработке 13 000 т/год таллового масла, работающее по методу Гетнера и Линдера, по которому три дистилляционных агрегата работали непрерывно, а один периодически.

Непрерывно действующие установки были разработаны до Второй мировой войны в США, а в послевоенные годы и в Германии [26].

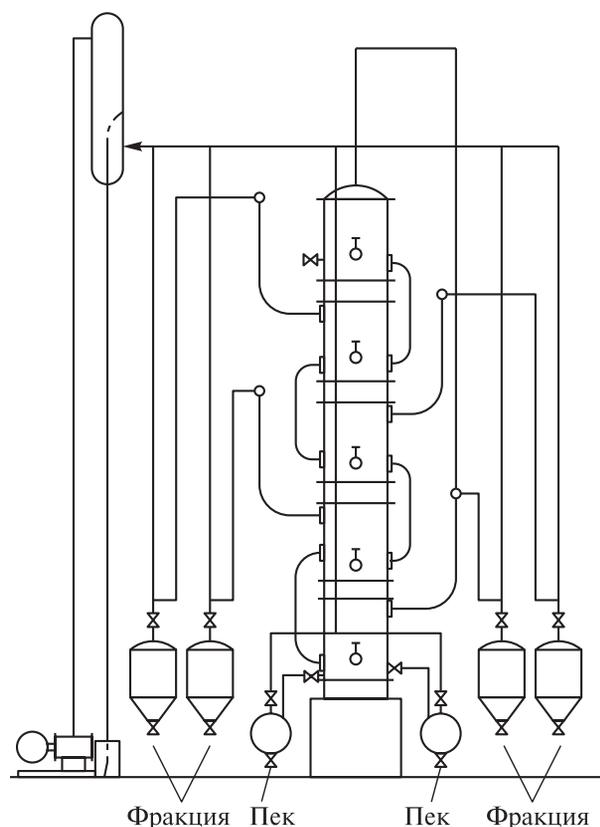


Рис. 18. Непрерывно действующая установка Хельстрема
Fig. 18. Continuous Helström installation

В СССР непрерывно действующая установка была разработана в 1952 г. В.Д. Худаверковым (рис. 20).

Кроме дистилляционной установки было разработано много ректификационных комплексов. Так, в 1949 г. американская компания Arizona Chemical Co. во Флориде запустила в эксплуатацию установку производительностью 22 000 т/год и стоимостью 2,5 млн дол., а шведская фирма KMW — установку по переработке 30 000 т/год таллового масла [26].

В 1959 г. в ЦНИЛХИ была разработана ректификационно-десорбционная установка для Марийского ЦБК с почти полным разделением смоляных и жирных кислот, а пек, называемый ранее сульфатным дегтем, образующийся в десорбере, омылялся и использовался для проклейки бумаги и картона или направлялся на извлечение фитостерина (рис. 21) [12, 26].

Фитостерин, представляющий собой смесь стероинов, в котором основным (60...70 %) является β -ситостерин, входит в состав немомыляемых нейтральных веществ таллового масла наряду с высшими спиртами. При ректификации он концентрируется в пеке. Из пека фитостерин по методу Х.Д. Худаверкова (1951) извлекался обработкой раствором гидроксида натрия с последующей экстракцией

бензолом с выходом 8...9 % массы пека [26]. Кроме этого метода получение фитостерина на отечественных предприятиях осуществлялось так же по методу Ф.Т. Солодкого (1903–1970), предложенного им еще в 1941 г. с использованием в качестве сырья непосредственно сульфатного мыла. Фитостерин из него экстрагировался скипидаром, впоследствии отгоняемым, растворялся в горячем метаноле или этаноле и выделялся в виде кристаллов при охлаждении раствора [13]. Выход фитостерина по этому методу составлял 10...12 кг на 1000 кг сухого сульфатного мыла [6]. Первый цех по производству фитостерина был смонтирован в 1949 г. на Сегежском ЦБК [26].

В процессе натронной варки хвойной древесины, содержащиеся в ней терпены и терпеновые спирты, переходят в паровую фазу. Метоксильные группы, отщепляясь от гемицеллюлоз и лигнина, образуют метанол, а в случае сульфатной варки дополнительно образуются метилмеркаптан, диметилсульфид, а также некоторые другие соединения. Они частично растворяются в варочном щелоке, частично, с парами воды, удаляются из варочного котла при сдвухах. Парогазовая смесь сдувок улавливается в специальных сдувочных установках и образует конденсат, разделяющийся на два слоя: верхний скипидарный — сульфатное масло и нижний — водный, содержащий метанол. Сернистые соединения находятся в основном в скипидарсодержащем слое [12, 26].

Основным продуктом сдувочных конденсатов является сульфатный скипидар, получаемый с выходом 50...80 %, что соответствует 7...18 кг на 1000 кг воздушно-сухой целлюлозы.

Метанол образуется при натронной варке в количестве 15...16 кг, а при сульфатной — 12...13 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы [4]. Из этого количества в водный слой сдувочных конденсатов переходит до 8,7 кг метанола, остальное остается в черном щелоке. При этом также выделяется около 2 кг сернистых соединений, основным из которых является диметилсульфид [12, 26].

Получение скипидара при варке натронной целлюлозы впервые было организовано в 1875 г. на Леаганском целлюлозном заводе близ Данцига (ныне — Гданьск), но, когда Даль в 1884 г. перевел производство на сульфатный метод, возникла проблема очистки сульфатного скипидара от дурно пахнущих сернистых соединений, которая была успешно решена лишь в 1940-е годы. Неочищенный сульфатный скипидар вырабатывался в Швеции и Норвегии еще до 1960 г., а в США до 1918 г. — в экспериментальных количествах. В 1929 г. мировое производство сульфатного скипидара составляло всего 700 т, в 1937 г. — 11 800 т, а к 1959 г. возросло до 82 500 т, что составляло больше трети суммарного производства

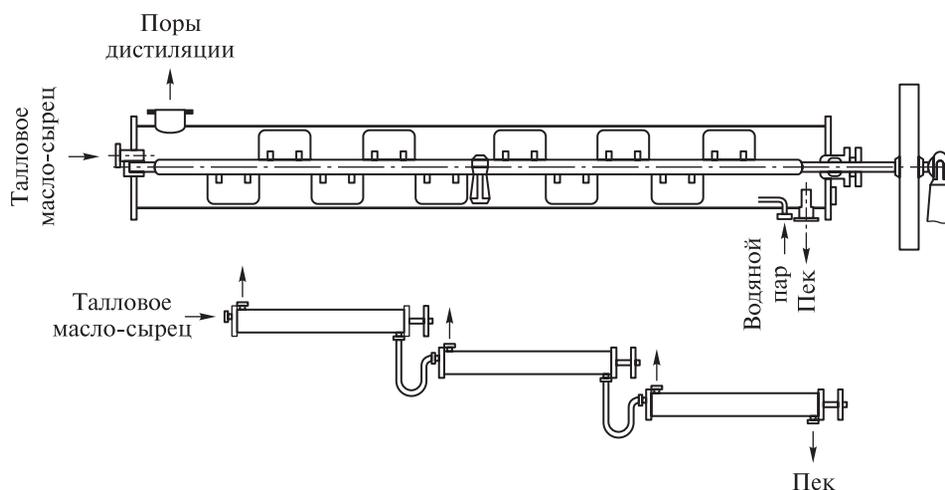


Рис. 19. Непрерывно действующая установка Бергстрема
 Fig. 19. Continuous Bergström plant

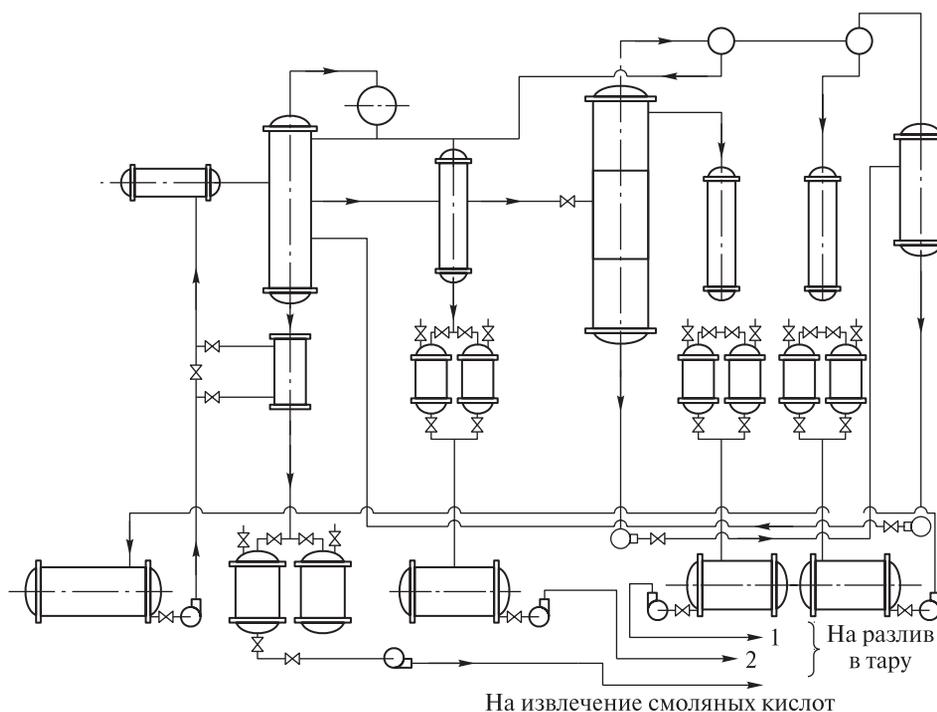


Рис. 20. Непрерывно действующая установка Худаверкова
 Fig. 20. Continuously operating Khudaverkov installation

скипидара в мире, из которых тогда на долю США приходилось 57 000 т в год.

В нашей стране проблема использования сульфатного скипидара приобрела определенное значение только после начала производства сульфатной целлюлозы на первом крупном сульфат-целлюлозном предприятии — Соломбальском ЦБК в 1936 г. В годы войны сульфатный скипидар на этом предприятии использовался в качестве моторного топлива. В последующие годы, вплоть до 1957 г., он сжигался в котлах. Только в конце 1950-х годов очищенный сульфатный скипидар

в виде товарного продукта стали получать на Марийском ЦБК, Сегежском ЦБК и на заводах «Пяткяранта» и Кехринском ЦБК (Эстония) [26].

Улавливание скипидара и других продуктов сдувок осуществляют в специальных сдувочных установках, предусматривающих разделение, сбор и последующую переработку конденсатов методом терпентинной или конечной сдувки, а также освобождение неконденсирующихся газов от легколетучих сернистых соединений (рис. 22).

Сырой сульфатный скипидар, образующийся из сдувочных конденсатов и обладающий резким

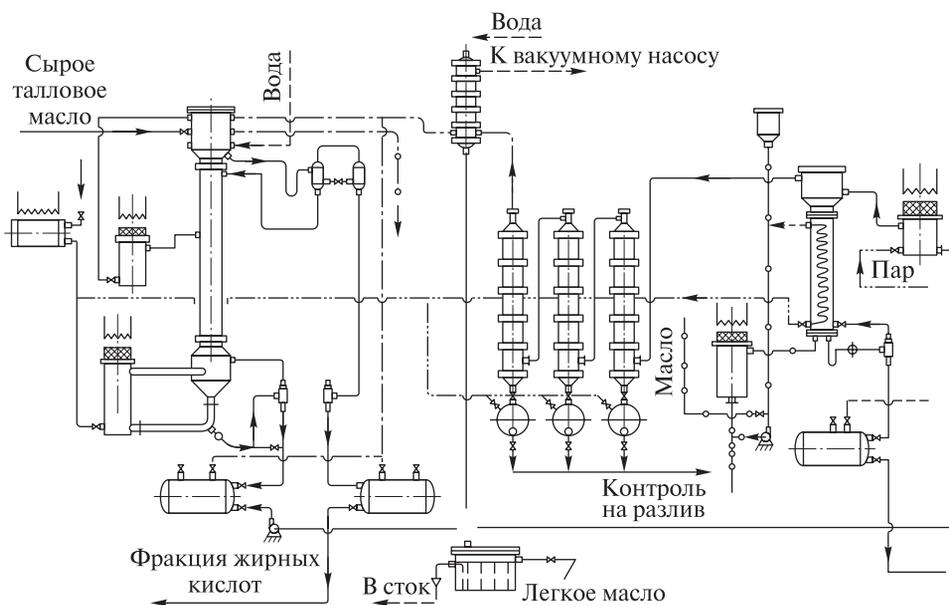


Рис. 21. Ректификационно-десорбционная установка ЦНИИЛХИ
 Fig. 21. Rectification-desorption unit of the Central Research and Design Institute of the Wood Chemical Industry (Russia)

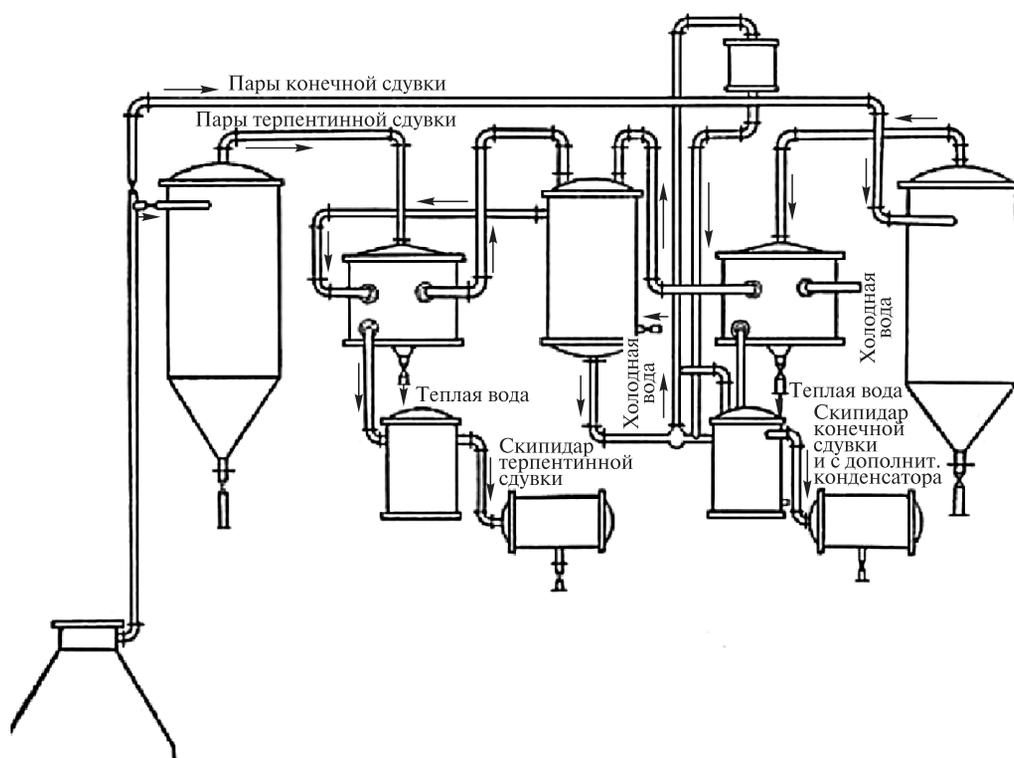


Рис. 22. Схема сдувочной установки
 Fig. 22. Blower installation diagram

неприятным запахом из-за сернистых соединений, подвергался очистке от сульфидов различными методами перегонки. В большинстве случаев для фракционной перегонки сульфатного скипидарсырца применяли периодически действующие перегонные установки (рис. 23).

Очищенный скипидар, выходящий из установки, по химическому составу был близок к живичному и практически не содержал сернистых соединений [39].

Смесь дурнопахнущих сернистых соединений, основными из которых являются метилмеркаптан и

диметилсульфид, выделялись из головной фракции перегонки сульфатного скипидара-сырца и были названы сульфаном. Сульфан также можно получить при глубоком охлаждении смеси неконденсирующихся газов сдувок. Выход сульфана в первом случае составлял 0,5...0,8 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы, а во втором — до 1 кг. При необходимости из сульфана можно выделить диметилсульфид. Сульфан применяется в качестве одоранта для придания запаха природному газу, используемому как топливо в количестве всего 10...20 г на 1000 м³ газа [6]. Впервые сульфан начали получать на Марийском ЦБК, он был испробован в качестве одоранта на газопроводах Саратов — Москва в 1948 г. и Дашава — Киев в 1949 г. При этом его запах ощущался даже при 1%-й концентрации одорированного газа в воздухе [26].

В 1960 г. на Марийском ЦБК была пущена установка по производству сульфана, включающая в себя оборудование для низкотемпературной конденсации сернистых соединений и их отделения от неконденсирующихся газов, поступающих на сжигание [26].

Хвостовая фракция сульфатного скипидара-сырца послужила сырьем для производства так называемого желтого флотационного масла, известного в США под названием Pine oil, которое представляет собой смесь терпеновых спиртов [40].

В 1952 г. на Марийском ЦБК из кубовых остатков разгонки сульфатного скипидара-сырца было получено товарное желтое флотационное масло с содержанием до 70 % терпеновых спиртов, которое с успехом применялось в качестве высокоэффективного реагента для флотации руд редких и цветных металлов [26].

Водный слой сдувочных конденсатов содержал около 40 % образовавшегося при варке метанола и некоторое количество ацетона и сернистых соединений в концентрации до 1 %. На отдельных финских и шведских предприятиях в 1920-е годы для получения метанола применялись трехсекционные перегонные установки с выходом около 50 % ректификата в количестве от 2 до 5 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы. Однако вследствие малой рентабельности это производство было повсеместно прекращено и не возобновлялось даже во время Второй мировой войны, несмотря на большую потребность в топливе и растворителях [4, 39].

Побочные продукты сульфитной делигнификации и их биохимическая и химическая переработка

Для сульфитных методов делигнификации так же, как и для щелочных, характерно наличие по-

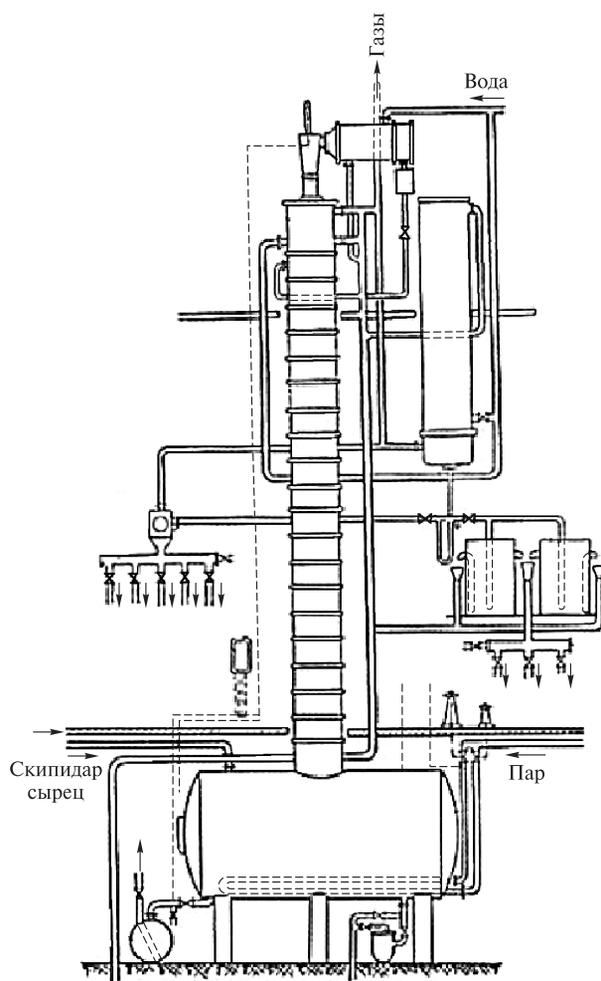


Рис. 23. Перегонная установка для очистки сульфатного скипидара

Fig. 23. Distillation unit for purification of sulfate turpentine

бочных продуктов в отработанных щелоках и газообразных продуктах сдувок [41, 42]. В отличие от щелочных методов, при применении которых отработанные щелока используются в основном в качестве топлива при регенерации щелочных компонентов, сульфитные щелока в меньшей степени пригодны для этих целей и перерабатываются преимущественно биохимическими и химическими методами [43]. Газообразные продукты сдувок, паров вскипания и выдувки щелока из варочного котла используются главным образом для регенерации диоксида серы.

В отработанный черный щелок при сульфитной варке переходит в виде низкомолекулярных продуктов 90...95 % маннана и галактана, 60...75 % ксилана и арабинана, около 2 % целлюлозы и 85...95 % лигнина, а также продукты деградации экстрактивных веществ [44]. При 10%-й концентрации черного щелока 1,5 % приходится на минеральную часть, 8,5 % — на органическую, 1/4 которой представлена сахарами, а 3/4 приходится на лигносульфонаты [45].

К утилизации отработанных сульфидных щелоков в различное время и в разных странах относились неоднозначно.

Так, в США, где развивался преимущественно сульфатный метод делигнификации, достаточно пренебрежительно относились к данному вторичному сырью. В многотомной американской монографии, изданной в 1922 г. и переведенной на русский язык в 1929 г., указано следующее: «...до сих пор оказалось невозможным получать и должным образом утилизировать органические вещества, находящиеся в выдувном щелоке...», «...при выпаривании выдувного щелока получается вязкое вещество, которое может употребляться в качестве связующей массы при поливке грунтовых дорог...». Напротив, в монографии Ф. Мюллера, изданной в Германии в 1926 г., читаем: «...в процессе варки получают щелока с содержанием 1,6...2,0 % способного к брожению сахара, который может быть переведен в 0,8...1,0 % алкоголя...» [46, 47]. Вот такой разный подход к одному и тому же продукту!

Действительно, еще в 1867 г. в патенте Тильгмана указывалось на возможность использования склеивающей способности сульфитного щелока, а Эрман в 1874 г. получил из щелока аппретурное вещество, названное им декстроном. Еще большее внимание на сульфитный щелок обратил Мичерлих. Формула его патента (1875) гласит: «Приготовление дубильных веществ, клеящих веществ и сбраживаемой жидкости обработкой древесины раствором бисульфита кальция при температуре выше 108 °С, а также одновременное получение целлюлозы и уксусной кислоты как побочных продуктов при указанном производстве» [44].

Вот так, целлюлоза — побочный продукт!

Продолжая начатые в 1878 г. работы, Мичерлих в 1891 г. взял патент на получение этилового спирта из щелоков, однако осуществить процесс удалось лишь в 1907 г. двум предприимчивым шведам: Г. Валлину и Г. Экстрему. В 1908 г. в Швеции было начато производство сульфитного спирта в фабричном масштабе на предприятии в Скутчаре [44].

Патент Г. Валлина на постройку фабрик сульфитного спирта был приобретен шведским акционерным обществом «Этил», и уже в 1912 г. на трех его фабриках было произведено 4000 т этанола [44, 47].

На первых сульфитно-спиртовых заводах сбраживание щелока происходило периодически в больших обмурованных плитками деревянных или бетонных чанах вместимостью 160...200 м³ при температуре 30...32 °С в течение 60...90 ч.

Во время Первой мировой войны 28 заводов сульфитного спирта Швеции, Норвегии и Финляндии успешно сбывали свою продукцию Гер-

мании для использования в качестве моторного топлива, однако после ее окончания половина из них была вынуждена приостановить свою работу.

В Германии производство этанола по способу общества «Этил» было начато в 1917 г. на предприятии в Кенигсберге (ныне Калининград, РФ), а к концу 1918 г. работало 12 предприятий производительностью по 3–4 т/сут. [46].

В 1928–1930 гг. только в Швеции работало 18 заводов с общей производительностью 20 000 т/год, а впоследствии были построены заводы в Швейцарии и Чехословакии. В США производство этанола из древесины не получило развития вследствие большого количества доступного сахаросодержащего сырья [44].

В СССР до середины 1930-х годов, отработанные сульфитные щелока не перерабатывались и сбрасывались в реки.

В 1923–1924 гг. Центральным Комитетом водоохранения были проведены исследования по загрязнению рек сбросами сульфит-целлюлозных заводов. Так, Балахнинский бумажный комбинат ежедневно сбрасывал в Волгу около 100 000 м³ сточных вод. В результате река была сильно загрязнена на протяжении более 36 км, что приводило к сильным бактериальным и грибным обрастаниям дна. В результате проведенных исследований было установлено, что этот процесс усугубляется в зимнее время, резко сокращая количество кислорода в воде, и через акваторию Волги проходило от 70 до 90 т/сут. хлопьев водного гриба (*Leptomitus lacteus*). В еще более плачевной ситуации были малые реки, на которых располагались Кондровская, Троицкая, Полотняно-заводская и другие фабрики [44]. Причиной этого были вещества, содержащиеся в сульфитных щелоках. В ноябре 1931 г. на XVI Всесоюзном водопроводном и санитарно-техническом съезде было создано Всесоюзное научное инженерно-техническое общество водоснабжения и санитарной техники. Было принято решение: «Применять утилизацию сточных вод, не считаясь с рентабельностью, рассматривая ее как замену очистке». При этом предполагалось использование органических веществ щелоков следующим образом [44]:

- 1) сахаристую часть пускать на спирт и дрожжи;
- 2) лигносульфонатную часть — на дубильные вещества, активный уголь, ванилин, эмульгаторы, связующие и топливо;
- 3) минеральную часть — на регенерацию извести.

По первому пункту были проведены крупномасштабные исследовательские работы во Всероссийском научно-исследовательском институте пищевой биотехнологии (ВНИИПБТ) под руководством профессора В.В. Первозванского,

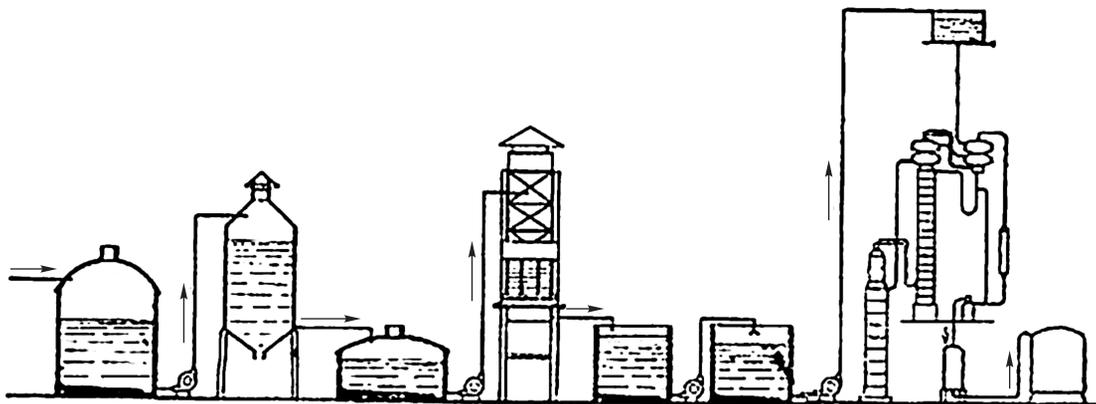


Рис. 24. Схема производства сульфитного спирта
Fig. 24. Scheme for the production of sulfite alcohol

завершившиеся пуском в 1935 г. первого в СССР предприятия по производству сульфидного спирта на Сясьском ЦБК. Завод был спроектирован под руководством инженера Мунтяна, консультируемого Г. Экстремом и был оборудован современной на тот момент техникой. Процесс брожения был организован по немецкому способу Ремера, разработанному в 1921 г. Спирт отгонялся и ректифицировался в колоннах аппарата Авинариуса и был значительно дешевле хлебного спирта [44]. Технологический процесс заключался в следующем: из сборника щелок температурой 60...70 °С поступал в нейтрализатор вместимостью 150...200 м³, в который подавалось известковое молоко и молотый известняк, он продувался воздухом для перемешивания и удаления CO₂, SO₂, фурфурола и пр. Нейтрализация продолжалась 2–3 ч, после чего осадок оседал на дно в течение 6 ч и осветленный щелок подавался в градирию для охлаждения. Охлажденный до 30...32 °С щелок поступал в активатор — деревянный чан емкостью 20 м³ с ложным дном, на котором помещался слой стружки высотой в 1,5...3 м с нанесенными на нее дрожжами, закрытый сверху решеткой. Щелок медленно, в течение 12...16 ч, проходя через стружку, подвергался брожению и переходил в аналогичный чан, но без стружки для дображивания, откуда поступал в колонну для ректификации (рис. 24) [44].

Полученный 96%-й спирт-ректификат содержал 99 % этанола, 0,5 % метанола, 0,1 % эфиров и 0,01 % альдегидов; полностью отсутствовали сивушные масла и фурфурол. Непрерывность процесса обеспечивалась полной стерильностью щелока, большим содержанием дрожжей, осажденных на стружке и стационарной кислотностью, предохраняющей от внешней инфекции [44, 46]. Впоследствии по отработанной на этом заводе технологии в 1938 г. был построен Камский (г. Краснокамск), а в 1940 г. — Балахнинский сульфитно-целлюлозный экстрактовый завод [48].

Другое использование сахаристой части сульфитных щелоков, в виде технологии получения хлебопекарных дрожжей, было впервые реализовано в 1939 г. в Финляндии на целлюлозном заводе Розенлю в г. Бьернеборг. На этом предприятии производилось около 400 т/год дрожжей с выходом 28 кг из 1 м³ щелока, или 140 % по отношению к сахарам, содержащимся в нем. Позже стали заниматься выращиванием и кормовых дрожжей с выходом до 200 % [44].

Идею получения дубителей из сульфитных щелоков, заявленную в 1875 г. А. Митчерлих пытался реализовать в 1893 г., построив в Баварии фабрику для получения сульфитных экстрактов, путем осаждения кальциево-серной кислотой и упариванием щелока. Однако этими продуктами кожевенная промышленность не заинтересовалась. И только с началом Первой мировой войны вернулись к их производству вследствие острого дефицита заморских дубителей.

В нашей стране в конце 1920-х годов на основе работ Политехнического института кожевенной промышленности были созданы технологии по получению из сульфитных щелоков экстрактов для дубления кож [48]. Первым заводом в СССР, выпускавшим сульфитный дубильный экстракт был Свердловский целлюлозный завод, производивший уже в 1930 г. 2400 т этого продукта. За ним в 1932 г. последовали завод «Сокол» производительностью 5300 т и в 1934 г. Балахнинский сульфитно-целлюлозный экстрактовый завод с проектной мощностью 10 600 т/год экстрактов. Из этого количества в 1935 г. в кожевенной промышленности для дубления подошвенной кожи использовалось только 1750 т, остальной объем применялся в качестве сульфитного крепителя в литейном производстве взамен льняного масла и крахмала [48].

Невысокая эффективность сульфитных дубителей объяснялась значительным содержанием сахаров, выступающих в значении нетаннинов,

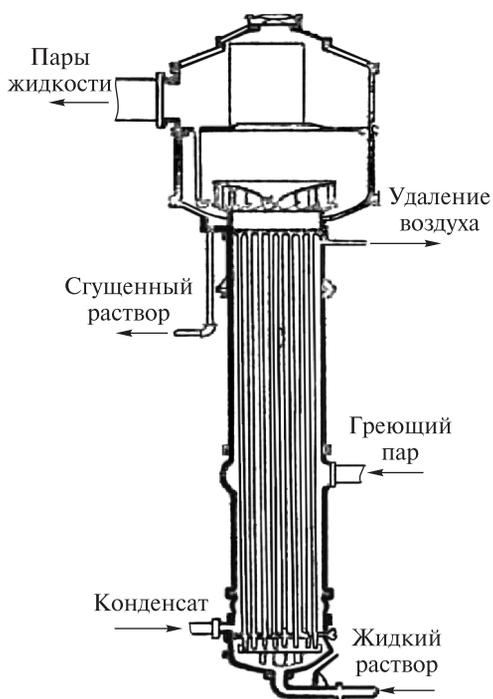


Рис. 25. Выпарной аппарат Кестнера
Fig. 25. Kästner evaporator

которые снижают доброкачественность продукта. На европейских заводах «Вальгов», «Мангейм», «Геш», «Пирно» и других в те годы уже давно в качестве сырья для дубильных экстрактов использовали не черный сульфитный щелок, а барду, оставшуюся после сбраживания сахаров на спиртовом производстве. Впоследствии такую технологию стали применять и на отечественных предприятиях [44].

Разработкой технологии получения ванилина из лигносульфоновой части черного сульфитного щелока в 1930-е годы занималась Р.Я. Рафанова под руководством академика П.Я. Демьянова в Институте кондитерской промышленности. Была разработана методология обработки сгущенного черного щелока путем кипячения в течение 6 ч в присутствии равного объема 20...25%-го раствора едкого натра. Выход ванилина составлял от 1 до 2,5 %. Эта технология впервые была внедрена в 1935 г. на Сясьском спиртовом заводе на построенной в нем опытно-промышленной установке мощностью 10 т/год ванилина, а в 1952 г. на его базе был пущен первый ванилиновый завод [44, 48].

Для увеличения концентрации черного щелока перед переработкой его на спирт, дубители и ванилин использовались выпарные аппараты, первым из которых был аппарат Кестнера, разработанный им в 1899 г., по аналогии с которым были сконструированы отечественные выпарные установки завода «Котло-аппарат», работавшие в 1930-е годы на целлюлозных заводах СССР (рис. 25).

На таких аппаратах можно было получить пасту — целлюлозный пек из черного щелока или барды с влажностью до 18...20 %. Одна из первых установок по производству целлюлозного пекса была пущена на целлюлозной фабрике в городе Вальзум на Нижнем Рейне в Германии [46].

Для выделения органической части сульфитного щелока в сухом состоянии американцем Говардом был предложен метод ступенчатого осаждения известью, по которому на первой стадии осаждается сульфит кальция, при дальнейшей обработке фильтрата осаждается до 80 % органической части, представленной в основном лигносульфонатами, а в растворе остаются углеводы и соли органических кислот [44].

Однако наиболее кардинальным методом утилизация сульфитных щелоков, начиная с 90-х годов XIX в., вплоть до 30-х годов XX в. было их сжигание после упаривания в качестве малоэффективного топлива [44].

В настоящее время органическую часть отработанных щелоков сульфитного производства используют для получения этанола, жидкого и твердого диоксида углерода, кормовых дрожжей и лигносульфонатов, являющихся, в свою очередь, сырьем для получения ванилина, сиреневого альдегида, дубителей, диспергаторов, связующих и т. п. Минеральная часть щелока используется путем сжигания сульфитных и бисульфитных щелоков после их биохимической переработки с целью регенерации натриевого и магниевого оснований и серы [14, 49].

В конце 1980-х годов на кафедре химической технологии древесины и полимеров МЛТИ, совместно с Центральным научно-исследовательским институтом бумаги (ЦНИИБ) и Всесоюзным проектно-конструкторским и технологическим институтом вторичных ресурсов (ВИВР) Госнаба СССР проводились работы по использованию лигносульфонатов на аммониевом основании в качестве связующих для гидролизного лигнина при получении из него малозольного кондиционного угля-сырца для последующей его активации [50, 51].

Биопереработка продуктов делигнификации в этанол

Подготовка щелока к биохимической переработке в настоящее время заключается в удалении диоксида серы, продувке смеси воздухом и паром, нейтрализации известковым молоком, а также инверсии сахаридов в бисульфитных красных щелоках [52]. Предусматривается также корректировка pH серной кислотой и подача питательных солей — хлорида калия и суперфосфата с добавлением аммиачной воды в качестве источника азота (рис. 26).

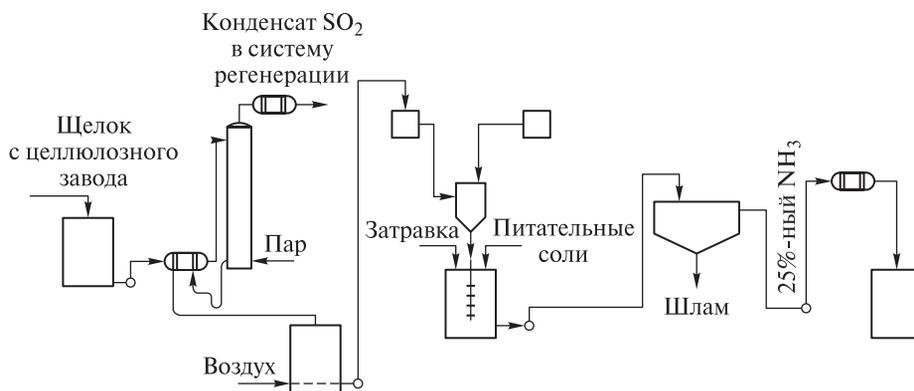


Рис. 26. Схема подготовки щелока к биохимической переработке
 Fig. 26. Scheme for preparing liquor for biochemical processing

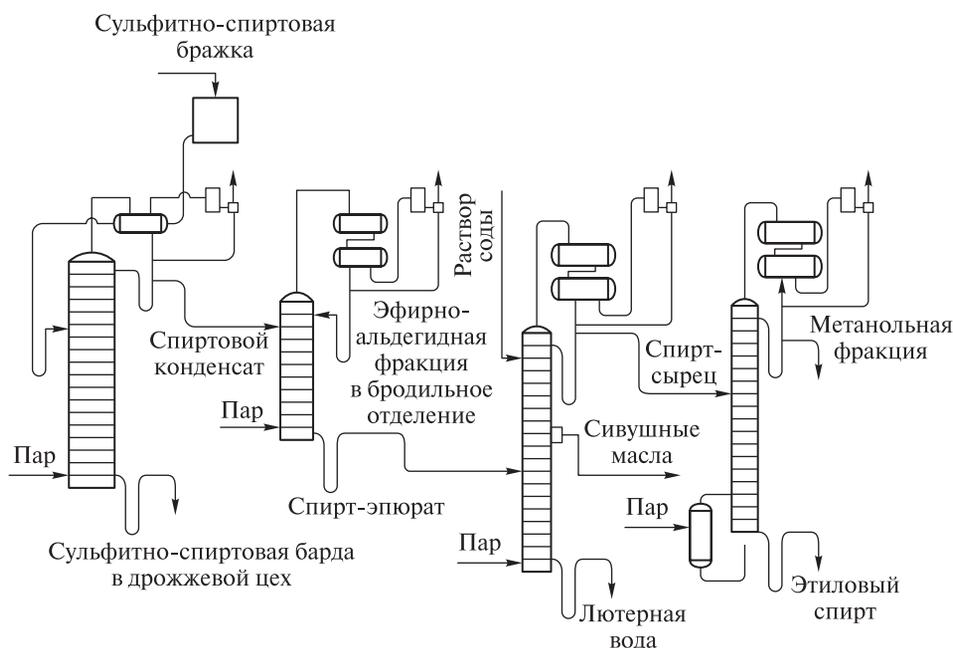


Рис. 27. Схема получения биоэтанола
 Fig. 27. Bioethanol production scheme

В спиртовом брожении участвуют только сбраживаемые сахара — гексозы, содержание которых в черном щелоке, полученном при варке хвойной древесины, составляет 1,5...2,0 %, а лиственной — 0,6...0,8 % [52, 53].

На современных установках по переработке черного щелока — сусла применяются два способа брожения: сепарационный и с плавающей насадкой. При сепарационном способе сусло смешивается с дрожжевой суспензией в головных чанах объемом 300 м³, в которых происходит брожение при температуре 32...35 °С. Ферментационная жидкость непрерывно перетекает в дображивающие чаны, из которых подается на сепаратор для отделения дрожжей от сульфитно-спиртовой бражки. Брожение с плавающей насадкой подразумевает сорбцию биомассы дрож-

жей на остаточном целлюлозном волокне, удерживаемом на поверхности сусла, пузырьками выделяющегося диоксида углерода. Отделение этой целлюлозно-дрожжевой массы происходит после отстаивания в хвостовом чане. Концентрация дрожжей по первому способу составляет 15...20 г/л, продолжительность процесса 6...8 ч, по второму — 30...50 г/л и 8...10 ч. Концентрация этанола в сульфитно-спиртовой бражке в обоих случаях составляет 1,0...1,3 %. Отгонка спирта из бражки осуществляется на перегонных и ректификационных колоннах. На первой колонне отбирается 20...30 % спиртового конденсата, на второй — элюационной — он очищается от эфиров и альдегидов, на третьей ректификационной колонне из жидкости удаляются сивушные масла — амиловые и изобутиловые спирты,

а также летучие кислоты (муравьиная и уксусная), а на четвертой колонне, метанольной, удалятся метиловый спирт в количестве 3...7 % (рис. 27).

Полученный этанол имеет концентрацию 96 % с выходом от 56 до 62 % сбраживаемых сахаров в количестве от 75 до 96 л на 1 т воздушно-сухой целлюлозы [14].

Образовавшаяся после отгонки спирта сульфитно-спиртовая барда используется для получения кормовых дрожжей. В барде после сбраживания гексоз остается около 1 % пентоз после варки хвойной древесины и до 3,0 % — после варки лиственной, которые и перерабатываются на кормовые дрожжи [14].

Наибольшее распространение на отечественных производствах получил дрожжерастительный аппарат — инокулятор с эрлифтной системой распределения воздуха емкостью от 300 до 600 м³. Параллельно с подачей воздуха в нижнюю часть аппарата подается барда с культурой дрожжей и образуется пена, в которой происходит генерация — удвоение биомассы дрожжей каждые 3...5 ч. Пена, содержащая дрожжи, опускается по периферии резервуара, погашается и поступает в двуступенчатый флотатор, в котором концентрируется до содержания живых дрожжевых клеток в суспензии на уровне 120 г/л. Дальнейшее концентрирование осуществляется в центрифугах до достижения концентрации живых дрожжей 600 г/л, что соответствует 15 % концентрации сухих дрожжей (рис. 28).

После этого суспензию подвергают плазмолу при температуре 80 °С, при которой клетки дрожжей разрушаются, и суспензия, превращаясь в однородный сироп, подвергается упариванию в двухкорпусной выпарной установке и сушке в двухвальцовых или распылительных сушилках.

Выход товарных дрожжей влажностью 8...10 % составляет 100...110 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы [14].

Кроме барды в качестве субстрата для выращивания дрожжей можно использовать и черный щелок, содержащий как пентозные, так и гексозные сахара, перерабатываемые дрожжами [14, 52].

После выделения кормовых дрожжей образовавшаяся сульфитно-дрожжевая бражка, содержащая 7...9 % лигносульфонатов, упаривается до концентрации 50...55 % и выпускается в виде товарного продукта, находящего широкое применение [53, 55].

В случае отсутствия потребителей бражка сжигается наряду с черным щелоком в котлах, аналогичных применяемым на сульфат-целлюлозных заводах [50, 56].

Газообразные побочные продукты переработки щелоков

Диоксид углерода, образующийся в процессе биохимической переработки субстратов, охлаждается и сжижается при давлении 7,2 МПа или переводится в твердое состояние с образованием сухого льда [14].

Газообразные продукты сдувок сульфитных варок целлюлозы традиционно используют для регенерации диоксида серы, хотя в них также содержится широкая гамма органических соединений. Так, в пересчете на 1 т воздушно-сухой целлюлозы в процессе варки образуются следующие соединения: фурфурол — 4 кг, метанол — 1...2 кг, цимол — 1 кг, ацетон — 0,6 кг, уксусная кислота — 0,4 кг. Они входят в состав парогазовой смеси, выдуваемой из котла. В зависимости от температуры выдувки диоксид серы может

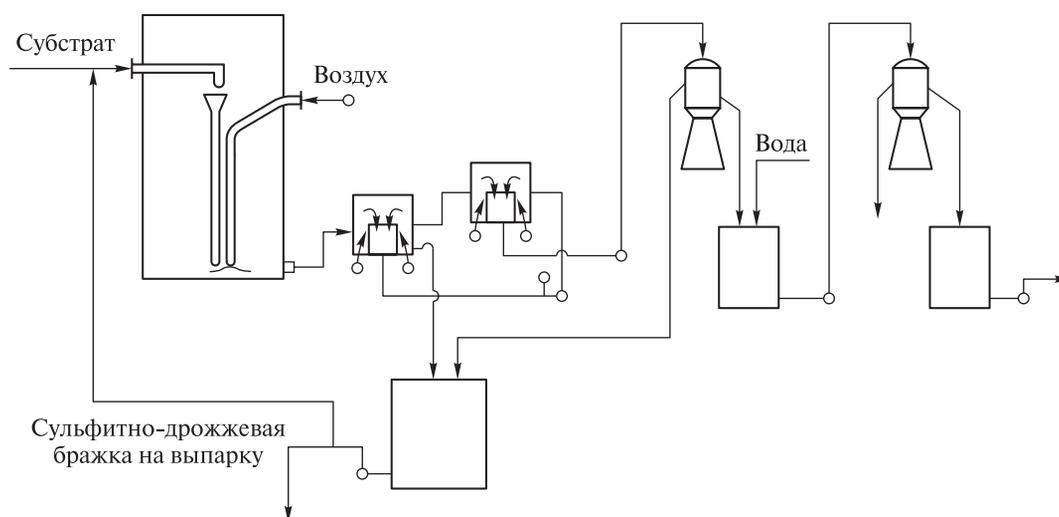


Рис. 28. Схема получения кормовых дрожжей
Fig. 28. Scheme for obtaining feed yeast

составлять от 20 до 85 % объема газов, выдуваемых из котла без учета паров воды [44].

Частичное использование диоксида серы было предусмотрено еще в патенте Тилмана (1866): «Газ, который нужно будет удалить из котла, спустя 6...7 ч после начала варки нужно направить соответствующим образом в устроенный конденсатор, чтобы там его поглотить холодной водой и вновь использовать для второй варки».

Митчерлих в 1874 г. предлагал диоксид серы, выделяемый из котла вместе с паром, направлять в кислотную башню — турму Митчерлиха вместе с газом из серной печи, а Кельнер в 1882 г. предлагал охлаждать продукты сдувок в специальном холодильнике и направлять крепкий конденсат в свежую кислоту, а слабый — в сток. Отдувочные газы Кельнер в 1890 г. предложил использовать для нагревания свежей кислоты путем пропуска их через змеевик. Несколько позднее, норвежцы Дреусен, Хартвиг и Вииг предложили пропускать газообразные продукты непосредственно через кислоту для ее нагрева и укрепления перед подачей в котел [44]. Все эти новшества мало использовались в промышленном производстве как у нас в стране, так и за рубежом.

Установки по регенерации диоксида серы в 1920-е годы на наших предприятиях, таких как Кедровский, Окуловский и другие, представляли собой открытые или закрытые сборники, переоборудованные из старых варочных котлов, в которые через холодильники поступали сдувочные продукты, а непоглощенные газы направлялись в чаны с холодной водой, образуя кислотную воду. В 1930-е годы на отечественных предприятиях стали использовать специальные поглотительные баки для сдувочных газов, снабженные для их подачи спирально расположенными на дне трубами

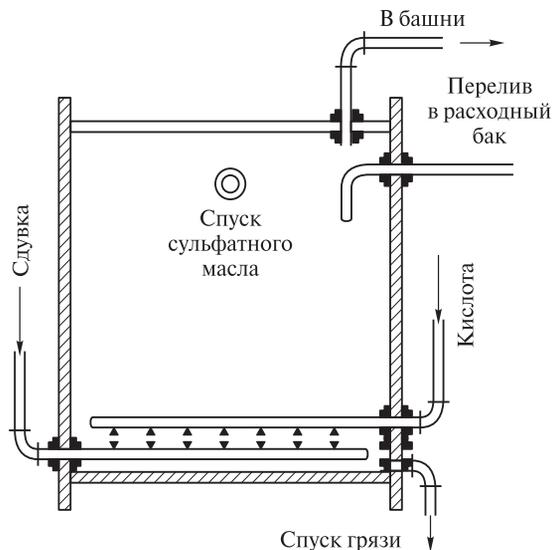


Рис. 29. Схема поглотительного бака газообразных веществ
Fig. 29. Diagram of an absorption tank for gaseous substances

с мелкими отверстиями для барботаж через жидкий слой турменской кислоты, подающейся непрерывно через нижнюю часть бака (рис. 29).

Баки снабжались устройством для спуска сульфитного масла состоящего в основном из цимола, направляемого в специальный сборник [14].

При холодной регенерации продукты сдувки из котла направлялись в трубчатый холодильник, где охлаждались до 35...45 °С и поступали в поглотительный бак, из которого перетекали в бак с варочной кислотой для закачивания в котел. Непоглощенные газы поступали в дополнительный конденсатор с керамической насадкой, орошаемой турменской кислотой, а затем в турму Митчерлиха, заполненную известняком, орошаемым холодной водой (рис. 30) [44].

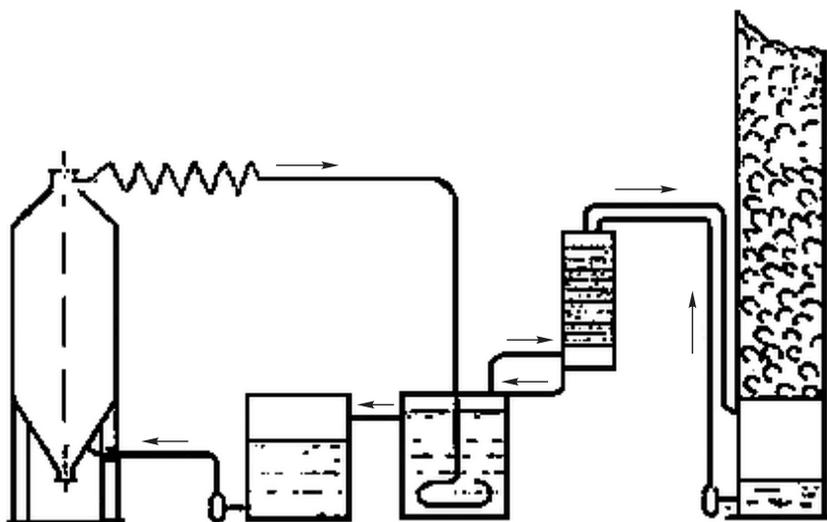


Рис. 30. Схема регенерационной установки CO₂
Fig. 30. Scheme of CO₂ regeneration plant

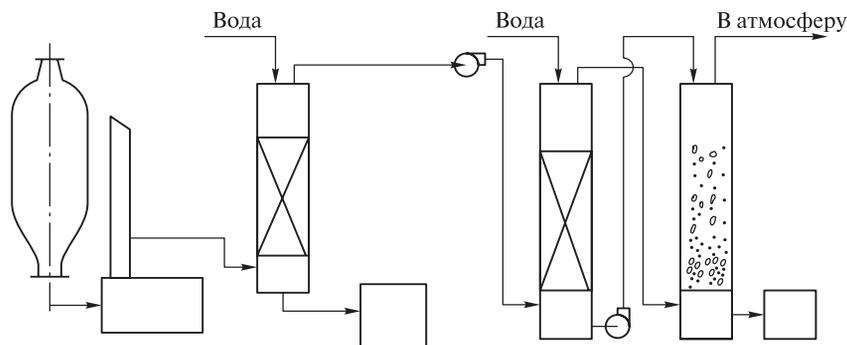


Рис. 31. Схема установки регенерации SO_2 и тепла из паров вскипания
Fig. 31. Diagram of the installation for the regeneration of SO_2 and heat from boiling vapors

При горячей регенерации тепло сдувок использовали для нагрева кислоты, а поглощение ею SO_2 осуществляли при большом давлении [13, 46].

В 1950-е годы стали использовать для регенерации тепла и SO_2 паров вскипания черного щелока при его выдувке из котла в герметичные счежи (рис. 31) [13].

В 1963 г. В. Сомером был разработан метод получения жидкого диоксида серы при охлаждении сдувочных газов до $15...20\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении $0,4...0,5\text{ МПа}$ [14, 54].

Из органических соединений сдувочных газов утилизируется только цимол, содержащий до 15 % смеси сесквитерпенов, борнеола, фурфурола и некоторых других природных соединений.

Выделение и очистка фурфурола не производятся, хотя еще в 1960-е годы профессор Б.Д. Богомолым (1914–1999, Архангельск) был предложен метод и схема его очистки [4, 14].

Выводы

Анализ исторических аспектов развития технологии использования щелочных компонентов делигнификационных технологий растительного сырья показывает, что сложнейшие по компонентному составу и агрессивности сред перерабатываемые смеси не позволяют с приемлемой технологической эффективностью осуществлять их полное рациональное использование. Разработка усовершенствованных технологий практически была приостановлена на рубеже начала — середины XX в. и сегодня нуждается в современном реформировании, учитывая новейшие достижения в области организации безопасных и эффективных процессов, связанных с массопереносом в многокомпонентных средах в технологиях химической переработки древесного сырья.

Ввиду наличия неограниченных ресурсов древесного сырья, из которого можно получать широкий спектр полезных продуктов, очевидна целесообразность продолжения исследований и разработок в данном направлении с учетом экологизации современных технологий.

Список литературы

- [1] Liu T., Du G., Wu Y., Liu C., Yang H., Ni K., Yin C., Ran X., Gao W., Yang L. Activated wood surface and functionalized cellulose co-building strong chemical wood bonding performance // *Carbohydrate Polymers*, 2023, v. 305, no. 4, p. 120573. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120573>
- [2] Rajendran N., Runge T., Bergman R.D., Nepal P., Houtman C. Techno-economic analysis and life cycle assessment of cellulose nanocrystals production from wood pulp // *Bioresource Technology*, 2023, v. 377, no. 6, p. 128955. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128955>
- [3] He Z., Wang M., Ma S. Porous lignin-based composites for oil/water separation: A review // *International J. of Biological Macromolecules*, 2024, v. 260, no. 3, p. 129569. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129569>
- [4] Мюллер Ф. Производство бумаги и его оборудование. В 3-х т. М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство, 1931. Т. 1. Ч. 1. 228 с.
- [5] Kuai B., Xu Q., Zhan T., Lv J., Cai L., Gong M., Zhang Y. Development of super dimensional stable poplar structure with fire and mildew resistance by delignification/densification of wood with highly aligned cellulose molecules // *International J. of Biological Macromolecules*, 2024, v. 257, no. 2, 128572. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128572>
- [6] 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 1 // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2022. Т. 26. № 1. С. 97–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113
- [7] Rummukainen H., Horhammer H., Kuusela P., Kilpi J., Sirvio J., Makela M. Traditional or adaptive design of experiments? A pilot-scale comparison on wood delignification // *Heliyon*, 2024, v. 10, no. 1, e24484. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24484>
- [8] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. 2-е изд. М.: Лесная пром-сть, 1990. Т. 2. 597 с.
- [9] Пен Р.З. Технология целлюлозы. В 2-х т. Красноярск: Изд-во СибГТУ, 2006. 349 с.
- [10] Gonzalez G., Ehman N., Felissia F.E., Area M.C. Strategies towards a green solvent biorefinery: Efficient delignification of lignocellulosic biomass residues by gamma-valerolactone/water catalyzed system // *Industrial Crops and Products*, 2023, v. 205, no. 12, p. 117535. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117535>
- [11] Jamaldeen S.B., Kurade M.B., Basak B., Yoo C.G., Oh K.K., Jeon B.H., Kim T.H. A review on physico-chemical delignification as a pretreatment of lignocellulosic bio-

- mass for enhanced bioconversion // *Bioresource Technology*, 2022, v. 346, no. 2, p. 126591. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126591>
- [12] Непенин Н.Н. Производство целлюлозы. М.: Гослестехиздат, 1940. 992 с.
- [13] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 2-х т. М.: Гослестехиздат 1963. Т. 2. 936 с.
- [14] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 2-х т. М.: Гослестехиздат 1956. Т. 1. 748 с.
- [15] Sihelnik S., Krumpolec R., Tučekova Z.K., Kelar J., Stupavska M., Cernak M., Kovacic D. Atmospheric-pressure air plasma sources for cleaning and activation of float soda-lime glass: Effects and comparison // *Surfaces and Interfaces*, 2023, v. 40, no. 8, p. 103080. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103080>
- [16] Jiang Z., Du C., Xu J., Wang M. Research on baking soda media blasting technology for achieving the cleaner production for stripping PTFE coatings in food utensils remanufacturing process: FEM analysis and economic appraisal // *J. of Cleaner Production*, 2023, v. 425, no. 11, p. 138977. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138977>
- [17] 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
- [18] Iskalieva A., Yimmou B.M., Gogate P.R., Horvath M., Horvath P.G., Csoka L. Cavitation assisted delignification of wheat straw: A review // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, v. 19, no. 10, pp. 984–993. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.02.007>
- [19] Головин А.А. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. М.: Лесная пром-сть, 1988. 288 с.
- [20] Pereira G.N., Cesca K., Cubas A.L., Bianchet R.T., Junior S.E., Zanella E., Stambuk B.U., Poletto P., de Oliveira D. Non-thermal plasma as an innovative pretreatment technology in delignification of brewery by-product // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2021, v. 74, no. 12, p. 102827. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102827>
- [21] Mondal S., Neogi S., Chakraborty S. Experimental and kinetic analyses of delignification of lignocellulosic grass with minimal holocellulose loss during pretreatment // *Bioresource Technology Reports*, 2023, v. 23, no. 9, p. 101549. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101549>
- [22] Zahoor A., Madadi M., Nazar M., Waqas S., Shah A., Li N., Imtiaz M., Zhong Z., Zhu D. Green alkaline fractionation of sugarcane bagasse at cold temperature improves digestibility and delignification without the washing processes and release of hazardous waste // *Industrial Crops and Products*, 2023, v. 200 A, no. 9, p. 116815. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116815>
- [23] Desservettaz M., Pikridas M., Stavroulas I., Bougiatioti A., Liakakou E., Hatzianastassiou N., Sciari F., Michalopoulos N., Boursoukidis E. Emission of volatile organic compounds from residential biomass burning and their rapid chemical transformations // *Science of The Total Environment*, 2023, v. 903, no. 12, p. 166592. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166592>
- [24] Pola L., Collado S., Worner M., Hornung U., Diaz M. Valorisation of the residual aqueous phase from hydrothermally liquefied black liquor by persulfate-based advanced oxidation // *Chemosphere*, 2023, v. 339, no. 10, p. 139737. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139737>
- [25] Богомолов Б.Д., Соколова А.А. Побочные продукты сульфат-целлюлозного производства. М.: Гослестехиздат, 1962. 436 с.
- [26] Производство полуфабрикатов и бумаги / под ред. И.И. Ковалевского. В 3-х т. М.: НТС Бумпром, 1929. Т. 1. Ч. 6.
- [27] Кононов Г.Н., Азаров В.И., Розуваев Д.В. Изучение процессов структурирования при термоллизе лигнинодержавшего сырья // *Научные труды МГУЛ*, 1998. Вып. 290. С. 90.
- [28] Golovko A.K., Grin'ko A.A. Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis // *Petroleum Chemistry*, 2018, v. 58, no. 8, pp. 599–606.
- [29] Verdross P., Guincharde S., Woodward R., Bismarck A. Black liquor-based epoxy resin: Thermosets from untreated kraft lignin // *Chemical Engineering J.*, 2023, v. 475, no. 11, p. 145787. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145787>
- [30] Duangkaew N., Lacson C.F., Grisdanurak N., Neramittagapong S., de Luna M.D. Lignin extraction from kraft black liquor and its conversion to phenol-rich oil by hydrothermal liquefaction process // *Bioresource Technology Reports*, 2024, v. 25, no. 2, p. 101759. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101759>
- [31] Химия и использование лигнина / под ред. В.Н. Сергеева. Рига: Зинатне, 1974. 480 с.
- [32] Wang T., Zhang Q., Xiong Q., Huang J., Du D., Liu B., Xue Y. Effect of wood sawdust on pyrolytic performance of dyeing sludge: Focusing on the sulfur migration and transformation // *Separation and Purification Technology*, 2023, v. 323, no. 10, p. 124421. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124421>
- [33] Ghaffari R., Arumughan V., Larsson A. Specific ion effects on lignin adsorption and transport through cellulose confinements // *J. of Colloid and Interface Science*, 2024, v. 653 B, no. 1, pp. 1662–1670. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.037>
- [34] Manufacture of lignin microparticles by anti-solvent precipitation: Effect of preparation temperature and presence of sodium dodecyl sulfate // *Food Research International*, 2014, v. 66, no. 12, pp. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.08.046>
- [35] Shah S.W., Xu Q., Ullah M.W., Sethupathy Z.S., Morales G.M., Sun J., Zhu D. Lignin-based additive materials: A review of current status, challenges, and future perspectives // *Additive Manufacturing*, 2023, v. 74, no. 7, p. 103711. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103711>
- [36] Азаров В.И., Кононов Г.Н., Зайцева Г.В. Исследование модификации карбамидоформальдегидных олигомеров техническими лигнинами и продуктами на их основе // *Научные труды МЛТИ*, 1989. Вып. 215. С. 120–123.
- [37] Производство полуфабрикатов и бумаги. В 3-х т. / под ред. И.И. Ковалевского. М.: НТС Бумпром, 1929. Т. 1. Ч. 4.
- [38] Mzimba N.F., Moteete A., van Vuuren S. Southern African plants used as soap substitutes; phytochemical, antimicrobial, toxicity and formulation potential // *South African J. of Botany*, 2023, v. 163, no. 12, pp. 673–683. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.11.002>
- [39] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Экология, 1994. Т. 3. 590 с.
- [40] Ham J.E., Wells J.R. Surface chemistry of a pine-oil cleaner and other terpene mixtures with ozone on vinyl flooring tiles // *Chemosphere*, 2011, v. 83, no. 4, pp. 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.03>
- [41] Laurichesse S., Averous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // *Progress in Polymer Science*, 2014, v. 39, no.7, pp. 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
- [42] Wenzl H.F. The production of pulp by alkaline reagents // *The Chemical Technology of Wood: Academic Press*, 1970, pp. 507–657. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-743450-6.50013-7>

- [43] He Q., Chen H. Increased efficiency of butanol production from spent sulfite liquor by removal of fermentation inhibitors // *J. of Cleaner Production*, 2020, v. 263, no. 8, 121356. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121356>
- [44] Никитин В.Н. Теоретические основы делигнификации. Л.: Лесная пром-сть, 1981. 295 с.
- [45] Al-Kaabi Z., Pradhan R., Thevathasan N., Gordon A., Chiang Y.W., Dutta A. Bio-carbon production by oxidation and hydrothermal carbonization of paper recycling black liquor // *J. of Cleaner Production*, 2019, v. 213, no. 3, pp. 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.175>
- [46] Лесохимические продукты сульфат-целлюлозного производства. М.: Лесная пром-сть, 1988. 288 с.
- [47] Фотиев С.А. Технология бумаги. В 4-х т. М.-Л.: Гослестехиздат, 1938. Т. 3. 560 с.
- [48] Химия древесины. Ч. I. Лигнин и его использование / под ред. П.Н. Одинцова. Рига: Зинатне, 1968. 399 с.
- [49] Смоляницкий Б.З., Зайцев А.Н. Регенерация сульфатных щелоков. М.: Лесная пром-сть, 1987. 312 с.
- [50] Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. М.: Лесная промышленность, 1976. Т. 1. 624 с.
- [51] Кононов Г.Н., Буглай Б.М., Азаров В.И., Рыбин Б.М., Ерохин С.Н. Водорастворимые композиции для декоративно-защитной отделки древесины // *ИзВУЗ Лесной журнал*, 1985. № 2. С. 65.
- [52] Zhang L., Larsson A., Moldin A., Edlund U. Comparison of lignin distribution, structure, and morphology in wheat straw and wood // *Industrial Crops and Products*, 2022, v. 187 B, no. 11, p. 115432. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115432>
- [53] Demirbas M.F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review // *Applied Energy*, 2009, v. 86, no. 11, pp. S151–S161. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.043>
- [54] Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. М.: Лесная пром-сть, 1981. 224 с.
- [55] Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983. 200 с.
- [56] Кошмаров Н.Ф., Летонмяки М.Н., Пиллогина Л.Г. Сульфатный черный щелок и его использование. М.: Лесная пром-сть, 1969. 184 с.

Сведения об авторах

Кононов Георгий Николаевич — канд. техн. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», (Мытищинский филиал), академик РАЕН, уч. секретарь секции «Химия и химическая технология древесины» РХО им. Д.И. Менделеева, kononov@bmstu.ru

Иванкин Андрей Николаевич  — д-р хим. наук, академик МАН ВШ, профессор кафедры химии и химических технологий в лесном комплексе, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», (Мытищинский филиал), aivankin@inbox.ru

Сердюкова Юлия Владимировна — ст. преподаватель, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», (Мытищинский филиал), caf-htdip@bmstu.ru

Петухов Владимир Алексеевич — студент, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), porovivviv24@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2023

Одобрено после рецензирования 31.01.2024

Принята к публикации 17.10.2024

WOOD AS A CHEMICAL RAW MATERIAL. HISTORY AND MODERNITY.

VI. NON-CELLULOSE WOOD DELIGNIFICATION PRODUCTS AS A SOURCE OF ENERGY AND RAW MATERIAL FOR CHEMICAL PROCESSING

G.N. Kononov, A.N. Ivankin[✉], Yu.V. Serdyukova, V.A. Petukhov

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

aivankin@inbox.ru

The article is devoted to the history of the study and use of non-cellulose wood delignification products by alkaline and sulfite methods, using substances contained in waste lyes and gas blows and carried out in wood delignification processes. The processes of regeneration of soda and sulfate delignification liquors and their instrumental design, formed at the historical stages of development, are described in detail. The methods of using by-products of alkaline delignification, which are not used as energy carriers in the processes of regeneration of lyes, as well as the entire complex of compounds formed during sulfite delignification using chemical and biochemical processing methods against the historical background of the development of chemical wood technology, are considered. This article is the sixth in the series «Wood as a chemical raw material. History and modernity»; previous parts were published earlier in the Forestry Bulletin, 2020, t. 24, no. 1, no. 5; 2021, t. 25, no. 1, no. 3, no. 5.

Keywords: lye, regeneration, alkaline lignin, lignosulfonates

Suggested citation: Kononov G.N., Ivankin A.N., Serdyukova Yu.V., Petukhov V.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. VI. Netsellyuloznye produkty delignifikatsii drevesiny kak istochnik energii i syr'ya dlya khimicheskoy pererabotki* [Wood as a chemical raw material. History and modernity. VI. Non-cellulose wood delignification products as a source of energy and raw material for chemical processing]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2024, vol. 28, no. 6, pp. 76–103. DOI: 10.18698/2542-1468-2024-6-76-103

References

- [1] Liu T., Du G., Wu Y., Liu C., Yang H., Ni K., Yin C., Ran X., Gao W., Yang L. Activated wood surface and functionalized cellulose co-building strong chemical wood bonding performance. *Carbohydrate Polymers*, 2023, v. 305, no. 4, p. 120573. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120573>
- [2] Rajendran N., Runge T., Bergman R.D., Nepal P., Houtman C. Techno-economic analysis and life cycle assessment of cellulose nanocrystals production from wood pulp. *Bioresource Technology*, 2023, v. 377, no. 6, p. 128955. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128955>
- [3] He Z., Wang M., Ma S. Porous lignin-based composites for oil/water separation: A review. *International J. of Biological Macromolecules*, 2024, v. 260, no. 3, p. 129569. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129569>
- [4] Müller F. *Proizvodstvo bumagi i ego oborudovanie* [Paper Production and Its Equipment]. In 3 vol. Moscow-Leningrad: State Scientific and Technical Publishing House, 1931, v. 1, part 1, 228 p.
- [5] Kuai B., Xu Q., Zhan T., Lv J., Cai L., Gong M., Zhang Y. Development of super dimensional stable poplar structure with fire and mildew resistance by delignification/densification of wood with highly aligned cellulose molecules. *International J. of Biological Macromolecules*, 2024, v. 257, no. 2, p. 128572. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128572>
- [6] 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
- [7] Rummukainen H., Horhammer H., Kuusela P., Kilpi J., Sirvio J., Makela M. Traditional or adaptive design of experiments? A pilot-scale comparison on wood delignification. *Heliyon*, 2024, v. 10, no. 1, e24484. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24484>
- [8] Nepenin N.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Cellulose Technology]. In 3 v. Moscow: Lesnaya promyshlennost [Forest industry], 1990, v. 2, 597 p.
- [9] Pen R.Z. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Cellulose technology]. In 2 v. Krasnoyarsk: SibSTU, 2006, 349 p.
- [10] Gonzalez G., Ehman N., Felissia F.E., Area M.C. Strategies towards a green solvent biorefinery: Efficient delignification of lignocellulosic biomass residues by gamma-valerolactone/water catalyzed system. *Industrial Crops and Products*, 2023, v. 205, no. 12, p. 117535. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117535>
- [11] Jamaldeen S.B., Kurade M.B., Basak B., Yoo C.G., Oh K.K., Jeon B.H., Kim T.H. A review on physico-chemical delignification as a pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource Technology*, 2022, v. 346, no. 2, p. 126591. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126591>
- [12] Nepenin N.N. *Proizvodstvo tsellyulozy* [Cellulose production]. Moscow–Leningrad: Goslestekhizdat, 1940, 992 p.
- [13] Nepenin H.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Cellulose technology]. In 2 v. Moscow: Goslesbumizdat 1963, v. 2, 936 p.
- [14] Nepenin N.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Cellulose technology]. In 2 v. Moscow: Goslesbumizdat, 1956, v. 1, 748 p.
- [15] Sihelnik S., Krumpolec R., Tučekova Z.K., Kelar J., Stupavská M., Cernak M., Kovacik D. Atmospheric-pressure air plasma sources for cleaning and activation of float soda-lime glass: Effects and comparison. *Surfaces and Interfaces*, 2023, v. 40, no. 8, p. 103080. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103080>
- [16] Jiang Z., Du C., Xu J., Wang M. Research on baking soda media blasting technology for achieving the cleaner production for stripping PTFE coatings in food utensils remanufacturing process: FEM analysis and economic appraisal. *J. of Cleaner Production*, 2023, v. 425, no. 11, p. 138977. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138977>

- [17] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Ju.V., Zhukova V.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'ye. 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
- [18] Iskalieva A., Yimmou B.M., Gogate P.R., Horvath M., Horvath P.G., Csoka L. Cavitation assisted delignification of wheat straw: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, v. 19, no. 10, pp. 984–993. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.02.007>
- [19] Golovin A.A. *Lesokhimicheskie produkty sul'fat-tsellyuloznogo proizvodstva* [Forest chemical products of sulfate cellulose production]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1988, 288 p.
- [20] Pereira G.N., Cesca K., Cubas A.L., Bianchet R.T., Junior S.E., Zanella E., Stambuk B.U., Poletto P., de Oliveira D. Non-thermal plasma as an innovative pretreatment technology in delignification of brewery by-product. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2021, v. 74, no. 12, p. 102827. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102827>
- [21] Mondal S., Neogi S., Chakraborty S. Experimental and kinetic analyses of delignification of lignocellulosic grass with minimal holocellulose loss during pretreatment. *Bioresource Technology Reports*, 2023, v. 23, no. 9, p. 101549. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101549>
- [22] Zahoor A., Madadi M., Nazar M., Waqas S., Shah A., Li N., Imtiaz M., Zhong Z., Zhu D. Green alkaline fractionation of sugarcane bagasse at cold temperature improves digestibility and delignification without the washing processes and release of hazardous waste. *Industrial Crops and Products*, 2023, v. 200 A, no. 9, p. 116815. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116815>
- [23] Desservettaz M., Pikridas M., Stavroulas I., Bougiatioti A., Liakakou E., Hatzianastassiou N., Sciare J., Mihalopoulos N., Boutsoukidis E. Emission of volatile organic compounds from residential biomass burning and their rapid chemical transformations. *Science of the Total Environment*, 2023, v. 903, no. 12, p. 166592. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166592>
- [24] Pola L., Collado S., Worner M., Hornung U., Diaz M. Valorisation of the residual aqueous phase from hydrothermally liquefied black liquor by persulphate-based advanced oxidation. *Chemosphere*, 2023, v. 339, no. 10, p. 139737. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139737>
- [25] Bogomolov B.D., Sokolova A.A. *Pobochnye produkty sul'fat-tsellyuloznogo proizvodstva* [By-products of sulfate cellulose production]. Moscow: Goslesbumizdat, 1962, 436 p.
- [26] *Proizvodstvo polufabrikatov i bumagi* [Production of semi-finished products and paper]. Ed. I. I. Kovalevsky. In 3 v. Moscow: NTS Bumprom, 1929, v. 1, part 6.
- [27] Kononov G.N., Azarov V.I., Rozuvaev D.V. *Izuchenie protsessov strukturirovaniya pri termolize ligninsoderzhashchego syr'ya* [Study of structuring processes during thermolysis of lignin-containing raw materials]. *Nauchnye trudy MGUL* [Scientific works of Moscow State University of Forestry], 1998, iss. 290, p. 90.
- [28] Golovko A.K., Grin'ko A.A. Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis. *Petroleum Chemistry*, 2018, v. 58, no. 8, pp. 599–606.
- [29] Verdross P., Guinchar S., Woodward R., Bismarck A. Black liquor-based epoxy resin: Thermosets from untreated kraft lignin. *Chemical Engineering J.*, 2023, v. 475, no. 11, p. 145787. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145787>
- [30] Duangkaew N., Lacson C.F., Gridanurak N., Neramittagapong S., de Luna M.D. Lignin extraction from kraft black liquor and its conversion to phenol-rich oil by hydrothermal liquefaction process. *Bioresource Technology Reports*, 2024, v. 25, no. 2, p. 101759. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101759>
- [31] *Khimiya i ispol'zovanie lignina* [Chemistry and use of lignin]. Ed. V. N. Sergeev. Riga: Zinatne, 1974, 480 p.
- [32] Wang T., Zhang Q., Xiong Q., Huang J., Du D., Liu B., Xue Y. Effect of wood sawdust on pyrolytic performance of dyeing sludge: Focusing on the sulfur migration and transformation. *Separation and Purification Technology*, 2023, v. 323, no. 10, p. 124421. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124421>
- [33] Ghaffari R., Arumughan V., Larsson A. Specific ion effects on lignin adsorption and transport through cellulose confinements. *J. of Colloid and Interface Science*, 2024, v. 653 B, no. 1, pp. 1662–1670. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.037>
- [34] Manufacture of lignin microparticles by anti-solvent precipitation: Effect of preparation temperature and presence of sodium dodecyl sulfate. *Food Research International*, 2014, v. 66, no. 12, pp. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.08.046>
- [35] Shah S.W., Xu Q., Ullah M.W., Sethupathy Z.S., Morales G.M., Sun J., Zhu D. Lignin-based additive materials: A review of current status, challenges, and future perspectives. *Additive Manufacturing*, 2023, v. 74, no. 7, p. 103711. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103711>
- [36] Azarov V.I., Kononov G.N., Zaytseva G.V. *Issledovanie modifikatsii karbamidoformal'degidnykh oligomerov tekhnicheskimi ligninami i produktami na ikh osnove* [Study of modification of urea-formaldehyde oligomers with technical lignins and products based on them]. *Scientific works of MLTI* [Scientific works of Moscow State University of Forestry], 1989, iss. 215, pp. 120–123.
- [37] *Proizvodstvo polufabrikatov i bumagi* [Production of semi-finished products and paper]. In 3 v. Ed. I.I. Kovalevsky. Moscow: NTS Bumprom, 1929, v. 1, part 4.
- [38] Mzimba N.F., Moteete A., van Vuuren S. Southern African plants used as soap substitutes; phytochemical, antimicrobial, toxicity and formulation potential. *South African J. of Botany*, 2023, v. 163, no. 12, pp. 673–683. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.11.002>
- [39] Nepenin N.N. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Cellulose technology]. In 3 v. Moscow: Ecology, 1994, v. 3, 590 p.
- [40] Ham J.E., Wells J.R. Surface chemistry of a pine-oil cleaner and other terpene mixtures with ozone on vinyl flooring tiles. *Chemosphere*, 2011, v. 83, no. 4, pp. 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.03>
- [41] Laurichesse S., Averous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 2014, v. 39, no. 7, pp. 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
- [42] Wenzl H.F. The production of pulp by alkaline reagents. *The Chemical Technology of Wood*: Academic Press, 1970, pp. 507–657. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-743450-6.50013-7>
- [43] He Q., Chen H. Increased efficiency of butanol production from spent sulfite liquor by removal of fermentation inhibitors. *J. of Cleaner Production*, 2020, v. 263, no. 8, p. 121356. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121356>
- [44] Nikitin V.N. *Teoreticheskie osnovy delignifikatsii* [Theoretical foundations of delignification]. Leningrad: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1981, 295 p.

- [45] Al-Kaabi Z., Pradhan R., Thevathasan N., Gordon A., Chiang Y.W., Dutta A. Bio-carbon production by oxidation and hydrothermal carbonization of paper recycling black liquor. *J. of Cleaner Production*, 2019, v. 213, no. 3, pp. 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.175>
- [46] *Lesokhimicheskie produkty sul'fat-tsellyuloznogo proizvodstva* [Forest chemical products of sulfate cellulose production]. Moscow: Lesnaya promyshlennost [Forest industry], 1988, 288 p.
- [47] Fotiev S.A. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. In 4 v. Moscow–Leningrad: Goslestekhzdat, 1938, t. 3, 560 p.
- [48] *Khimiya drevesiny. Ch. I. Lignin i ego ispol'zovanie* [Chemistry of wood. Part I. Lignin and its use]. Ed. P.N. Odintsova. Riga: Zinatne, 1968, 399 p.
- [49] Smolyanitskiy B.Z., Zaytsev A.N. *Regeneratsiya sul'fatnykh shchelokov* [Regeneration of sulfate liquors]. Moscow: Lesnaya promyshlennost [Forest industry], 1987, 312 p.
- [50] Nepenin N.H. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Cellulose technology]. In 3 volumes. Moscow: Lesnaya promyshlennost [Forest industry], 1976, t. 1, 624 p.
- [51] Kononov G.N., Buglay B.M., Azarov V.I., Rybin B.M., Erokhin S.N. *Vodorastvorimye kompozitsii dlya dekorativno-zashchitnoy otdelki drevesiny* [Water-soluble compositions for decorative and protective finishing of wood]. *Lesnoy Zhurnal* (Russian Forestry Journal), 1985, no. 2, p. 65.
- [52] Zhang L., Larsson A., Moldin A., Edlund U. Comparison of lignin distribution, structure, and morphology in wheat straw and wood. *Industrial Crops and Products*, 2022, v. 187 B, no. 11, p. 115432. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115432>
- [53] Demirbas M.F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 2009, v. 86, no. 11, pp. S151–S161. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.043>
- [54] Sapotnitskiy S.A. *Ispol'zovanie sul'fitnykh shchelokov* [Use of sulfite lyes]. Moscow: Lesnaya promyshlennost [Forest industry], 1981, 224 p.
- [55] Chudakov M.I. *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina* [Industrial use of lignin]. Moscow: Lesnaya promyshlennost [Forest industry], 1983, 200 p.
- [56] Koshmarov N.F., Letonmyaki M.N., Pilyugina L.G. *Sul'fatnyy chernyy shchelok i ego ispol'zovanie* [Sulfate black liquor and its use]. Moscow: Lesnaya promyshlennost [Forest industry], 1969, 184 p.

Authors' information

Kononov Georgy Nikolaevich — Dr. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technologies in the Forestry Complex, BMSTU (Mytishchi branch), Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, academician, Secretary of the section «Chemistry and Chemical Technology of Wood» of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society, kononov@bmstu.ru

Ivankin Andrey Nikolayevich  — Dr. Sci. (Chem.), Member of the International Higher Education Academy of Sciences (IHEAS), Professor of the Department of Chemistry, BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@inbox.ru

Serdyukova Yuliya Vladimirovna — Senior Lecturer, BMSTU (Mytishchi branch), caf-htdip@bmstu.ru

Petukhov Vladimir Alekseevich — student, BMSTU (Mytishchi branch), popoviviv24@gmail.com

Received 01.11.2023.

Approved after review 31.01.2024.

Accepted for publication 17.10.2024.

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