

УДК 676.166

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ (ОБЗОР)

© *Р.З. Пен**, *Н.В. Каретникова*, *И.Л. Шапиро*

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: robertpen@yandex.ru

Обзор публикаций по результатам исследований в области делигнификации растительного сырья пероксидом водорода и пероксосоединениями, выполненных в СибГУ после опубликования предыдущего обзора авторов по той же тематике в 2005 г. В основном эти исследования направлены на решение следующих задач: уточнение технологических характеристик процесса делигнификации хвойной древесины каталитическим комплексом, включающим диоксид титана, вольфрамат и молибдат натрия, серную кислоту; интенсификация пропитки древесины пероксидным варочным раствором с использованием вакуумирования и ультразвука; получение и оценка свойств пероксидной целлюлозы из стеблей пшеничной соломы, изучение особенностей отбеливания соломенной целлюлозы, разработка одностадийного процесса получения микрокристаллической целлюлозы; концентрирование раствора органических веществ отработанного пероксидного шелока ультрафильтрацией, оценка их теплотворной способности.

Ключевые слова: делигнификация, пероксидная целлюлоза, пероксикомплексы, солома, катализ делигнификации, диоксид титана, вольфраматы, молибдаты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (номер темы FEFE-2020-0016).

Введение

В 1995 г. в Сибирском государственном технологическом университете (сейчас СибГУ им. М.Ф. Решетнева) были начаты исследования в области теории и технологии катализируемой делигнификации древесины пероксидом водорода и пероксикислотами. Их результаты за период до 2005 г. отражены в обзоре [1] и монографиях [2, 3].

Работа в указанном направлении в СибГУ продолжается. Результаты завершенных к настоящему времени и опубликованных после 2005 года этапов исследования представлены в предлагаемом обзоре.

Каталитические свойства диоксида титана

В работе О.В. Яценковой [4] под руководством Б.Н. Кузнецова (Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск) впервые предпринята попытка получить пероксидную целлюлозу из древесины с использованием гетерогенного катализатора диоксида титана. В результате выполненных экспериментов установлено, что основные закономерности процесса делигнификации в присутствии TiO_2 во многом

аналогичны наблюдаемым закономерностям делигнификации в присутствии растворимых катализаторов, таких как H_2SO_4 и H_2MoO_4 .

Ниже приведены результаты выполненных в СибГУ исследований каталитической активности диоксида титана в смеси с вольфраматно-молибдатным катализатором и серной кислотой при пероксидной варке древесины [5–9].

Пен Роберт Зусьевич – доктор технических наук, профессор, e-mail: robertpen@yandex.ru

Каретникова Наталья Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru

Шапиро Ида Львовна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, e-mail: robertpen@yandex.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Древесину ели в виде крупных опилок подвергали двухступенчатым пероксидным варкам. Первая (окислительная) ступень включала обработку древесины водным 16-процентным раствором пероксида водорода в присутствии катализаторов при постоянной температуре 80 °С и гидромодуле 5. Доли каталитических добавок (серной кислоты, диоксида титана, молибдата и вольфрамата натрия) в их смеси варьировали при неизменном суммарном количестве 0.1 моль/дм³. После промывки твердого остатка проводили вторую ступень – щелочную экстракцию при концентрации NaOH 4% и температуре 80 °С.

Установлено, что молибдат и вольфрамат натрия интенсивно катализируют процесс разложения пероксида водорода, в то время как диоксид титана обладает явно выраженным стабилизирующим эффектом по отношению к пероксиду водорода, сравнимым с действием серной кислоты.

Наиболее высокий выход волокнистой целлюлозы получен при варке со смешанным катализатором, состоящим из равных мольных долей Na₂MoO₄ и TiO₂, а наилучшую селективность делигнификации обеспечивает использование тройных систем катализаторов H₂SO₄–Na₂MoO₄–Na₂WO₄, H₂SO₄–Na₂MoO₄–TiO₂ и H₂SO₄–Na₂WO₄–TiO₂. Как и следовало ожидать, наименьший выход целлюлозы получен при использовании серной кислоты в качестве катализатора – проявляется ее деструктурирующее действие на легкогидролизуемые полисахариды.

Каталитическая активность диоксида титана в процессе пероксидной делигнификации аналогична активности молибдата натрия, что позволяет применять тройную смесь Na₂WO₄–TiO₂–H₂SO₄ без ухудшения селективности процесса и свойств получаемой целлюлозы.

Интенсификация пропитки древесины

Все успешные лабораторные опыты по пероксидной варке целлюлозы получены при использовании древесной стружки или крупных опилок. Для варки технологической щепы необходимо интенсифицировать лимитирующие стадии варки – диффузию реагентов в щепу и капиллярную пропитку. Для повышения полноты и скорости пропитки щепы пероксидным варочным раствором может быть использовано вакуумирование и воздействие ультразвукового поля. Проверка эффективности этих приемов составила содержание приведенных далее результатов исследования [10].

В эксперименте использовали воздушно-сухую древесину ели в виде «спичек» и щепы нормального размера. Предварительная подготовка включала пропитку древесины варочным раствором различными способами: замачиванием в варочном растворе при температуре 60 °С в течение одного часа; вакуумированием в течение 10 и 30 мин при разрежении 500 мм ртутного столба; воздействием ультразвукового поля (частота 22 кГц, мощность излучателя 20 Вт). Все подготовленные образцы древесины варили по одному режиму: начальная концентрация пероксида водорода – 6.3%; суммарная концентрация смешанного катализатора в варочном растворе 0.1 г·моль/дм³ (молибдат и вольфрамат натрия, серная кислота в отношении соответственно 0.03 : 0.03 : 0.04); гидромодуль 5; температура 98 °С; продолжительность 80 мин.

Анализ полученных результатов показал, что степень измельчения древесины сильно влияет на выход целлюлозы и степень делигнификации. На результатах варки щепы отчетливо проявляется положительное влияние предварительной пропитки. Уже простое замачивание щепы в варочном растворе повышает глубину провара по сравнению с необработанной щепой. В еще большей степени проявляется положительное влияние принудительной пропитки, причем оба способа воздействия, вакуумирование и ультразвуковая обработка, оказали почти одинаковое действие. Те же закономерности проявились при варке более измельченной древесины – спичек, однако в этом случае влияние предварительной пропитки на выход целлюлозы оказалось значительно слабее. Мелкие частицы древесины достаточно глубоко и быстро пропитываются раствором реагентов, вследствие чего принудительная пропитка мало что добавляет к глубине и скорости как проникновения реагентов, так и пероксидной делигнификации.

При пероксидной варке щепы нормальных размеров все рассмотренные способы пропитки позволили значительно уменьшить долю непровара. Наиболее существенный и почти одинаковый по величине эффект достигнут при всех вариантах принудительной пропитки, несколько меньший – при пропитке замачиванием щепы.

Результаты продемонстрировали принципиальную возможность существенного усовершенствования технологии получения пероксидной целлюлозы из технологической щепы путем механохимической интенсификации массообменных процессов как на стадии предварительной пропитки сырья раствором реагентов, так и в ходе собственно варки.

Делигнификация соломы

Использование недревесных растений для производства целлюлозы освоено давно. Экономические преимущества этого вида сырья заключаются, с одной стороны, в возможности обеспечения целлюлозно-бумажных предприятий ежегодно возобновляемым сырьем, по показателям качества сравнимым с коротковолокнистой лиственной древесиной, с другой – решение задачи рентабельной утилизации отходов зернового производства.

Далее приведены результаты изучения процессов пероксидной делигнификации соломы и свойств получаемой целлюлозы [11–15]. Исходным материалом служили стебли пшеницы *Triticum sp.*, заготовленной по окончании вегетационного периода (Емельяновский район, Красноярский край).

Кинетика делигнификации соломы изучена аналогично тому, как это было сделано ранее при изучении кинетики делигнификации древесины в реакционной среде «вода–пероксид водорода–уксусная кислота–перуксусная кислота–катализатор» [16–18].

Отметим наиболее интересные особенности динамики процесса. При варке соломы инактивация лигнина выражена очень слабо. Отсутствие конденсационных явлений отмечалось ранее [16, 17] при пероксидной делигнификации осиновой древесины, в то время как делигнификация сосновой древесины в тех же условиях сопровождалась весьма значительной инактивацией [18]. Эти особенности обусловлены тем, что хвойные лигнины имеют структуру G-типа, поэтому возможно протекание алкилол-фенольных конденсационных процессов по пятому положению ароматического ядра фенил-пропановых структурных единиц (ФПЕ), а для лиственных лигнинов характерна GS-структура, сиригильные фрагменты которой не участвуют в конденсационных процессах по этому механизму. Лигнины стеблей злаковых растений содержат GSH-структуры [19, 20]. По данным Л.С. Кочевой [19], в лигнинах пшеницы, ржи, овса и ячменя усредненное соотношение мономерных единиц гваяцильного (G), сиригильного (S) и *n*-кумарового (H) типов составляет соответственно 100 : 80 : 60, при этом среднее число метоксильных групп, приходящихся на одну ФПЕ, близко к хвойным G-лигнинам, чем, по-видимому, и объясняется обсуждаемая особенность делигнификации.

Эффективные энергии активации процессов делигнификации и конденсации, вычисленные по уравнению Аррениуса, приведены в таблице 1. Их величины близки к определенным ранее [16, 17] для пероксидной делигнификации еловой древесины. Обращает на себя внимание более высокое значение энергии активации для реакции конденсации лигнина в сравнении с энергией активации процесса делигнификации. Следствием этого является более заметная инактивация лигнина при высоких температурах.

При окислительно-органосольвентных варках деструкция полисахаридов значительна. Это связано с существенным вкладом в общий процесс деструкции полисахаридов кислотно-катализируемого расщепления гликозидных связей, которое заметно доминирует над окислительной деструкцией. Сильная деполимеризация целлюлозы имеет место уже на ранних стадиях варки [21]. Она существенно зависит от природы растворителя и соотношения «органический растворитель–вода». Предполагается, что активное превращение лигнина по радикально-цепному механизму способствует деструкции полисахаридов с участием образующихся свободных радикалов.

Пероксид водорода в кислой среде в отсутствие катализатора окисляет компоненты древесины как по радикальному, так и по ионному механизмам [22]. В последнем случае окисление обеспечивается образованием в растворе ионов HO^+ , HO_2^+ , HO_2^- , а также ассоциатов пероксида водорода, активность которых заметно выше вследствие перераспределения электронной плотности в самой молекуле пероксида. В присутствии катализаторов в качестве активной частицы выступают также различные пероксокомплексы.

Гидролиз древесных полисахаридов изучен довольно детально. Исследования В.М. Резникова и др. [23, 24] показали, что окисление компонентов древесины пероксидом водорода в кислой среде протекает преимущественно по гетеролитическому механизму. Полисахариды при катализе минеральными кислотами частично переходят в варочный щелок в виде лигноуглеводного комплекса. Скорость гидролитического расщепления гликозидных связей существенно зависит от строения макромолекул полисахаридов [25].

Таблица 1. Эффективные энергии активации процессов растворения и конденсации лигнина [11]

Процесс	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹	
	древесина ели	стебли пшеницы
Делигнификация	68.1	76.8
Конденсация лигнина	92.4	102.1

Эксперименты, целью которых было изучение динамики растворения полисахаридов в ходе делигнификации [26, 27], включали изотермическую варку измельченной соломы со свежеприготовленной смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды в отношении соответственно 54 : 15 : 31 (по массе) при жидкостном модуле 6 и температуре 70 °С в присутствии каталитических количеств вольфрамата натрия (концентрация в растворе 0.5%). Продолжительность варки варьировали от 45 до 420 мин. Полученные образцы гидролизовали серной кислотой, продукты (сахара) разделяли тонкослойной хроматографией. Так как строение индивидуальных полисахаридов не устанавливали, далее названия «глюканы», «маннаны» и др. относятся не к основной цепи в макромолекуле полисахарида (как это принято в химии древесины), а ко всем фрагментам макромолекул, из которых при гидролизе образуются соответствующие моносахариды – глюкоза, манноза и др.

Глюканы в пшеничной соломе представлены в основном целлюлозой (клетчаткой), а также, возможно, ксилоглюканом, поскольку среди продуктов гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов глюкоза не обнаружена, а в гидролизате трудногидролизуемых – найдено небольшое количество ксилозы. Ксилоглюкан участвует в структуре первичной стенки клеток большинства растений благодаря его ассоциации с целлюлозой посредством водородных связей [28].

Так как в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов отсутствовала глюкоза, но в значительном количестве присутствовала арабиноза, естественно предположить, что источником арабинозы и части ксилозы является арабиноксилан. Это предположение согласуется с опубликованными данными о составе соломы злаков [25].

Второй по содержанию в пшеничной соломе группой полисахаридов являются легкогидролизуемые ксиланы. Согласно опубликованным данным [25, 26], наиболее вероятным соединением в этой группе следует считать арабиноксилан, содержащийся также в некоторых других злаках.

Относительно того, в какой форме присутствуют в пшеничной соломе маннаны, трудно сделать уверенное заключение на основании полученной информации. В составе древесных полисахаридов имеются глюкоманнан и галактоглюкоманнан. Последний из них в соломе отсутствует, так как в гидролизатах не обнаружено галактозы. Древесный глюкоманнан относится к трудногидролизуемым полисахаридам, тогда как при гидролизе соломы все маннаны оказались в группе легкогидролизуемых, а все глюканы – в группе трудногидролизуемых полисахаридов [26].

Основные компоненты, переходящие в раствор в первом периоде пероксидной варки пшеничной соломы (до достижения выхода твердого остатка 80–82%) – лигнин и арабиноксилан. Все полисахариды соломы в большей или меньшей степени подвергаются гидролитической деструкции и окислительным превращениям в ходе варки. Наиболее быстро претерпевают изменения арабинаны. Количество глюканов и ксиланов, основных компонентов твердого остатка, монотонно уменьшается в ходе всей варки.

Измерением спектра диэлектрических потерь изучили релаксационные переходы в целлюлозе. Измеряемым информативным параметром при этом является тангенс угла диэлектрических потерь, величина которого зависит от релаксационных свойств материала, непосредственно связанных с энергией, получаемой молекулами при динамическом воздействии. Важной особенностью, объясняющей применение именно диэлектрических измерений для анализа молекулярной подвижности полимеров, является их чувствительность не только к изменениям сегментальной подвижности макромолекул, но и к проявлениям подвижности боковых и концевых групп, а также отдельных звеньев молекулярных цепей. Зависимость поглощаемой энергии от температуры при воздействии электромагнитного поля с фиксированной частотой представляет собой кривую с несколькими локальными экстремумами. Максимумы поглощения соответствуют температурным интервалам, характеризующимся определенным типом молекулярной подвижности: переходом аморфной фазы из стеклообразной в высокоэластическое или, для частично кристаллизованных полимеров, соответствуют границе аморфной и кристаллической фаз. Древесина, ее высокомолекулярные компоненты и продукты их химической модификации неоднократно изучались диэлектрическими методами [29–31].

Объектом обсуждаемого далее исследования [32] служила солома пшеницы и препараты целлюлозы из нее, полученные изотермической перуксусной варкой в ходе изучения динамики превращения полисахаридов (см. выше [26]) при температуре 70 °С в течение 45, 90 и 420 мин. Определение тангенса угла диэлектрических потерь производили на частоте 1 кГц в диапазоне температур 20–280 °С [33].

Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ от температуры T приведены на рисунке 1. Визуально выделяются две характерные области: низкотемпературная и высокотемпературная, с границей между ними в интервале температур 120–130 °С.

У всех исследованных образцов пик низкотемпературных диэлектрических потерь наблюдается при температуре около 60 °С. По ходу варки высота пика снижается пропорционально доле перешедших в раствор компонентов соломы. О природе релаксационного процесса, обнаруживающегося в диапазоне температур 40–70 °С, в публикациях разных авторов содержатся противоречивые суждения. Наиболее вероятно, что низкотемпературный переход обусловлен разрывом водородных связей [34], причем, по нашему мнению, вклад в этот процесс вносит как целлюлоза, так и другие компоненты, входящие в состав соломы. Оценка энергии активации перехода, выполненная в приближении одного времени релаксации, аналогично способу, описанному в [35], дала величину 44 кДж/моль, что соответствует энергии разрыва водородной связи, составляющей, по разным данным, от 4 до 50 кДж/моль.

Согласно альтернативной точке зрения, сформировавшейся на основании результатов термомеханической спектроскопии древесных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина) и древесины, переход при 25–37 °С соответствует разрыву слабых Н-связей и началу ротационных колебаний освободившихся ОН-групп [36], а переход при 37–74 °С – плавлению низкотемпературного кристаллического блока лигно-углеводного комплекса [37].

Высокотемпературный пик диэлектрических потерь связан, главным образом, с целлюлозой [34]. В исследованных образцах экспериментально удалось определить только нижнюю границу температурного перехода в целлюлозе. Верхнюю границу перехода определить не удастся из-за термического разложения образцов.

В процессе варки полисахариды аморфных областей гидролизуются [26], вследствие чего высота пика тангенса угла диэлектрических потерь снижается приблизительно на 40%. Резкий спад $\operatorname{tg}\delta$ делигнифицированных образцов в области температур, превышающих 250 °С, связан с термической деструкцией целлюлозы, что подтверждается визуальным контролем и опубликованными данными [38], согласно которым характеристическая температура процесса интенсивной термической деструкции целлюлозы находится в диапазоне 262–281 °С.

Явно выраженная асимметрия кривых, отражающих диэлектрические потери в высокотемпературной области, позволяет сделать вывод о мультиплетном характере наблюдаемого перехода. С целью разрешения близкорасположенных релаксационных переходов были использованы методы дифференциальной спектроскопии [39], адаптированные для анализа результатов диэлектрических измерений. При этом исходили из предположения, что каждый релаксационный процесс в соответствующих координатах может быть описан своей гауссовской кривой и каждая такая кривая описывает релаксацию определенного вида кинетических элементов.

На рисунке 2 приведены результаты спектрометрического анализа высокотемпературной области диэлектрических потерь исходного сырья – пшеничной соломы. По нашему мнению, гауссиана 2 соответствует процессу расстекловывания лигнина, а гауссиана 4 – процессу α -релаксации аморфных областей целлюлозы, что согласуется с опубликованными данными [25, 34]. В пользу такой интерпретации свидетельствует также наблюдавшееся в экспериментах резкое уменьшение высоты гауссианы 2 после 45-минутной делигнификации вплоть до полного исчезновения её к концу варки.

Наиболее высокотемпературный переход, описываемый гауссианой 3, характеризуется температурой $T_{\max}=264$ °С и обусловлен, вероятно, плавлением кристаллитов целлюлозы. По данным разных авторов, температура плавления микрокристаллической целлюлозы составляет 260–270 °С. Подтверждением правомерности предлагаемой интерпретации могут служить результаты динамического анализа древесины березы, приведенные в [40], согласно которым в древесине при температуре 265 °С наблюдается температурный переход, который интерпретирован автором, как результат плавления кристаллитов целлюлозы.

Полученные результаты позволили оценить в первом приближении индекс кристалличности J целлюлозы по соотношению площадей $S_{\text{кр}}$ и $S_{\text{ам}}$ под соответствующими гауссианами: $J=S_{\text{кр}}/(S_{\text{кр}}+S_{\text{ам}})$. У необработанной соломы $J=0.54\pm 0.03$. По мере делигнификации степень кристалличности увеличивается из-за удаления неупорядоченных областей. После 45-, 90- и 420-минутной варки определены: $J_{45}=0.86\pm 0.01$, $J_{90}=0.82\pm 0.02$, J_{420} близок к 1.

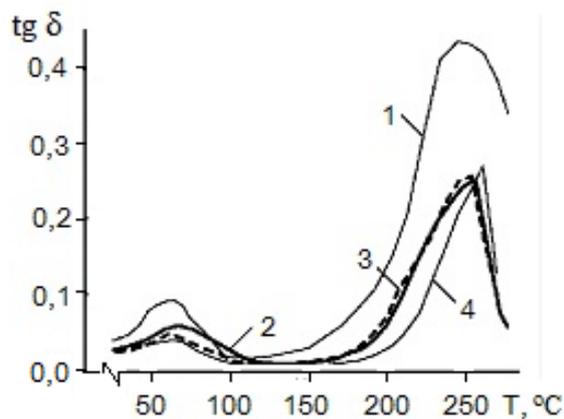


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в пшеничной соломе (кривая 1) и в целлюлозе после варки в течение 45 (2), 90 (3) и 420 (4) мин [32]

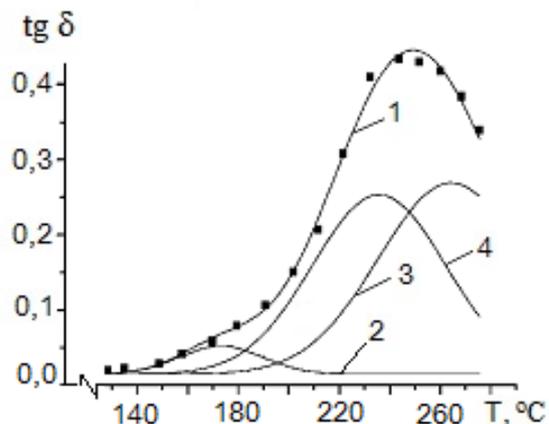


Рис. 2. Разложение высокотемпературного пика диэлектрических потерь в соломе на гауссианы: 1 – сумма гауссиан; 2, 3, 4 – отдельные гауссианы [32]

Размеры и форма целлюлозных волокон оказывают существенное влияние как на свойства волокнистой суспензии (флокуляцию, реологические свойства и др.), так и на качество бумаги (прочность, гладкость, воздухопроницаемость и др.), и должны учитываться при составлении композиции бумажной массы и организации всего технологического процесса производства бумаги. Основные размерные характеристики древесных волокон изучены довольно подробно, в том числе с использованием весьма совершенных измерительных средств [41]. Аналогичная информация о целлюлозных волокнах из однолетних растений очень скупо представлена в небольшом числе публикаций.

Материалом для нашего исследования [42, 43] послужили образцы целлюлозы с массовой долей сернокислотного лигнина 3.0–3.5%, изготовленные в лабораторных условиях перекисносульфатной варкой стеблей пшеницы *Triticum sp.* и древесины ели *Picea obovata sp.* Характеристики волокон (табл. 2) получены с помощью автоматического анализатора L&W Fiber Tester [44].

Число волокон в 1 г зависит от целого ряда их свойств – длины, ширины, толщины стенок, степени механического разрушения. Этот показатель напрямую не связывают с технологическими свойствами целлюлозы, его используют для вычисления некоторых других характеристик. Число пшеничных волокон в 1 г значительно больше, чем еловых, и не зависит от способа варки.

Длина и ширина волокон относятся к числу основных параметров, характеризующих бумагообразующие свойства технической целлюлозы. Соломенные волокна короче еловых, по этому показателю они близки к либриформным волокнам древесины лиственных пород [45]. Ширина пшеничных волокон также значительно меньше, чем еловых волокон, и отличается высокой однородностью.

Форм-фактор считается важной мерой качества целлюлозы. Известна корреляция этого показателя с прочностью бумаги, особенно с сопротивлением разрыву и с жесткостью. Все образцы целлюлозы имели высокое значение форм-фактора, способ варки оказал небольшое, но статистически значимое влияние на величину этой характеристики.

По показателю грубости волокон, отнесенному Дж. Кларком к фундаментальным бумагообразующим свойствам [47], соломенная целлюлоза значительно уступает древесной. Грубость волокон вычисляют на основании данных о длине волокон и их числе в 1 г образца, чем и обусловлен характер зависимости этого свойства от вида исходного сырья. Однозначного влияния способа варки на грубость волокон не установлено.

В дополнение к приведенным результатам изучено изменение характеристик целлюлозы в результате размолта тех же образцов до степени помола 30 °ШР (табл. 2) [46]. Заметно уменьшились средние значения длины волокон, в меньшей степени сократилась ширина. Более чувствительными к размолу по этим характеристикам оказались древесные волокна. В то же время в массе из соломенной целлюлозы зафиксировано большее количество появившейся при размоле «мелочи» – волокон короче 0.2 мм. Влияние способа варки менее заметно отразилось на этих показателях, пероксидная целлюлоза оказалась немного устойчивее к деструктивным воздействиям, чем сульфатная. На величину форм-фактора размол практически не повлиял.

Таблица 2. Свойства целлюлозных волокон [42, 46]

Свойства волокон	Вид сырья			
	пшеничная солома		еловая древесина	
	способ варки			
	пероксидный	сульфатный	пероксидный	сульфатный
Число волокон в 1 г образца	20.0×10 ³	20.1×10 ³	14.5×10 ³	10.2×10 ³
Длина среднемассовая, мм	1.34	1.22	1.95	1.97
Ширина среднемассовая, мкм	0.577	0.509	0.707	0.851
Форм-фактор, %	90.7	86.3	88.4	85.9
Грубость, мг/м	0.158	0.109	0.222	0.265
Изменение при размоле, доля от показателя до размола, %:				
– длина	68.9	69.6	62.9	57.2
– ширина	93.8	88.2	85.8	80.3
– форм-фактор	98.1	103.1	100.0	104.8

Почти все измеренные свойства волокон и бумажных отливок связаны между собой корреляционными зависимостями, обусловленными существованием небольшого числа латентных факторов [48, 49]. Факторный анализ структуры корреляционной матрицы выполнили центроидным методом в программной среде Statgraphics [50]. Выявлены два латентных фактора. Первый, ответственный за 78.2% суммарной дисперсии изученных свойств, отождествлен с природой растительного сырья, второй (14.5% дисперсии) – со способом делигнификации.

Те же отливки из размолотой целлюлозы послужили объектом детального исследования деформационных свойств [51]. Для определения характеристик деформативности отливок при растяжении использовали испытательный комплекс, включающий динамометр, компьютер и специальное программное обеспечение [52, 53]. При испытании образцов, нагружаемых с постоянной скоростью, регистрировали зависимости «нагрузка – удлинение» и вычисляли механическое напряжение, текущий модуль упругости, модуль общей деформации, работу деформации, жесткость.

Вид растительного сырья существенно влияет на деформационные свойства. При одинаковых механических напряжениях отливки из обоих образцов соломенной целлюлозы деформируются в большей степени, чем отливки из древесной целлюлозы. Структура листа из соломенной целлюлозы сформирована из менее длинных, более тонких и извитых волокон с большим числом изломов, с существенно меньшей грубостью, они легче деформируются и снижают жесткость структуры.

Заметное влияние на обсуждаемые свойства оказывает и способ делигнификации. Отливки из сульфатной целлюлозы в большей степени подвержены деформациям, чем отливки из пероксидной целлюлозы, образующей более плотный и тонкий бумажный лист (при одинаковой массе 1 м²). Следствием этого является повышенная жесткость при растяжении бумаги из пероксидной целлюлозы, поскольку существует обратно пропорциональная связь жесткости с толщиной испытуемого образца [52].

В изменении характеристик жесткости структуры – текущего модуля упругости и модуля общей деформации – просматриваются одинаковые закономерности: по мере увеличения деформации образца они снижаются, то есть уменьшается жесткость структуры. Наибольшие величины обоих модулей зафиксированы у отливок из пероксидной древесной целлюлозы, наименьшие – у образцов из сульфатной соломенной целлюлозы.

Величина работы деформации, являясь комплексной оценкой прочности и растяжимости, характеризует динамическую прочность материала. Ранжирование образцов по этой характеристике меняется при переходе от зоны упругости к зоне предразрушения: при малых деформациях работа больше у отливок из древесной сульфатной целлюлозы, что связано с повышенной жесткостью волокон, а при больших деформациях – у отливок из соломенной пероксидной целлюлозы вследствие повышенной растяжимости структуры из тонких и гибких волокон.

Основное количество производимой соломенной целлюлозы используют в беленом виде в композиции с другими волокнистыми полуфабрикатами для производства писчей и печатной бумаги средних и высших сортов. Отбеливается соломенная целлюлоза значительно легче, чем хвойная сульфатная. Для изучения особенностей отбелки [54] использовали перуксусную целлюлозу из стеблей пшеничной соломы. Условия варки: соотношение «ледяной» уксусной кислоты и 30-процентного пергидроля соответственно 65 : 35 (по объему);

концентрация катализатора вольфрамата натрия 0.0015 гмоль/дм³; жидкостный модуль 6; температура изотермической варки 98 °С, продолжительность 3 ч. Свойства целлюлозы: выход 55.7%; непровар отсутствовал; массовая доля лигнина 4.37%; белизна 76.9%. Отбелку пероксидом водорода проводили в одну ступень по обычному режиму: концентрация волокнистой суспензии 10%, гидроксида натрия – 0.50%, силиката натрия – 4.0%, pH 10.5. Температуру варьировали от 40 до 50 °С, концентрацию пероксида – от 0.5 до 1.5%, продолжительность – от 30 до 90 мин. Зависимость белизны и химических потерь аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка, оптимальные условия отбелки вычислены методом нелинейного программирования: температура 40 °С, начальная концентрация пероксида водорода 1.0%, продолжительность 60 мин. Результаты отбелки по оптимальному режиму: белизна целлюлозы 89%, химические потери 5.7%.

Все более востребованным продуктом на мировом рынке становится микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). Производство МКЦ из растительного сырья основано на использовании традиционных способов получения целлюлозы (сульфитная или сульфатная варка) с последующими операциями ее механического размола, отбелки и кислотной или щелочной гидролитической обработки. Эти технологии многостадийны и энергоемки, а применение соединений серы и хлора в качестве делигнифицирующих и отбеливающих реагентов делает производство экологически неблагоприятным. Это стимулирует поиски альтернативных способов получения МКЦ, более экономичных и безвредных для окружающей среды.

Результаты экспериментов [55] указали на возможность совмещения операций пероксидной делигнификации пшеничной соломы, отбелки и кислотного гидролиза целлюлозы с целью получения МКЦ. Варочный процесс проводили с водным раствором пероксида водорода (без органической кислоты) при повышенных концентрациях катализатора – серной кислоты. Условия делигнификации: гидромодуль 6, начальная концентрация пероксида водорода 17.3%, температура изотермической варки 98 °С, продолжительность 3 ч. Концентрацию серной кислоты варьировали в диапазоне 0.1–0.2 моль/дм³. Присутствие серной кислоты приводит к значительной гидролитической и окислительной деструкции полисахаридов, следствием чего является снижение общего выхода целлюлозы. Полученные образцы с выходом 39–42% представляли собой порошки со степенью полимеризации 250–300 и сорбционной ёмкостью 14–15 мг J₂/г, т.е. соответствовали требованиям к МКЦ по этим показателям.

Следовательно, делигнификацией пшеничной соломы водным раствором пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора может быть произведена МКЦ за один технологический цикл (без разделения процесса на три ступени – делигнификацию, отбелку и гидролиз). Низкая техногенная нагрузка на окружающую среду из-за отсутствия органических соединений серы и хлора, возможность проведения варочного процесса при умеренной температуре и атмосферном давлении, доступность растительного сырья позволяют считать предлагаемый способ производства микрокристаллической целлюлозы перспективным по техническим, ресурсосберегающим и экологическим критериям.

Делигнификация льняной костры

Разновидностью промышленного целлюлозосодержащего сырья является льняная костра. Согласно опубликованным данным [56], в начале текущего века посевные площади льна в России составляли 110 тыс. га, а его валовой годовой сбор (в пересчете на волокно) достигал 56 тыс. т. В последующие годы наметился рост производства и переработки льна как в России, так и во всем мире, что обусловлено повышенным спросом на одежду из льняных тканей. В России выращивают, главным образом, лен-долгунец разных сортов. При переработке стеблей (тресты) на льноперерабатывающих заводах из лубяной волокнистой части отделяют костру в количестве 65–70%.

Термин «костра» употребляют в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности для обозначения разных понятий. Согласно энциклопедическому определению, костра – одревесневшие части стеблей, получаемые как отходы при первичной переработке (мятии, трепании) прядильных растений для освобождения волокна из тресты. Словарь терминов целлюлозно-бумажного производства приводит другое определение: костра – темные волокна и их пучки, основной источник сорности целлюлозы. В наших публикациях термин использован в первом (из названных) значении.

Нами изучены свойства целлюлозы, полученной из льняной костры (отходов производства пакли и утеплителя) [57–59]. Химический состав сырья (массовые доли, %): целлюлоза – 50.7; пентозаны – 20.8; вещества, экстрагируемые дихлорметаном – 4.3; экстрагируемые горячей водой – 5.4; зола – 1.7. В ходе экспериментов изготовили образцы сульфатной, перуксусной и пероксидной технической целлюлозы из костры, а также из

хвойной и лиственной древесины. Во всех образцах массовая доля лигнина составила 1.5–3.0%, что позволило отнести их к группе среднежестких полуфабрикатов. В таблице 3 указаны физические свойства целлюлозы и отливок, в таблице 4 – механические свойства отливок. Для сравнения приведены также нормы ГОСТ 28172 «Целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины» для марки ЛС-4.

Выходы полуфабрикатов из костры на 14–16% ниже, чем из древесины при аналогичных способах делигнификации. Очевидная причина этого – малая доля целлюлозы и большая доля лигнина в костре. При этом селективная делигнификация костры пероксисоединениями обеспечила примерно одинаковые выходы, значительно более высокие в сравнении с сульфатной варкой, сопровождающейся потерями части полисахаридов.

Все волокнистые полуфабрикаты из костры значительно уступают по прочностным свойствам (за исключением сопротивления раздиранию) целлюлозе, полученной аналогичными способами из древесины хвойных пород. Это, несомненно, является следствием меньшей длины костричных льняных волокон: около 0.8 мм против 2–4 мм хвойных и 0.5–1.7 мм лиственных древесных волокон. Особенно показательно в этом отношении очень низкое сопротивление излому – свойство, наиболее сильно зависящее от длины волокон.

По совокупности большинства свойств пероксидная и перуксусная целлюлозы из костры превосходят сульфатную целлюлозу, полученную из того же сырья. Они приближаются к свойствам лиственной сульфатной беленой целлюлозы марки ЛС-4. Низкое сопротивление излому существенно ограничивает область возможного использования обсуждаемой целлюлозы. Не исключена возможность ее включения в композиции с другими волокнистыми полуфабрикатами (в частности, при изготовлении материалов санитарно-гигиенического назначения) [60].

Таблица 3. Свойства целлюлозы и отливок [59]

Вид целлюлозы и растительного сырья	Выход из сырья, %	Продолжительность размола до 50 °ШР, мин	Свойства отливок		
			толщина, мм	плотность, г/см ²	белизна, %
Сульфатная льняная	32.3	8.0	0.16	0.47	57.0
Перуксусная льняная	46.1	2.0	0.16	0.46	89.0
Пероксидная льняная	45.8	5.0	0.15	0.47	90.5
Сульфатная сосновая	47.8	25.1	–	–	31.0
Пероксидная осиновая	60.0	8.0	–	–	76.0
Перуксусная сосновая	57.7	9.2	0.11	0.69	81.0
Марка ЛС-4	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.	80.0

Таблица 4. Механические свойства отливок [59]

Вид целлюлозы и растительного сырья	Разрывная длина, км	Сопротивление		
		продавливанию, кПа	раздиранию, сН	излому, ч.д.п.
Сульфатная льняная	4.4	93	32.0	1–2
Перуксусная льняная	5.9	129	29.5	1–2
Пероксидная льняная	6.1	131	28.8	1–2
Сульфатная сосновая	8.0	270	69.5	–
Пероксидная осиновая	7.1	270	20.5	–
Перуксусная сосновая	9.8	285	23.2	–
Марка ЛС-4	6.0	не норм.	35.0	не норм.

Утилизация отработанного щелока после пероксидной делигнификации

Для нормального протекания процесса пероксидной варки древесины варочный раствор должен иметь достаточно высокую начальную концентрацию пероксида водорода. На химические реакции в ходе варки расходуется только часть пероксида, поэтому значительное количество его остается в отработанном щелоке. Катализаторы, применяемые при варке, не расходуются на реакции и почти полностью остаются в щелоке. Более полное использование этих реагентов может быть достигнуто путем возврата (рецикла) части щелока на варку в качестве компонента варочного раствора.

Далее изложены результаты изучения влияния добавки отработанного щелока на пероксидную варку [61, 62].

В качестве растительного сырья использовали измельченную древесину ели и березы в виде крупных опилок. Пероксидные варки выполнили в присутствии смешанного катализатора – серной кислоты, вольфрамата и молибдата натрия. По окончании варки отбирали свободно стекающий щелок, доля которого составляла 50–58% от количества жидкости в начале варки. Часть его использовали в качестве оборотного щелока при последующих варках с рециклом. С этой целью отработанный щелок смешивали со свежим варочным раствором в соотношении соответственно 46 : 54 (по объему). При этом концентрации пероксида водорода и катализатора в свежем растворе задавали с таким расчетом, чтобы после смешивания их концентрации соответствовали условиям варки (с учетом остаточного количества реагентов в оборотном щелоке).

При добавлении к варочному раствору до 40–45% отработанного щелока при катализируемой пероксидной делигнификации как хвойной (еловой), так и лиственной (березовой) древесины наблюдалась слабо выраженная тенденция к ухудшению варочного процесса – снижению выхода целлюлозы и увеличению в ней массовой доли лигнина. На прочностные свойства пероксидной целлюлозы и на ее способность к размолу рецикл щелока не повлиял.

Отработанный щелок содержит, кроме названных реагентов, также большое количество продуктов реакций в виде разнообразных органических веществ. Некоторые из них могут оказывать отрицательное влияние на ход варочного процесса. Для более эффективной реализации рецикла необходимо удалять из технологического потока избыточное количество растворенных органических веществ. Одним из возможных способов отделения может оказаться ультрафильтрация щелока через полупроницаемую мембрану. В настоящее время промышленность выпускает высокопроизводительные (до 10 тыс. м³ жидкости в сутки) промышленные ультрафильтрационные установки с недорогими фильтрующими мембранами, которые нашли широкое применение при очистке сточных вод, фруктовых соков и т.п.

В экспериментах по разделению компонентов пероксидного щелока использовали опытную установку с полупроницаемой мембраной из полых волокон [63]. Мембрана задерживала около половины органических веществ щелока. Пероксид водорода, вольфраматы и молибдаты натрия не задерживались мембраной, в результате чего их концентрации в концентрате и фильтрате щелока были одинаковыми. Часть пероксида водорода терялась при ультрафильтрационном разделении щелока, вероятно, в результате его разложения на воду и кислород. В публикациях встречаются указания на возможность проявления каталитических эффектов в отношении химических реакций при прохождении растворов реагентов через поры фильтрующих мембран. В обсуждаемом эксперименте потери пероксида водорода составили около 35% от его количества в исходном щелоке.

Из полученных результатов следует принципиальная возможность вывода части органических продуктов реакций из технологического потока и возврата части реагентов (пероксида водорода и катализаторов) для приготовления варочного раствора.

В целлюлозно-бумажной промышленности сформировалось два основных направления использования органических веществ щелоков – химическое и энергетическое. Химическое использование сейчас представляется малоперспективным из-за трудности выделения и очистки индивидуальных компонентов или их групп и неопределенности областей их возможного практического применения; это направление нуждается в детальном исследовании.

В настоящее время предпочтение отдают сжиганию предварительно упаренных щелоков с получением тепловой энергии и регенерацией израсходованных на варку минеральных химикатов. Основной характеристикой щелока как объекта энергетического использования (сжигания) является теплотворная способность растворенных веществ. Выполненные измерения показали [64, 65], что низшая (полезная) теплотворная способность сухого остатка пероксидного щелока и его концентрата, полученного в результате ультрафильтрации, выше, чем у промышленных сульфитных и сульфатных щелоков, но ниже, чем у беззольного органического вещества этих щелоков. Эти различия обусловлены двумя главными причинами. С одной стороны, промышленные щелока содержат большое количество негорючих минеральных веществ, снижающих теплотворную способность сухого остатка щелоков. С другой стороны, органические вещества пероксидного щелока частично окисляются в ходе варки, что снижает их теплотворную способность при сжигании.

Экологический и социальный аспекты

Пероксидные способы делигнификации решают основную экологическую задачу – исключение соединений серы из технологического процесса [66]. Используемые реагенты не представляют опасности для

окружающей среды. В этом основное преимущество обсуждаемых способов перед применяемыми в промышленности сульфатной и сульфитными технологиями. Из других достоинств можно отметить: возможность получения целлюлозных полуфабрикатов как с высоким выходом, так и с высокими показателями механической прочности, вследствие селективности катализируемой делигнификации; возможность выработки высококачественной реакционноспособной целлюлозы, пригодной для химической переработки; упрощенную схему регенерации отработанных варочных растворов, не содержащих значительного количества минеральных веществ; осуществление варочного процесса при температуре ниже 100 °С и при атмосферном давлении.

Следует обратить внимание также на социальный эффект новой технологии. Газовые выбросы целлюлозно-бумажных предприятий содержат в своем составе токсичные и дурнопахнущие серосодержащие соединения. Это создает как на самом предприятии, так и на прилегающей территории, дискомфортную (вредную и зловонную) среду обитания человека. Применение пероксида водорода как делигнифицирующего реагента исключает образование токсичных и дурнопахнущих летучих веществ, что должно способствовать улучшению условий труда и качества жизни работников предприятия и населения близлежащих районов.

В заключение отметим, что в обозреваемом периоде времени проблемы делигнификации растительного сырья пероксидом водорода и перкислотами активно изучались под руководством Б.Н. Кузнецова и С.А. Кузнецовой в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) [4, 67–83] и под руководством А.В. Вураско в Уральском государственном лесотехническом университете (Екатеринбург) [84–95].

Список литературы

1. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
2. Полюттов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы. Экологически чистое производство. Красноярск, 2012. 294 с.
3. Пен Р., Каретникова Н., Шапиро И. Пероксидная целлюлоза. Делигнификация растительного сырья пероксисоединениями. Saarbrücken, 2013. 245 с.
4. Яценкова О.В. Каталитическая окислительная делигнификация хвойной и лиственной древесины в уксусной кислоте: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2005. 23 с.
5. Леонова М.О., Пен Р.З., Бывшев А.В. Катализ пероксидной делигнификации древесины диоксидом титана // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всерос. конф. Книга 1. Барнаул, 2007. С. 46–50.
6. Леонова М.О., Пен Р.З., Подобина А.П. Пероксидная делигнификация хвойной древесины в присутствии гетерогенных катализаторов // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: материалы Всерос. конф. Красноярск, 2009. Т. 1. С. 72–76.
7. Леонова М.О., Пен Р.З., Окунева Л.В. Пероксидная делигнификация лиственной древесины в присутствии гетерогенных катализаторов // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: материалы Всерос. конф. Красноярск, 2009. Т. 1. С. 80–85.
8. Леонова М.О., Пен Р.З., Бывшев А.В. Сравнительное исследование гетерогенных катализаторов при перуксусной делигнификации хвойной древесины // Процессы комплексной переработки биомассы леса: материалы Всерос. научно-практической конф. Красноярск, 2010. С. 13–19.
9. Леонова М.О., Каретникова Н.В., Пен Р.З., Бывшев А.В. Сравнительное исследование активности гетерогенных катализаторов при пероксидной делигнификации хвойной древесины // Процессы комплексной переработки биомассы леса: материалы Всерос. научно-практической конф. Красноярск, 2010. С. 20–25.
10. Каретникова Н.В., Бывшев А.В., Пен Р.З. Об интенсификации массообменных процессов при пероксидной делигнификации древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всерос. научной конф. Книга 1. Барнаул, 2009. С. 14–15.
11. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 1. Кинетика делигнификации пшеничной соломы надуксусной кислотой // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 13–17.
12. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы // Международный журнал экспериментального образования. Часть 3. 2015. №11. С. 450–451.
13. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы – новый волокнистый полуфабрикат для производства бумаги // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: материалы III Всерос. отраслевой конф. Пермь, 2015. С. 69–70.
14. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. Properties of peroxide pulp of wheat straw // International Journal of applied and fundamental Research. 2015. N2. URL: www.science-sd.com/461-24881.

15. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Шапиро И.Л. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 7. Отбелка пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2015. №2. С. 37–42.
16. Каретникова Н.В. Кинетика окислительной делигнификации хвойной и лиственной древесины в системе «пероксид водорода–уксусная кислота–перуксусная кислота–катализатор»: дисс. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 154 с.
17. Пен Р.З., Пен В.Р., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л. Кинетика делигнификации лиственной древесины перуксусной кислотой // Вестник СибГТУ. 1999. №1. С. 76–83.
18. Пен Р.З., Пен В.Р., Леонова М.О., Шапиро И.Л., Каретникова Н.В. Кинетика делигнификации хвойной древесины перуксусной кислотой // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, вып. 9. С. 1541–1545.
19. Кочева Л.С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: дис. ... докт. хим. наук. Сыктывкар, 2007. 381 с.
20. Миронов М.В. Гидродинамические свойства и структура макромолекул лигнинов овса *Avena sativa* и капусты *Brassica oleracea*: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2011. 17 с.
21. Evtugin D.V., Deineko I.P., Neto P. Oxygen delignification in Aqueous Organic Solvents Media // Cellulose Chem. and Technology. 1999. Vol. 33. Pp. 103–123.
22. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. Пер. с англ. М., 1975. 631 с.
23. Латош М.В., Алексеев А.Д., Резников В.М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 3. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в кислой среде // Химия древесины. 1980. №5. С. 41–46.
24. Латош М.В., Семенюк Е.Н., Алексеев А.Д., Резников В.М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 4. Деструкция целлюлозы при окислении перекисью водорода // Химия древесины. 1980. №5. С. 47–52.
25. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.
26. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В., Антонова Г.Ф. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 2. Динамика превращения полисахаридов в процессе делигнификации пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 31–35.
27. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Делигнификация пшеничной соломы пероксисоединениями // Фундаментальные исследования. Часть 4. 2013. №6. С. 855–858.
28. Albersheim P. The primary cell wall // Plant biochemistry. New-York, 1976. Pp. 225–274.
29. Матис И.Г. Спектрометрические методы исследования структуры композитных материалов // Механика композиционных материалов. 1991. №2. С. 320–334.
30. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Степанова Т.П., Скороходов С.С. Диэлектрическая спектроскопия и закономерности локальной молекулярной подвижности в линейных термотропных полимерах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1998. Т. 40. №1. С. 38–44.
31. Протопопов А.В., Конышин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М., Скурыдина Е.М., Коваленко А.А. Исследование молекулярной подвижности сложных эфиров целлюлозы с замещенными ароматическими кислотами методом диэлектрических потерь // Пластические массы. 2012. №2. С. 28–30.
32. Пен Р.З., Коваленко А.А., Грязнов А.С., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 6. Релаксационные переходы в целлюлозе // Химия растительного сырья. 2013. №4. С. 29–35.
33. Грязнов А.С., Коваленко А.А. Автоматизация эксперимента по измерению диэлектрических характеристик материалов в интервале температур // Ломоносовские чтения на Алтае. Часть 1. Барнаул, 2010. С. 284–286.
34. Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. Температурные переходы в древесине и ее компонентах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1992. Т. 34. №9. С. 3–14.
35. Янчевский Л.К., Шут Н.И., Лазоренко М.В., Левандовский В.В. Определение параметров релаксационного перехода по данным теплофизических измерений // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1990. Т. 32. №2. С. 307–309.
36. Ramiah M.V., Goring D.A. The thermal expansion of cellulose, hemicelluloses and lignin // J. Polymer Sci. 1965. N1. Pp. 27–48.
37. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и её производных. Барнаул, 2002. 160 с.
38. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю. Влияние источника получения и степени упорядоченности на физико-химические свойства целлюлозы и ее нитратов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Химия. 2011. №6 (1). С. 111–116.
39. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрометрический анализ в органической химии. Л., 1986. 200 с.
40. Скурыдин Ю.Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза: дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2000. 147 с.
41. Манахова Т.Н., Казаков Я.В. Изменение свойств волокон хвойной сульфатной небеленой целлюлозы в процессах производства // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. научной. конф. Барнаул, 2012. С. 350–353.
42. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 3. Размерные характеристики волокон из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 37–41.

43. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Свойства пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы // Современные проблемы науки и образования. 2013. №2. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=9047>.
44. Karlsson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. AB Lorentzen&Werlte, 2006. 120 p.
45. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. 2-е изд., перераб. М., 1994. 592 с.
46. Пен Р.З., Казаков Я.В., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 4. Размол волокнистой массы и прочность листа // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 59–63.
47. Кларк Дж. Технология целлюлозы (Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её в бумагу, методы испытаний). М., 1983. 456 с.
48. Лоули Д., Максвелл А. Факторный анализ как статистический метод. М., 1967. 144 с.
49. Айвазян С.А., Бухштабер В.М., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Классификация и снижение размерности. М., 1989. 607 с.
50. Пен Р.З., Казаков Я.В., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Анализ корреляций свойств пероксидной и сульфатной целлюлозы из еловой древесины и пшеничной соломы // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы II Международной научно-практической конф. Архангельск, 2013. С. 187–191.
51. Пен Р.З., Казаков Я.В., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 5. Деформационные свойства листа // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 65–69.
52. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
53. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник. 2000. №3. С. 52–62.
54. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Шапиро И.Л. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 7. Отбелка пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2015. №2. С. 37–42.
55. Вшивкова И.А., Каретникова Н.В., Пен Р.З., Бывшев А.В. Делигнификация пшеничной соломы пероксидом водорода с целью получения микрокристаллической целлюлозы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы V Всерос. научной конф. Барнаул, 2012. С. 79–80.
56. Живетнев В.В., Гинзбург Л.Н., Ольшанская О.М. Лен и его комплексное использование. М., 2002. 400 с.
57. Каретникова Н.В., Чендылова Л.В., Пен Р.З. Свойства волокнистых полуфабрикатов из костры льна // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы IV Международной научно-технической конф. Архангельск, 2017. С. 268–272.
58. Каретникова Н.В., Чендылова Л.В., Пен Р.З., Муравицкая А.А. Техническая целлюлоза из костры льна // Решетневские чтения: материалы XXI Междунар. научно-практ. конф., посвященной памяти М.Ф. Решетнева. В 2 частях. Красноярск, 2017. Ч. 2. С. 143–144.
59. Каретникова Н.В., Чендылова Л.В., Пен Р.З. Делигнификация льняной костры // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 155–162. DOI: 10.1414258/jcrpm.2018012757.
60. Алашкевич Ю.Д., Пен Р.З., Марченко Р.А., Каретникова Н.М., Чендылова Л.В. Рафинерная механическая масса из льняной костры: свойства и области применения // Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности: сборник материалов VI Всерос. отраслевой научно-практ. конф. Екатеринбург, 2018. С. 62–66.
61. Каретникова Н.В., Колмакова О.А., Шапиро И.Л., Пен Р.З., Бывшев А.В., Громов Б.С. Делигнификация древесины пероксидом водорода с рециклом щелока // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всерос. конф. Книга 1. Барнаул, 2007. С. 40–43.
62. Каретникова Н.В., Пен В.Р., Шапиро И.Л., Бывшев А.В. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 15. Варка с рециклом щелока // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 11–14.
63. Каретникова Н.В., Колмакова О.А., Шапиро И.Л., Пен Р.З., Бывшев А.В., Громов Б.С. Разделение компонентов пероксидного щелока ультрафильтрацией // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всерос. конф. Книга 1. Барнаул, 2007. С. 43–46.
64. Пен Р.З., Бывшев А.В., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л. Теплотворная способность пероксидных щелоков // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: материалы Всерос. научно-практической конф. Красноярск, 2009. С. 71–76.
65. Каретникова Н.В., Пен В.Р. Теплотворная способность пероксидного щелока // Успехи современного естествознания. 2009. №8. С. 104–105.
66. Пен Р.З., Бывшев А.В., Полютков А.А. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: экологический аспект // Вестник Красноярского государственного аграрного университета (КрасГАУ). 2008. Вып. 4. С. 278–280.
67. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Кузнецов Б.Н. Окислительная делигнификация древесины лиственницы в среде уксусная кислота–пероксид водорода–вода в присутствии катализатора H_2MoO_4 // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 35–39.

68. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Калачева Г.С., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. Состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота–пероксид водорода–вода–H₂SO₄» // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 19–24.
69. Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Каталитическая делигнификация древесины пихты смесью уксусной кислоты и пероксида водорода // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 15–20.
70. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Александрова Н.Б. Делигнификация древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и гетерогенного катализатора TiO₂ // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 21–24.
71. Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Иванченко Н.М., Александрова Н.Б. Оптимизация процесса делигнификации древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и сернокислотного катализатора // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2008. №2. С. 181–189.
72. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Александрова Н.Б. Оптимизация процесса делигнификации древесины пихты уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и катализатора TiO₂ // Химическая технология. 2008. Т. 9. №7. С. 328–332.
73. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова Н.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.И., Ибрагимова Е.Ф. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 39–44.
74. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Калачева Г.С. Состав низкомолекулярных продуктов окислительной делигнификации древесины лиственницы в уксуснокислой среде // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 17–22.
75. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Королькова И.В. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 55–60.
76. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Иванченко Н.М. Состав и применение растворимых продуктов каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №19. С. 527–533.
77. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса делигнификации древесины осины пероксидом водорода в присутствии сернокислотного катализатора // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2013. Т. 6. №1. С. 76–84.
78. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Иванченко Н.М. Делигнификация древесины пихты пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии сернокислотного катализатора // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2013. Т. 6. №4. С. 361–371.
79. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г. Получение целлюлозы каталитической делигнификацией пероксидом водорода. Красноярск, 2014. 146 с.
80. Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Экологически безопасный способ получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 35–40.
81. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кондрасенко А.А., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н., Таран О.П., Агабеков В.Е. Состав продуктов делигнификации древесины березы пероксидом водорода в среде «уксусная кислота–вода–катализатор TiO₂» // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. №3. С. 450–464.
82. Яценкова О.В., Судакова И.Г., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н. Влияние условий пероксидной каталитической делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозных продуктов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2016. Т. 9. №2. С. 188–200.
83. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Пестунов А.В., Дьякович Л., Пинель К. Кинетическое исследование и оптимизация каталитической пероксидной делигнификации древесины осины // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. №1. С. 58–68.
84. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мозырева А.Р., Галимова А.Р., Гулемина Л.А., Земнухова Л.А. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозных материалов при комплексной переработке сельскохозяйственных культур // Химия растительного сырья. 2006. №4. С. 5–10.
85. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Земнухова Л.А., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 21–25.
86. Галимова А.Р., Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. Получение волокнистых полуфабрикатов при комплексной переработке соломы риса // Химия растительного сырья. 2007. №3. С. 47–53.
87. Вураско А.В., Галимова А.Р., Дриккер Б.Н. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при комплексной переработке однолетних растений // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всероссийской конф. Барнаул, 2007. С. 20–24.
88. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая переработка недревесного растительного сырья // Лесной вестник. 2007. №8. С. 137–140.
89. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №1. С. 16–19.
90. Вураско А.В., Галимова А.Р., Дриккер Б.Н. Получение и свойства окислительно-органо-сольвентной целлюлозы из недревесного растительного сырья // Лесной вестник. 2008. №3. С. 145–149.

91. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мертин Э.В., Сиваков В.П., Никифоров А.Ф., Маслакова Т.И., Близнякова Е.И. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья // Вестник Казанского государственного технологического университета. 2012. №6. С. 128–132.
92. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мертин Э.В., Минакова А.Р., Близнякова Е.И. Применение ступенчатой щелочно-окислительно-органо-сольвентной варки для делигнификации недревесного растительного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конф. Барнаул, 2012. С. 69–71.
93. Вураско А.В., Дриккер Б.Н. Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органо-сольвентные варки. Saarbrücken, 2014. 129 с.
94. Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р., Манойлович Д.Д. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органо-сольвентной целлюлозы из соломы риса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 223. С. 228–248.
95. Вураско А.В., Симонова Е.И., Первова И.Г., Минакова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2018. №2(30). С. 21–32.

Поступила в редакцию 29 июня 2020 г.

Принята к публикации 12 ноября 2020 г.

Для цитирования: Пен Р.З., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л. Катализируемая делигнификация растительного сырья пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 331–349. DOI: 10.14258/jcrpm.2020048119.

Pen R.Z.*, Karetnikova N.V., Shapiro I.L. DELIGNIFICATION OF VEGETABLE RAW MATERIAL CATALYTIC BY HYDROGEN PEROXIDE AND PEROXICOMBINATIONS (REVIEW)

Siberian State University of Science and Technology named after academician M.F. Reshetneva, pr. Mira, 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: robertpen@yandex.ru

Given review is a publication of the studies result in the field of vegetable raw material delignification by the hydrogen peroxide and by the peroxicombinations, carried out in Siberian State University after publishing of the previous review by the authors on same themes in 2005 year. Basically these studies are directed on decision of the following problems: more accurate definition of the technological characters of the process coniferous wood delignification with catalytic complex, including titanium dioxide, sodium tungstate and sodium molybdate, sulfuric acid; intensification of wood soaking by the peroxide cooking solution with using of vacuum and ultrasound; the receipt and estimation of the peroxide cellulose properties from of wheat straw stems, study of the straw cellulose particularities bleaching, elaboration of the one-stage process to receipt of the microcrystalline cellulose; concentration of organic substances of the peroxide waste solution by the ultrafiltration, estimation its heating value.

Keywords: delignification, peroxide cellulose, peroxicombinations, straw, catalysts of delignification, dioxide titanium, tungstates, molybdates.

References

1. Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2005, no. 3, pp. 61–73. (in Russ.).
2. Polyutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Tekhnologiya tsellyulozy. Ekologicheski chistoye proizvodstvo*. [Cellulose technology. Environmentally friendly production]. Krasnoyarsk, 2012, 294 p. (in Russ.).
3. Pen R., Karetnikova N., Shapiro I. *Peroksidnaya tsellyuloza. Delignifikatsiya rastitel'nogo syr'ya peroksoyedininyami*. [Peroxide cellulose. Delignification of plant raw materials with peroxo compounds]. Saarbrücken, 2013, 245 p. (in Russ.).
4. Yatsenkova O.V. *Kataliticheskaya okislitel'naya delignifikatsiya khvoynoy i listvennoy drevesiny v uksusnoy kislyote: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Catalytic oxidative delignification of coniferous and deciduous wood in acetic acid: author. dis. ... Cand. tech. sciences]. Krasnoyarsk, 2005, 23 p. (in Russ.).
5. Leonova M.O., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy III Vserossiyskoy konferentsii. Kniga 1*. [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials. Materials of the III All-Russian conference. Book 1]. Barnaul, 2007, pp. 46–50. (in Russ.).
6. Leonova M.O., Pen R.Z., Podobina A.P. *Lesnoy i khimicheskoy kompleksy – problemy i resheniya. Materialy Vserossiyskoy konferentsii*. [Forestry and chemical complexes – problems and solutions: materials of the All-Russian conference]. Krasnoyarsk, 2009, vol. 1, pp. 72–76. (in Russ.).
7. Leonova M.O., Pen R.Z., Okuneva L.V. *Lesnoy i khimicheskoy kompleksy – problemy i resheniya. Materialy Vserossiyskoy konferentsii*. [Forestry and chemical complexes – problems and solutions: materials of the All-Russian conference]. Krasnoyarsk, 2009, vol. 1, pp. 80–85. (in Russ.).
8. Leonova M.O., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Protsessy kompleksnoy pererabotki biomassy lesa. Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Processes of complex processing of forest biomass: materials of the All-Russian scientific-practical conference]. Krasnoyarsk, 2010, pp. 13–19. (in Russ.).
9. Leonova M.O., Karetnikova N.V., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Protsessy kompleksnoy pererabotki biomassy lesa. Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Processes of complex processing of forest biomass: materials of the All-Russian scientific-practical conference]. Krasnoyarsk, 2010, pp. 20–25. (in Russ.).
10. Karetnikova N.V., Byvshev A.V., Pen R.Z. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy IV Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii. Kniga 1*. [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the IV All-Russian scientific conference. Book 1]. Barnaul, 2009, pp. 14–15. (in Russ.).
11. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2012, no. 4, pp. 13–17. (in Russ.).
12. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya. Ch. 3*. 2015, no. 11, pp. 450–451. (in Russ.).
13. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *Perspektivy razvitiya tekhniki i tekhnologiy v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti. Materialy III Vserossiyskoy otraslevoy konferentsii*. [Prospects for the development of technology and technology in the pulp and paper industry: materials of the III All-Russian Industry Conference]. Perm, 2015, pp. 69–70. (in Russ.).
14. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *International Journal of applied and fundamental Research*, 2015, no. 2, URL: www.science-sd.com/461-24881.
15. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Shapiro I.L. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2015, no. 2, pp. 37–42. (in Russ.).
16. Karetnikova N.V. *Kinetika okislitel'noy delignifikatsii khvoynoy i listvennoy drevesiny v sisteme «peroksid vodoroda–uksusnaya kislyota–peruksusnaya kislyota–katalizator»: diss. ... kand. khim. nauk*. [Kinetics of oxidative delignification of coniferous and deciduous wood in the “hydrogen peroxide–acetic acid–peracetic acid–catalyst” system: diss. ... Cand. chem. sciences]. Krasnoyarsk, 1999, 154 p. (in Russ.).
17. Pen R.Z., Pen V.R., Karetnikova N.V., Shapiro I.L. *Vestnik SibGTU*, 1999, no. 1, pp. 76–83. (in Russ.).
18. Pen R.Z., Pen V.R., Leonova M.O., Shapiro I.L., Karetnikova N.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1999, vol. 72, no. 9, pp. 1541–1545. (in Russ.).

* Corresponding author.

19. Kocheva L.S. *Strukturnaya organizatsiya i svoystva lignina i tsellyulozy travyanistykh rasteniy semeystva zlakovykh: dis. ... dokt. khim. nauk.* [Structural organization and properties of lignin and cellulose of herbaceous plants of the family of cereals: dis. ... doct. chem. sciences]. Syktyvkar, 2007, 381 p. (in Russ.).
20. Mironov M.V. *Gidrodinamicheskiye svoystva i struktura makromolekul ligninov ovsya Avena sativa i kapusty Brassica oleracea: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [Hydrodynamic properties and structure of macromolecules of lignins in oats Avena sativa and cabbage Brassica oleracea: author. dis. ... Cand. chem. sciences]. Arkhangelsk, 2011, 17 p. (in Russ.).
21. Evtugin D.V., Deineko I.P., Neto P. *Cellulose Chem. and Technology*, 1999, vol. 33, pp. 103–123.
22. Sarkanen K.V., Lyudvig K.Kh. *Ligniny.* [Lignins]. Moscow, 1975, 631 p. (in Russ.).
23. Latosh M.V., Alekseyev A.D., Reznikov V.M. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 5, pp. 41–46. (in Russ.).
24. Latosh M.V., Semenyuk Ye.N., Alekseyev A.D., Reznikov V.M. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 5, pp. 47–52. (in Russ.).
25. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov.* [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, 1999, 628 p. (in Russ.).
26. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V., Antonova G.F. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 2, pp. 31–35. (in Russ.).
27. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Pen V.R. *Fundamental'nyye issledovaniya. Ch. 4*, 2013, no. 6, pp. 855–858. (in Russ.).
28. Albersheim P. *Plant biochemistry*, New-York, 1976, pp. 225–274.
29. Matis I.G. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov*, 1991, no. 2, pp. 320–334. (in Russ.).
30. Borisova T.I., Burshteyn L.L., Nikonorova N.A., Stepanova T.P., Skorokhodov S.S. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya. A*, 1998, vol. 40, no. 1, pp. 38–44. (in Russ.).
31. Protopopov A.V., Kon'shin V.V., Chemeris N.A., Chemeris M.M., Skurydina Ye.M., Kovalenko A.A. *Plasticheskiye massy*, 2012, no. 2, pp. 28–30. (in Russ.).
32. Pen R.Z., Kovalenko A.A., Gryaznov A.S., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 4, pp. 29–35. (in Russ.).
33. Gryaznov A.S., Kovalenko A.A. *Lomonosovskiyeh chteniya na Altaye. Ch. 1.* [Lomonosov Readings in Altai. Part 1]. Barnaul, 2010, pp. 284–286. (in Russ.).
34. Shakhzadyan E.A., Kvachev Yu.P., Papkov V.S. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya. A*, 1992, vol. 34, no. 9, pp. 3–14. (in Russ.).
35. Yanchevskiy L.K., Shut N.I., Lazorenko M.V., Levandovskiy V.V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya. A*, 1990, vol. 32, no. 2, pp. 307–309. (in Russ.).
36. Ramiah M.V., Goring D.A. *J. Polymer Sci.*, 1965, no. 1, pp. 27–48.
37. Bazarnova N.G., Karpova Ye.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Ol'khov Yu.A., Khudenko S.V. *Metody issledovaniya drevesiny i yeyo proizvodnykh.* [Research methods of wood and its derivatives]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
38. Ur'yash V.F., Kokurina N.Yu. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. Khimiya*, 2011, no. 6(1), pp. 111–116. (in Russ.).
39. Bernshteyn I.YA., Kaminskiy Yu.L. *Spektrometricheskyy analiz v organicheskoy khimii.* [Spectrometric analysis in organic chemistry]. Leningrad, 1986, 200 p. (in Russ.).
40. Skurydin Yu.G. *Stroyeniye i svoystva kompozitsionnykh materialov, poluchennykh iz otkhodov drevesiny posle vzryvnogo gidroliza: dis. ... kand. tekhn. nauk.* [The structure and properties of composite materials obtained from wood waste after explosive hydrolysis: dis. ... Cand. tech. sciences]. Barnaul, 2000, 147 p. (in Russ.).
41. Manakhova T.N., Kazakov Ya.V. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii.* [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the V All-Russian scientific conference]. Barnaul, 2012, pp. 350–353. (in Russ.).
42. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 2, pp. 37–41. (in Russ.).
43. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Pen V.R. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no. 2, URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=9047>. (in Russ.).
44. Karlsson H. *Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry*, AB Lorentzen&Werre, 2006, 120 p.
45. Nepenin N.N., Nepenin Yu.N. *Ochistka, sushka i otbelka tsellyulozy. Prochiye sposoby polucheniya tsellyulozy.* [Pulp cleaning, drying and bleaching. Other methods for producing cellulose]. Moscow, 1994, 592 p. (in Russ.).
46. Pen R.Z., Kazakov Ya.V., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 59–63. (in Russ.).
47. Clark J. *Tekhnologiya tsellyulozy (Nauka o tsellyuloznoy masse i bumage, podgotovka massy, pererabotka yeyo v bumagu, metody ispytaniy).* [Cellulose technology (Science about pulp and paper, pulp preparation, processing it into paper, test methods)]. Moscow, 1983, 456 p. (in Russ.).
48. Lawley D., Maxwell A. *Faktornyy analiz kak statisticheskiy metod.* [Factor analysis as a statistical method]. Moscow, 1967, 144 p. (in Russ.).
49. Ayvazyan S.A., Bukhshtaber V.M., Yenyukov I.S., Meshalkin L.D. *Prikladnaya statistika. Klassifikatsiya i snizheniye razmernosti.* [Applied statistics. Classification and dimensionality reduction]. Moscow, 1989, 607 p. (in Russ.).
50. Pen R.Z., Kazakov Ya.V., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov. Materialy II Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii.* [Problems of the mechanics of pulp and paper materials: materials of the II International Scientific and Practical Conference]. Arkhangelsk, 2013, pp. 187–191. (in Russ.).

51. Pen R.Z., Kazakov Ya.V., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 65–69. (in Russ.).
52. Komarov V.I. *Deformatsiya i razrusheniye voloknistykh tsellyulozno-bumazhnykh materialov*. [Deformation and destruction of fibrous pulp and paper materials]. Arkhangelsk, 2002, 440 p. (in Russ.).
53. Komarov V.I., Kazakov Ya.V. *Lesnoy vestnik*, 2000, no. 3, pp. 52–62. (in Russ.).
54. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Shapiro I.L. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2015, no. 2, pp. 37–42. (in Russ.).
55. Vshivkova I.A., Karetnikova N.V., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii*. [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the V All-Russian scientific conference]. Barnaul, 2012, pp. 79–80. (in Russ.).
56. Zhivetnev V.V., Ginzburg L.N., Ol'shanskaya O.M. *Len i yego kompleksnoye ispol'zovaniye*. [Flax and its complex use]. Moscow, 2002, 400 p. (in Russ.).
57. Karetnikova N.V., Chendylova L.V., Pen R.Z. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov. Materialy IV Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. [Problems of the mechanics of pulp and paper materials: materials of the IV International Scientific and Technical Conference]. Arkhangelsk, 2017, pp. 268–272. (in Russ.).
58. Karetnikova N.V., Chendylova L.V., Pen R.Z., Muravitskaya A.A. *Reshetnevskiyechteniya Materialy XXI Mezhdunar. nauchno-prakt. konf., posvyashchennoy pamyati M.F. Reshetneva*. [Reshetnevskie readings Materials of the XXI International scientific and practical. Conf., dedicated to the memory of M.F. Reshetnev]. Krasnoyarsk, 2017, vol. 2, pp. 143–144. (in Russ.).
59. Karetnikova N.V., Chendylova L.V., Pen R.Z. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 155–162. DOI: 10.1414258/jcprm.2018012757. (in Russ.).
60. Alashkevich Yu.D., Pen R.Z., Marchenko R.A., Karetnikova N.M., Chendylova L.V. *Innovatsii – osnova razvitiya tsellyulozno-bumazhnoy i lesopererabatyvayushchey promyshlennosti. Sbornik materialov VI Vseros. otraslevoy nauchno-prakt. konf. «Perspektivy razvitiya tekhniki i tekhnologiy v tsellyulozno-bumazhnoy i lesopererabatyvayushchey promyshlennosti»*. [Innovation is the basis for the development of the pulp and paper and wood processing industries. Collection of materials VI All-Russian branch scientific and practical conf. "Prospects for the development of equipment and technologies in the pulp and paper and wood processing industry"]. Ekaterinburg, 2018, pp. 62–66. (in Russ.).
61. Karetnikova N.V., Kolmakova O.A., Shapiro I.L., Pen R.Z., Byvshev A.V., Gromov B.S. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy III Vserossiyskoy konferentsii. Kniga 1*. [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the III All-Russian conference. Book 1]. Barnaul, 2007, pp. 40–43. (in Russ.).
62. Karetnikova N.V., Pen V.R., Shapiro I.L., Byvshev A.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2008, no. 2, pp. 11–14. (in Russ.).
63. Karetnikova N.V., Kolmakova O.A., Shapiro I.L., Pen R.Z., Byvshev A.V., Gromov B.S. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy III Vserossiyskoy konferentsii. Kniga 1*. [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the III All-Russian conference. Book 1]. Barnaul, 2007, pp. 43–46. (in Russ.).
64. Pen R.Z., Byvshev A.V., Karetnikova N.V., Shapiro I.L. *Lesnoy i khimicheskyy kompleksy – problemy i resheniya. Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Forestry and chemical complexes – problems and solutions: materials of the All-Russian scientific-practical conference.]. Krasnoyarsk, 2009, pp. 71–76. (in Russ.).
65. Karetnikova N.V., Pen V.R. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, 2009, no. 8, pp. 104–105. (in Russ.).
66. Pen R.Z., Byvshev A.V., Polyutov A.A. *Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2008, no. 4, pp. 278–280. (in Russ.).
67. Kuznetsova S.A., Yatsenkova O.V., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2005, no. 4, pp. 35–39. (in Russ.).
68. Kuznetsova S.A., Yatsenkova O.V., Danilov V.G., Kalacheva G.S., Skvortsova G.P., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2006, no. 2, pp. 19–24. (in Russ.).
69. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2007, no. 4, pp. 15–20. (in Russ.).
70. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Aleksandrova N.B. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2007, no. 4, pp. 21–24. (in Russ.).
71. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Ivanchenko N.M., Aleksandrova N.B. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2008, no. 2, pp. 181–189. (in Russ.).
72. Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Kuznetsova S.A., Aleksandrova N.B. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2008, vol. 9, no. 7, pp. 328–332. (in Russ.).
73. Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Sudakova N.G., Yatsenkova O.V., Garyntseva N.I., Ibragimova Ye.F. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2009, no. 4, pp. 39–44. (in Russ.).
74. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Kalacheva G.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2010, no. 2, pp. 17–22. (in Russ.).
75. Sudakova I.G., Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Korol'kova I.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2010, no. 3, pp. 55–60. (in Russ.).

76. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2011, no. 19, pp. 527–533. (in Russ.).
77. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Yatsenkova O.V., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2013, vol. 6, no. 1, pp. 76–84. (in Russ.).
78. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2013, vol. 6, no. 4, pp. 361–371. (in Russ.).
79. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Yatsenkova O.V., Danilov V.G. *Polucheniye tsellyulozy kataliticheskoy delignifikatsiyey peroksidom vodoroda*. [Cellulose production by catalytic delignification with hydrogen peroxide]. Krasnoyarsk, 2014, 146 p. (in Russ.).
80. Levdanskiy V.A., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2014, no. 2, pp. 35–40. (in Russ.).
81. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kondrasenko A.A., Skrypnykov A.M., Kuznetsov B.N., Taran O.P., Agabekov V.Ye. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2015, vol. 8, no. 3, pp. 450–464. (in Russ.).
82. Yatsenkova O.V., Sudakova I.G., Skrypnykov A.M., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2016, vol. 9, no. 2, pp. 188–200. (in Russ.).
83. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Pestunov A.V., D'yakovich L., Pinel' K. *Kinetika i kataliz*, 2018, vol. 59, no. 1, pp. 58–68. (in Russ.).
84. Vurasko A.V., Driker B.N., Mozyreva A.R., Galimova A.R., Gulemina L.A., Zemnukhova L.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2006, no. 4, pp. 5–10. (in Russ.).
85. Vurasko A.V., Driker B.N., Zemnukhova L.A., Galimova A.R. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2007, no. 2, pp. 21–25. (in Russ.).
86. Galimova A.R., Vurasko A.V., Driker B.N., Zemnukhova L.A., Fedoryshcheva G.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2007, no. 3, pp. 47–53. (in Russ.).
87. Vurasko A.V., Galimova A.R., Driker B.N. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy III Vserossiyskoy konferentsii*. [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the III All-Russian conference]. Barnaul, 2007, pp. 20–24. (in Russ.).
88. Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R. *Lesnoy vestnik*, 2007, no. 8, pp. 137–140. (in Russ.).
89. Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 1, pp. 16–19. (in Russ.).
90. Vurasko A.V., Galimova A.R., Driker B.N. *Lesnoy vestnik*, 2008, no. 3, pp. 145–149. (in Russ.).
91. Vurasko A.V., Driker B.N., Mertin E.V., Sivakov V.P., Nikiforov A.F., Maslakova T.I., Bliznyakova Ye.I. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, no. 6, pp. 128–132. (in Russ.).
92. Vurasko A.V., Driker B.N., Mertin E.V., Minakova A.R., Bliznyakova Ye.I. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy V Vserossiyskoy konferentsii*. [New advances in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the V All-Russian conference]. Barnaul, 2012, pp. 69–71. (in Russ.).
93. Vurasko A.V., Driker B.N. *Tsellyuloza iz odnoletnikh rasteniy. Okislitel'no-organosol'ventnyye varki*. [Cellulose from annual plants. Oxidation-organosolvent cooking]. Saarbrücken, 2014, 129 p. (in Russ.).
94. Vurasko A.V., Simonova Ye.I., Minakova A.R., Manoylovich D.D. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2018, no. 223, pp. 228–248. (in Russ.).
95. Vurasko A.V., Simonova Ye.I., Pervova I.G., Minakova A.R. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika*, 2018, no. 2(30), pp. 21–32. (in Russ.).

Received June 29, 2020

Accepted November 12, 2020

For citing: Pen R.Z., Karetnikova N.V., Shapiro I.L. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 329–347. (in Russ.).
DOI: 10.14258/jcprm.2020048119.

