

УДК 676.1.062/.066

Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья

К. Г. Боголицын

КОНСТАНТИН ГРИГОРЬЕВИЧ БОГОЛИЦЫН — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета (АГТУ). Область научных интересов: химия и химическая технология растительных полимеров.

163007 Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17, АГТУ, тел. (8182) 65-38-49, E-mail fishim@agtu.ru

Введение

За длительный период эволюции в результате самоорганизации и естественного отбора природой создана чрезвычайно сложная многокомпонентная полимерная композиция — древесина, представляющая собой единственное естественно возобновляемое природное сырье и источник ценнейших химических компонентов.

По запасам лесных ресурсов Россия занимает ведущее место среди развитых лесопромышленных стран. Покрытая лесами площадь территории России составляет 64,6% и равна 774,3 млн га. Общий запас древесины достигает 81,9 млрд м³, что больше чем в США, Финляндии и Швеции в 4, 16 и 40 раз соответственно. Однако установленная годовая лесосека используется на 22—24%. При запасах лесных ресурсов в 4 раза больших, чем в США, Россия заготавливает в 4,5 раза меньше, экспортирует в 5 раз меньше, а производит бумажной продукции на душу населения в 14 раз меньше. В настоящее время Россия производит немногим более 2 млн тонн целлюлозы в год, что составляет около 1,5% мирового годового производства.

Доля целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) в промышленном производстве России составляет 1,63%. Вместе с тем в 45 субъектах РФ продукция лесопромышленного комплекса равна 10–50% от общего объема промышленной продукции и определяет бюджетную наполняемость соответствующих регионов.

Рассмотрим современное состояние и тенденции развития химии и химической технологии древесного сырья.

Актуальные проблемы технологий химической переработки древесины

Производство целлюлозы — сложный технологический цикл (рис. 1), включающий следующие процессы:

— получение целлюлозного полуфабриката в процессе варки древесины (делигнификация до остаточного содержания лигнина в целлюлозе 3—4%);

— процессы отбелки целлюлозы (углубленная делигнификация до остаточного содержания лигнина в целлюлозном полуфабрикате около 1%);

— регенерация химикатов;

— переработка лигносодержащих отходов;

— очистка газовых выбросов и сточных вод.

Надо отметить, что предприятия химико-лесного комплекса занимают лидирующее положение среди отраслей промышленности по негативному воздействию на окружающую среду (рис. 2, 3), что обусловлено как применяемыми для варки и отбелки реагентами, содержащими серу и хлор, так и продуктами их реакций с компонентами древесины. Наиболее токсичными из них являются сероводород, меркаптаны, диметилсульфид и другие летучие серосодержащие органические соединения, экстрактивные вещества, фенолы и хлорорганика.

Поэтому приоритеты в химической технологии древесины состоят в развитии фундаментальных исследований для создания современных экологически безопасных технологий переработки природных лесных ресурсов России [1]. Анализ современной ситуации в химико-лесном комплексе показывает, что наблюдается заметный разрыв между прикладными работами в области оптимизации и модификации классических технологических процессов (их теоретические основы начали создаваться еще в XIX веке и к настоящему моменту достаточно глубоко проработаны, но эти способы уже исчерпали свои возможности) и разработкой принципиально новых технологий переработки растительного сырья. Для последних при наличии множества, к сожалению, часто противоречивых результатов практически отсутствует теоретически обоснованная научная база. Важными факторами, сдерживающими прорыв в данной области науки, по нашему мнению, является отсутствие в системе РАН и министерств программ фундаментальных исследований по химии и химической технологии растительных полимеров, необходим также академический институт и журнал данного профиля.

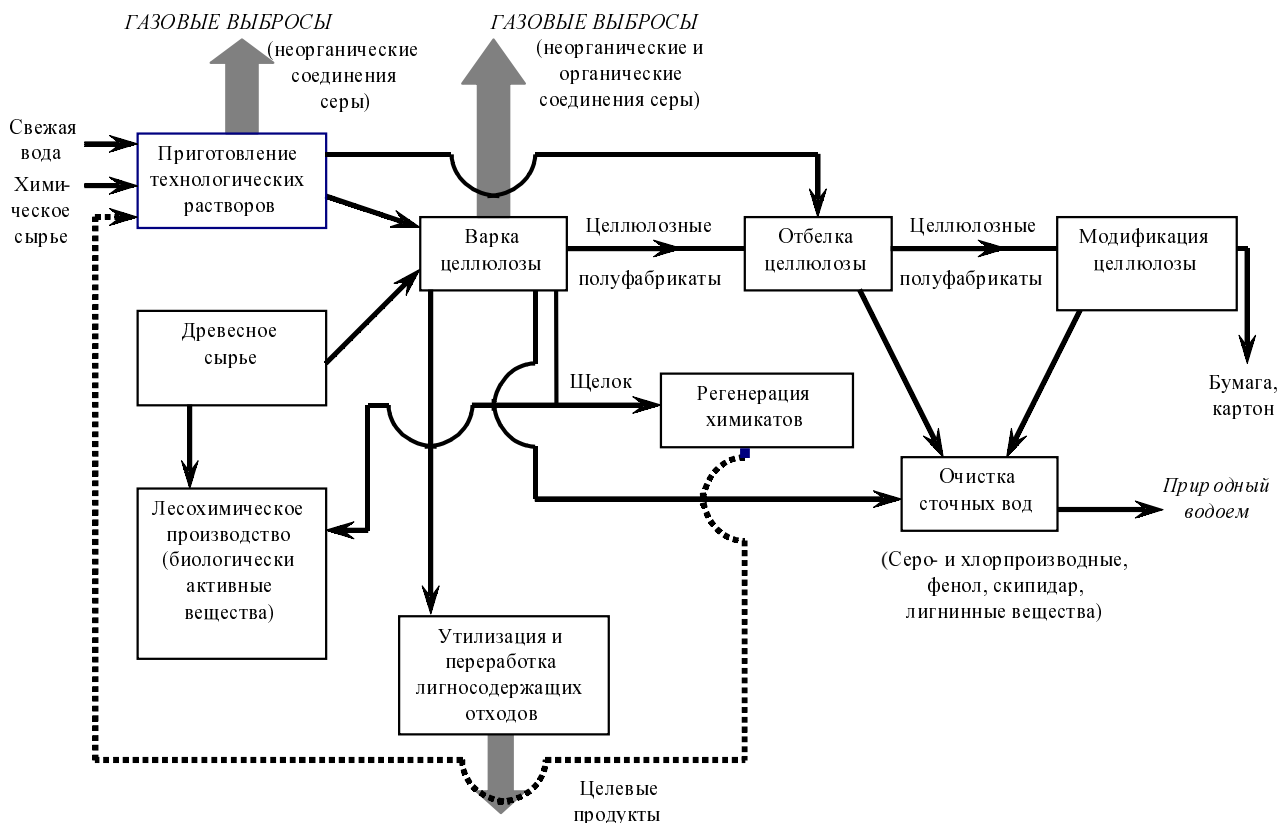


Рис. 1. Блок-схема процессов химической переработки биомассы дерева

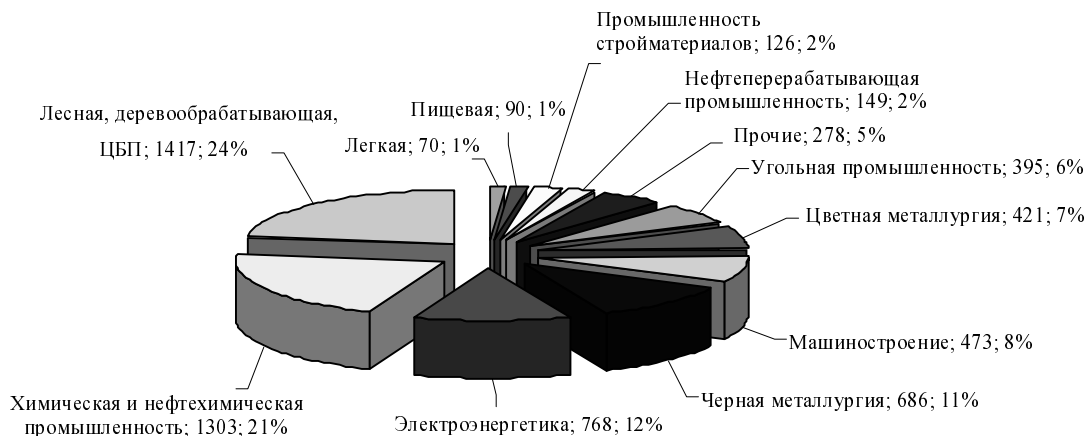


Рис. 2. Удельный вес выбросов в водные объекты в 2002 г. по отраслям промышленности, млн тонн, % (по данным Госкомстата РФ)

Выход химико-лесного комплекса страны из критического состояния должен базироваться на разработке и внедрении прорывных технологий. Среди необходимых исследований надо отметить следующие:

- структурная организация и свойства лигноуглеродной матрицы и ее компонентов;
- изучение делигнификации древесины в органических и смешанных растворителях;

— поиск и внедрение гомогенных селективных катализаторов основных технологических процессов получения и модификации целлюлозы;

— разработка и внедрение современных окислительных способов получения целлюлозы с использованием бесхлорных реагентов;

— ферментная обработка растительного сырья;

— использование сверхкритических технологий.



Рис. 3. Динамика изменения производства и количества сбросов и выбросов в лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности (в % по отношению к 1996 году) (по данным Госкомстата РФ)

Данный перечень направлений исследований в химии древесины, разумеется, не является исчерпывающим. В настоящей работе мы постараемся проанализировать уже полученные результаты исследований отечественных и зарубежных авторов.

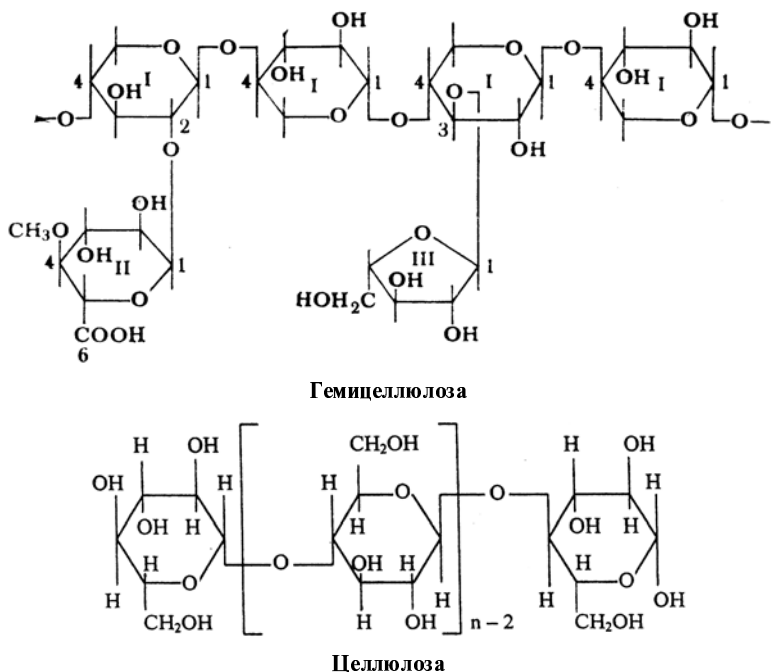
Структурная организация лигноуглеводной матрицы

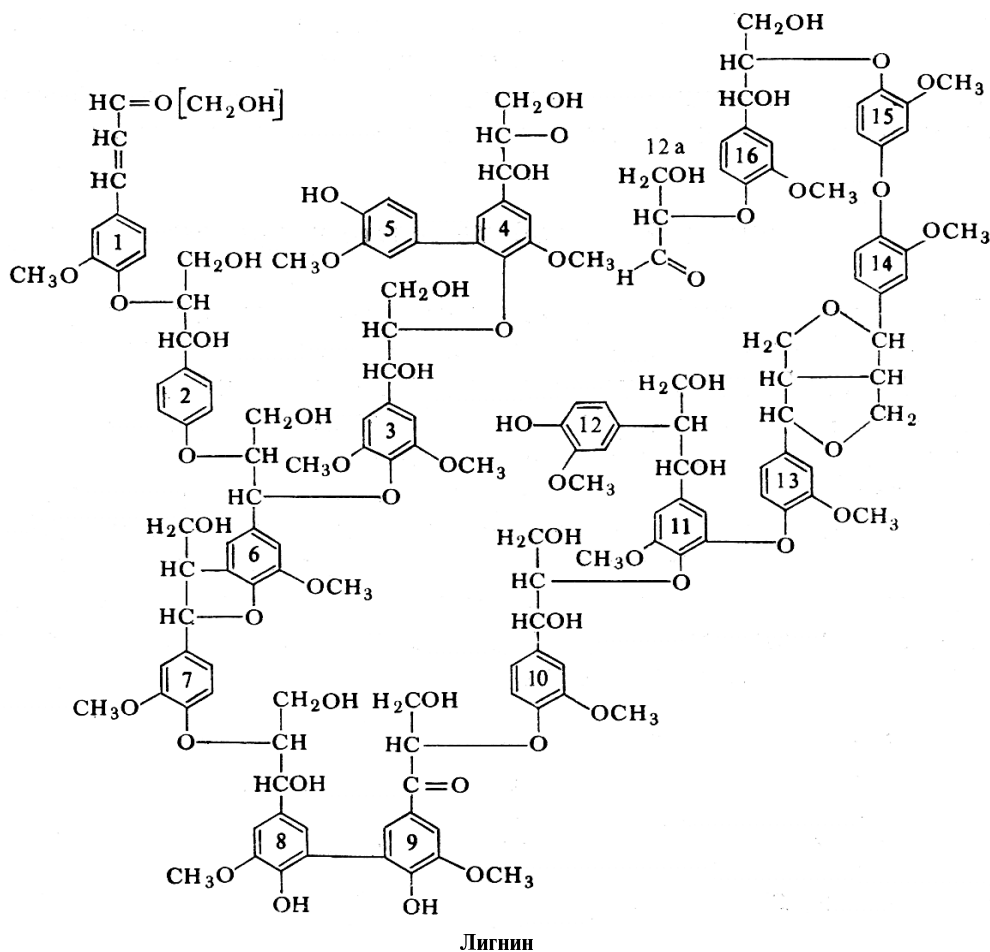
Создание современных способов химической переработки древесины должно основываться на выполнении фундаментальных исследований структуры, свойств и закономерностей превращения компонентов древесины на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Известно [2, 3], что древесина представляет собой композицию полисахаридов (целлюлоза и гемицеллюлоза) и ароматического полифункционального биополимера нерегулярного строения (лигнин). Основной задачей любых технологий химической переработки древесины является разделение древесины на составляющие компоненты, при этом углеводная часть находит широкое применение и достаточно хорошо изучена, а лигнинная составляющая слабо исследована и до сих пор рассматривается как отход производства, создающий экологические проблемы.

Содержание лигнина в древесине довольно сильно варьируется, например, для хвойных пород 25–30%, лиственных 19–23%. Оно определяется не только породой,

но и многими другими факторами: климатической зоной произрастания, характером почвы, возрастом дерева. Кроме того, количество лигнина различно в разных частях дерева. Так, большая доля лигнина находится в самой нижней, вершинной и внутренней частях ствола, в ветвях и коре хвойных деревьев. Рассмотрение структурной организации древесины на клеточном уровне показало, что основная масса лиг-





нина сосредоточена в веществе срединной пластинки и примерно 25% — в клеточной стенке, причем свойства этих лигнинов значительно различаются.

В процессах химической переработки древесины, связанных с получением целлюлозы и бумаги, лигнин удаляют в измененной и деградированной форме (*процесс делигнификации*). Этот лигнин является потенциальным источником углерода для химических и энергетических целей.

Лигноуглеводная матрица является суперпозицией взаимопроникающих сеток (рис. 4), образованных

водородными, углерод-углеродными, эфирными связями лигнина и лигноуглеводными связями. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Дополнительную прочность композиции придают механические зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз, как между собой, так и с целлюлозой [4, 5].

Термодинамическая неравновесность древесины и возможности расширения областей несовместимости ее компонентов за счет химического (использование органических и смешанных растворителей, гомогенных селективных катализаторов, окислителей и т.д.) и физического (обработка низкоэнтальпийной плазмой, проведение процессов в сверхкритических и приближенных к ним условиях и т.д.) воздействия на лигноуглеводную матрицу служат основой для создания и развития научных положений приоритетных технологий переработки растительного сырья.

Органосольventные способы делигнификации древесины

В настоящее время реальной альтернативой существующим методам получения целлюлозы являются органосольventные способы делигнификации, выгод-

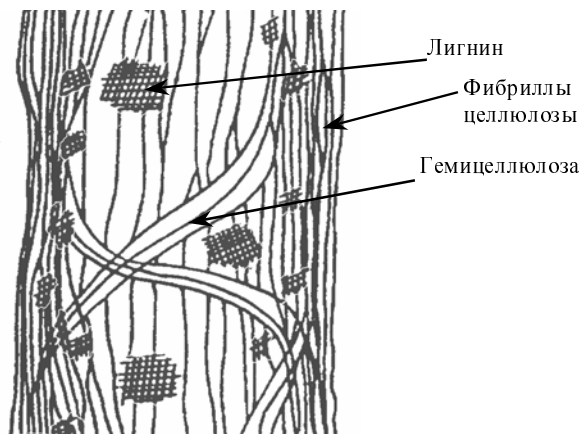


Рис. 4. Схема строения древесной матрицы

но отличающиеся экологической безопасностью и простотой регенерации реагентов. В качестве среды для проведения таких процессов используются различные протонные (одно- и многоосновные спирты) и апротонные (ДМСО, ДМФА, диоксан и ацетон) органические растворители, а также их смеси с водой; в качестве окислителя — молекулярный кислород, пероксид водорода, озон и т.д.

Делигнификация в протонных растворителях

Хорошую делигнифицирующую способность имеют спирты: этиловый, метиловый, изопропиловый, *n*-пропиловый, бутиловый, амиловый, изоамиловый, а также фенол, метилгликоль, этиленгликоль, глицерин, крезол и другие.

Из числа гликолей наиболее высокой делигнифицирующей активностью обладает этиленгликоль [6, 7]. Так, возможность получения целлюлозы для химической переработки путем варки в среде этиленгликоля в присутствии катализатора — соляной кислоты — показана в работах [6, 8, 9]. Недостатком этого способа являются потери растворителя в технологическом цикле дороговизна и дефицитность этиленгликоля.

Наиболее перспективным из всех органосольвентных способов варки является варка со спиртами [9—14]. В настоящее время есть ряд проектов и уже существующих установок для варки целлюлозы в растворах этилового и метилового спиртов.

Натронный способ производства целлюлозы, где в качестве варочного раствора используется водный раствор гидроксида натрия, является наиболее экологически безопасным из используемых классических способов получения целлюлозы. Однако его применяют сравнительно редко в связи с низким выходом получаемого волокнистого полуфабриката и его невысокими прочностными показателями. Здесь может помочь разработка нового щелочного процесса варки целлюлозы, осуществляемого в водно-спиртовой среде. Внедрение данного процесса обеспечит снижение капитальных затрат, получение целлюлозы хорошего качества и с высоким выходом и исключит выделение серосодержащих продуктов. Для совершенствования технологического процесса разработан гомогенный селективный катализатор делигнификации, представляющий собой комплексное соединение марганца и хелатирующего лиганда. Катализатор успешно применяется при щелочной варке в водно-этанольной среде [15—17]. Выполненные нами исследования [18, 19] показали, что при использовании смешанного (водно-этанольного) растворителя процесс варки можно проводить при более низкой температуре по сравнению с традиционной натронной варкой. Это, в свою очередь, позволяет сохранить высокие физико-механические показатели целлюлозного полуфабриката, соответствующие показателям для небеленой сульфатной целлюлозы. (Выход целлюлозы больше на 3—4% по сравнению с натронной варкой.) Процесс регенерации щелочи из отработанных щелоков можно осуществить в действующих системах регенерации, работающих по сульфатному способу, а органическую составляющую варочного раствора использовать многократно.

В работах [20—22] приведены результаты исследования процессов делигнификации березовой древеси-

ны в различных органических растворителях: водные растворы этанола, бутанола, диоксана, тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС) с небольшим количеством катализатора — соляной или серной кислот. Наиболее полно лигнин удаляется из древесины варкой с ТГФС.

Варка древесины в фенолах исследована мало и не получила широкого распространения. Обычно ее проводят в водно-фенольном растворе в среде уксусной кислоты [7]. Исследован вариант совмещения креозольной варки с процессом гидрогенолиза под давлением водорода 1,8—6,5 МПа в присутствии медного и никелевого катализаторов [23].

В качестве варочных реагентов можно использовать и органические кислоты. Тиогликолевая, муравьиная, сульфаниловая, тиогидракриловая, масляная, уксусная, перуксусная, монохлоруксусная являются хорошими растворителями для лигнина. Наиболее часто для делигнификации древесины используют уксусную кислоту. Так, Резников и др. [24] пришли к выводу о целесообразности использования уксусной кислоты для варки лиственной древесины. Эти же авторы [25] обнаружили, что бумагообразующие свойства уксуснокислой целлюлозы из древесины лиственных пород не уступают таковым для соответствующей сульфитной целлюлозы. Варка хвойной древесины в среде уксусной кислоты положительных результатов не дала. Однако при варке еловой щепы с 80—85%-ми водными растворами монохлоруксусной кислоты при 110—120 °С без катализаторов с выходом 40—50% получается целлюлоза, практически свободная от лигнинов и пентозанов.

Делигнификация в апротонных растворителях

Среди этой группы растворителей интерес представляют те, которые могут вступать в донорно-акцепторные взаимодействия с растворенным веществом, такие как диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диоксан, пиридин, кетоны и ряд других. Следует отметить, что технологии, связанные с применением в качестве варочных реагентов апротонных растворителей разработаны мало и практически не применяют на практике. В то же время апротонные растворители широко используют для приготовления растворов лигнинов при изучении их физико-химических свойств.

Особого внимания среди органических растворителей заслуживает диметилсульфоксид. Он обладает прекрасной делигнифицирующей способностью, так как индифферентен к целлюлозе и имеет высокую способность хорошо растворять лигнин и гемицеллюлозу [26, 27]. Высокая температура кипения ДМСО (189 °С) позволяет проводить варку без повышенного давления. ДМСО ограниченно токсичен и невзрывоопасен. По составу и свойствам диметилсульфоксидную целлюлозу можно сравнить с сульфатной предгидролизной, а ее преимущества — более высокий выход и значительно лучшая белимость (по сравнению с сульфатной); более высокое содержание α -целлюлозы и большая устойчивость в процессе предозревания по сравнению с сульфитной.

Итак, органические растворители, используемые для делигнификации древесины, можно объединить в две группы: протонные и апротонные.

Апротонные	Протонные
ДМСО	Метанол
ДМФА	Этанол
Диоксан	Бутанол
Ацетон	Уксусная кислота
Пиридин	ТГФС
	Глицерин
	Этиленгликоль

Варку с органическими растворителями можно считать вполне жизнеспособным методом, который может в будущем стать основным методом варки целлюлозы благодаря:

- возможности получать целлюлозу с высоким выходом из лиственных и хвойных пород древесины;
- возможности создания замкнутых процессов без загрязнения окружающей среды вредными выбросами;
- упрощению регенерации отработанных варочных растворов, не содержащих значительного количества минеральных веществ, и в связи с этим уменьшению энергоемкости производства, возможности создания «минизаводов» в местах с лимитированным снабжением древесным сырьем.

Каталитическая делигнификация древесины

В соответствии с определением Кассиди и Куна [28] лигнины можно отнести к классу редокс-полимеров, содержащих функциональные группы, способные к обратимому окислительно-восстановительному взаимодействию (редокс-система фенол-хинон). Для определения редокс-состояния лигнинных структур используют преимущественно химические [29] и физико-химические методы, особое место среди которых занимает косвенная оксидометрия, основанная на изучении взаимодействия изучаемых препаратов с обратимыми окислительно-восстановительными системами (ОВС), например гексацианоферратом калия (II, III) [30, 31].

Основной физико-химический параметр редокс-состояния лигнина — эффективный потенциал — является функцией строения органического субстрата и критерием его реакционной способности в реакциях окисления-восстановления [32]. Значения эффективного потенциала, определенные для диоксанлигнина и лигнина Бьеркмана [33] свидетельствуют о влиянии породы древесины, способа выделения препарата и его макромолекулярных свойств [33—36].

У близких к природному препаратов лигнина отмечается снижение с ростом молекулярной массы величины rK и реакционной способности в реакциях окисления-восстановления [37]. Доля фенольных гидроксильных групп, участвующих в окислительно-восстановительных взаимодействиях, также уменьшается с ростом молекулярной массы препарата.

Анализ окислительно-восстановительных свойств природного лигнина, его аналогов и измерение этих характеристик в технологических процессах с использованием метода оксидометрии позволили предложить концепцию осуществления химических превращений компонентов древесины при делигнификации с пози-

ций окислительно-восстановительных взаимодействий [30, 38].

Известно, что для окислительно-восстановительных процессов характерна зависимость кинетических параметров от величины окислительного потенциала (ОП) [39]. Системы с высоким ОП обладают сильными окислительными свойствами и имеют электронодонорные свойства. Поскольку лигнин состоит из ряда различных фрагментов фенольного и хинонного типов, скорость его окисления—восстановления также будет зависеть от величины ОП.

Следовательно, направленное химическое воздействие на соотношение редокс-форм в лигнинном полимере путем использования селективных катализаторов окислительных превращений лигнинных компонентов будет интенсифицировать процессы делигнификации, повышая ее избирательность.

Данная концепция позволяет обосновать применение для активации химических процессов при делигнификации древесины в водной и водно-органической средах различных катализаторов: минеральных [6] и органических [40—43] кислот, побочных продуктов химической переработки древесины [44].

Особенно активно поиск каталитических систем процессов делигнификации древесины начался с 70-х годов прошлого века [45, 46]. Канадские исследователи испытали свыше 300 хинонных соединений и обнаружили, что наиболее эффективен как катализатор антрахинон (АХ), имеющий сравнительно небольшой окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в желаемых пределах (+0,154 В) [47] и устойчивый в щелочном растворе при повышенных температурах [48]. Японские исследователи [49] пришли к выводу, что эффективными катализаторами делигнификации являются хинонные соединения, у которых ОВП лежит в пределах 0,10—0,25 В, а в структуре молекул есть ендиольные или подобные им группировки. Установлено [50, 51], что в окислительно-восстановительных превращениях лигнина в щелочной среде активное участие принимают растворенный и адсорбированный кислород.

Однако антрахинон дорог и дефицитен, имеет низкую растворимость в варочном растворе, что приводит к гетерогенности процесса. Кроме того, целлюлоза, получаемая с АХ, как правило, характеризуется низкой белизной и пониженным сопротивлением раздиранию, что недопустимо при производстве бумаги. Этот факт связывают со способностью АХ вызывать расщепление гликозидных связей в полисахаридах.

Компанией Kawasaki Kasei Chemicals Ltd (Япония) предложен селективный катализатор процесса делигнификации — динатриевая соль 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена [52]. Это соединение ускоряет делигнификацию по сравнению с АХ. В России производство этого катализатора еще не налажено из-за отсутствия сырья.

Аналоги АХ, катализирующие процесс делигнификации, к сожалению, не менее дефицитны [49].

В связи с изложенным значительный научный и технологический интерес представляет поиск заменителей АХ. Приоритетное место среди них занимают соединения металлов переменной валентности, выступающие в роли редокс-систем — аналогов ферментов.

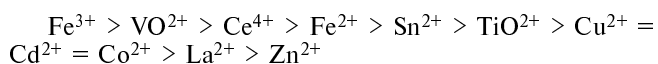
Проанализируем результаты наиболее значимых с нашей точки зрения работ по металлокатализу, разделив их на две группы: катализ ионами металлов переменной валентности и катализ комплексными соединениями металлов переменной валентности.

Катализ делигнификации катионами металлов переменной валентности

При изучении катализа кислородно-щелочной варки (КЩ) с ионами металлов [53–58] обнаружено, что лучше всего ускоряют делигнификацию и повышают выход целлюлозы незначительные добавки соединений марганца (0,01–0,1% от массы абс. сухой древесины, а.с.д.). По данным Гермер, использование в качестве катализатора гидроксида марганца(II) (0,05% от массы а.с.д.) в кислородно-содовой варке осинового щепы повышает выход целлюлозы на 1,2–1,8% от массы а.с.д. [59].

Значительное (в 1,9 раза) ускорение делигнификации наблюдалось [60] и при добавлении ионов Cu^{II} , однако процесс сопровождался чрезмерной окислительной деструкцией полисахаридов древесины, приводящей к недопустимо большому снижению выхода целлюлозы (на 19,7%). Ионы Mn^{II} ускоряют делигнификацию в 1,4 раза, а выход целлюлозы увеличивают на 1,5% от а.с.д. Добавки катионов Ni^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Fe^{III} в той или иной мере замедляют делигнификацию, а в ряде случаев и уменьшают выход. Аномальное для металлов переменной валентности влияние добавки Mn^{II} объясняют специфической способностью марганца разлагать гидропероксиды по ион-молекулярному (а не свободно-радикальному) механизму, ведущему к усилению деструкции полисахаридов [61].

Делигнификация хвойной древесины в условиях кислородной варки в среде 50%-го этанола протекает без катализа при 145–165 °С в течение 2–6 ч и сопровождается заметной деструкцией полисахаридов и ухудшением свойств волокнистого полуфабриката [62, 63]. Использование катионов металлов в процессе окисольволиза смягчает условия варки (115–135 °С) с сохранением выхода и прочностных свойств целлюлозы. По активности влияния на процесс растворения лигнина исследованные ионы можно расположить в следующий ряд:



Влияние добавок металлов на растворение полисахаридов незначительно, но увеличивается с ростом температуры. Отметим, что катализирующее действие оказывают металлы и в высшей, и в промежуточной, и в низшей степенях окисления.

Определенное влияние на каталитическую активность металла в процессе окисольволиза древесины оказывает и природа аниона [63]. Так, среди солей меди(II) наибольший эффект достигается при использовании нитрата меди.

Введение гидроксида железа (5%) при делигнификации древесины осины в среде бутанола-1 с добавками в реакционную среду 5% HCl повышает выход полуфабриката до 80–86% [64].

Катализ делигнификации комплексными соединениями металлов переменной валентности с органическими лигандами

Установлено, что содержащиеся в древесине металлы переменной валентности способны катализировать процесс кислородно-щелочной делигнификации.

В присутствии некоторых веществ, так называемых активаторов, каталитическая активность ионов металлов переменной валентности значительно возрастает [65, 68]. Такие лиганды сами каталитической активности не проявляют, а их действие основано на способности образовывать комплексное соединение с данным металлом, обладающим большей каталитической активностью. В качестве лигандов могут выступать 1,10-фенантролин, α, α' -дипиридил [46].

В кислородно-щелочной делигнификации эффективен 1,10-фенантролин (*o*-фенантролин) [66]. Его добавки ускоряют делигнификацию в 1,5–2 раза при расходе в 0,1–0,5% от массы а.с.д. Обеспечивая несколько большее ускорение, чем ионы меди(II), фенантролин не приводит к деструкции полисахаридов. По сравнению с Mn^{II} коэффициент ускорения варки с фенантролином больше в 1,5 раза при одинаковом выходе технической целлюлозы [67].

В работе [61] исследовано влияние основных факторов кислородно-щелочной варки на эффективность действия фенантролина. Вид щелочного агента (Na_2CO_3 , NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), порода древесины (ель, осина) и значение конечной температуры варки (140–160 °С) при хорошем массообмене практически не сказываются на эффективности фенантролина.

Растворимые в воде соли $\text{Fe}^{\text{II,III}}$, $\text{Mn}^{\text{II,IV}}$, Ag^{I} , Co^{II} , Ni^{II} , Sn^{II} , Cd^{II} , Zn^{II} , Cr^{III} , Sb^{III} , Al^{III} , Mo^{VI} при КЩ варках на активность фенантролина не влияют [61]. Добавка Cu^{II} в количестве 0,001% (10 мг/кг) значительно ускоряет варку: при одинаковой продолжительности процесса число Каппа целлюлозного материала в этом случае составляет 15,0, тогда как без Cu^{II} — 32,2, а без катализатора — 61,2. Образующееся комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{Phen})_n]^{2+}$ (где $n = 1+3$) было названо катализатором делигнификации кислородом (КДК). КДК использовали для производства кислородно-щелочной целлюлозы из полуфабрикатов высокого (ВВ) и сверхвысокого выхода (СВВ), полученных методом взрывного автогидролиза.

Удалось выявить [61] еще два катализатора: α, α' -дипиридил меди(II), активность и селективность которого подобны фенантролину и 1,10-фенантролину свинца(II) с хорошей, но меньшей по сравнению с фенантролином активностью.

Активность комплексов фенантролина с металлами переменной валентности проявляется лишь при наличии кислорода, выступающего в роли окислителя в процессе делигнификации, т.е. эффективность действия фенантролина при КЩ варках повышается за счет облегчения доступа кислорода к реакционным центрам макромолекулы лигнина [61]. Поскольку кислород значительно лучше растворяется в спиртах и водно-спиртовых системах, чем в воде, проведение делигнификации в средах, содержащих спирт, должно интенсифицировать процесс. Действительно, фенантролин ускоряет варку с этанолом в 1,4–1,7 раза (получается целлюлоза с числом Каппа 25–37), а с про-

панолом и бутанолом в 2 и более раз, т.е. значительно больше, чем в случае с КЩ варкой.

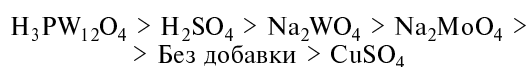
Для определения наиболее каталитически активной формы комплексного соединения марганца с активатором были исследованы влияние концентрации и природы активатора на процесс окисления ванилина в этанольно-водно-щелочной среде [17], где в качестве активаторных добавок использовали 1,10-фенантролин, дифенилкарбазон, ацетилацетон, 1-(2-пиридиллазо)нафтол-2 (ПАН), 8-гидроксихинолин, изофталевою кислоту. Максимум каталитической активности катализатора наблюдается при соотношении катализатор : активатор, равном 1 : 1, тогда состав наиболее каталитически активной формы $[MnL]^+$. При использовании N-фенилантрапиловой кислоты (ФАК) каталитически активная форма имеет состав $[Mn(ФАК)_2]^+$. По эффективности исследованные активаторы располагаются в ряд: изофталевая кислота \approx ацетилацетон < ПАН < 1,10-фенантролин < дифенилкарбазон < N-фенилантрапиловая кислота.

Катализ делигнификации комплексными соединениями металлов переменной валентности с неорганическими лигандами

Поиск эффективных катализаторов для окислительных способов делигнификации в щелочной среде ведется и среди комплексных соединений переходных металлов с неорганическими лигандами. В работе [69] исследовано влияние концентрации $K_3Fe(CN)_6$ как катализатора на скорость генерации $\cdot OH$, $\cdot O_2$ и окисления древесины, лигнина и углеводов. Скорость окисления контролировали по скорости потребления кислорода, которую определяли микроанометрическим методом. Оказалось, что с добавкой $K_3Fe(CN)_6$, при окислении древесины осины потребление кислорода в 4,5 раза больше, чем без нее, а при окислении лигнина в 4 раза больше. Однако по отношению к углеводам добавка $K_3Fe(CN)_6$ оказывает ингибирующее действие. Все это, безусловно, указывает на возможность использования $K_3Fe(CN)_6$ в качестве катализатора.

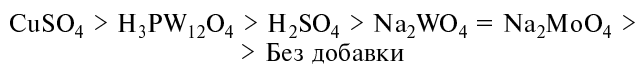
Окислительная делигнификация в среде пероксид водорода—органическая кислота (уксусная, муравьиная)—вода тоже ускоряется в присутствии каталитических добавок. Катализируемый варочный процесс идет при температурах ниже 100 °С и атмосферном давлении. В качестве катализаторов использовали вольфрамат натрия, молибдат натрия, фосфорновольфрамовую кислоту, серную кислоту и их смеси в разных соотношениях, сульфат меди [70].

Все катализаторы оказывают существенное положительное влияние на степень конверсии лигнина (> 0,7 против 0,58 без добавок) в окислительных варках сосны. Этот вывод не распространяется на варку с добавкой $CuSO_4$, который во всех случаях ингибирует процесс делигнификации. По эффективности действия добавки ранжируются в следующий ряд:

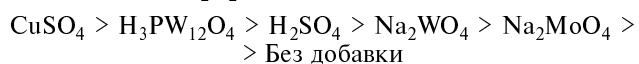


Существенный синергический эффект при совместном действии разных катализаторов не обнаружен, но двойные системы $Na_2WO_4-H_2SO_4$, $Na_2MoO_4-H_3PW_{12}O_4$ и $Na_2MoO_4-H_2SO_4$ все же более эффективны, чем каждый из этих катализаторов в отдельно-

сти. Степень конверсии углеводов в большинстве случаев близка к нулю. Наиболее селективно действие пероксокомплексов Мо и W. Добавки $CuSO_4$ усиливают деструкцию углеводов. По влиянию на деструкцию углеводной части добавки располагаются в следующий ряд:



Довольно сильное влияние оказывает вид добавки на разложение H_2O_2 :



Между степенью конверсии лигнина и H_2O_2 существует обратная связь, т.е. улучшения селективности варочного процесса можно ожидать от систем, снижающих скорость разложения H_2O_2 .

Наилучшие результаты делигнификации древесины пероксидом водорода в кислой среде достигнуты [71] на смешанном катализаторе — вольфрамат, молибдат и серная кислота в мольном соотношении 0,3 : 0,3 : 0,4.

Исследован [72] процесс делигнификации древесины ели при 85 °С. Одноступенчатая катализируемая пероксидная варка хвойной древесины позволяет получить целлюлозу с высоким выходом (60%). Недостатком этого способа является большой расход H_2O_2 (10—16%) и высокая начальная концентрация вольфраматно-молибдатного катализатора в варочном растворе (0,001—0,100 M). В результате проведения процесса в две ступени, включающие неглубокое катализируемое окисление и щелочную экстракцию лигнина, можно значительно снизить концентрацию катализатора и расход пероксида водорода.

Авторы работы [73] использовали пероксид водорода, активированный молибдатом (mP) при ЕСF-отбелке хвойной сульфатной целлюлозы (число Каппа 8—12) при 80 °С и продолжительности реакции 180 мин; делигнификация составляет 40—50%. В промышленном варианте mP-делигнификацию применяют на предприятиях Финляндии и Швеции, выпускающих ЕСF- и ТCF-целлюлозу.

Биохимический катализ

Анализ работ в области биохимического катализа при делигнификации древесины показывает, что совместное действие различных ферментов более эффективно, нежели раздельное, и наиболее активными составляющими являются пероксидаза и лакказы [74]. Опираясь на эти данные, авторы работы [75] изучили каталитическое окисление древесины и ее компонентов при добавках лакказы, пероксидазы, салькомина, а также порфиринов Co, Cu, Ni, Fe, Zn, Mn. Скорость окисления контролировали по интенсивности свечения хемилюминесценции. Результаты исследований показали, что при окислении древесины системой пероксидаза— H_2O_2 интенсивность хемилюминесценции возрастает с увеличением концентрации пероксидазы в 4 раза (в пределах $7 \cdot 10^{-8}$ — $7 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Пероксидаза оказывается эффективной лишь при использовании H_2O_2 , в то время как лакказа катализирует окисление лигнина без H_2O_2 .

Поскольку пероксидаза и лакказа содержат в качестве активного начала соответственно Fe и Cu, было интересно исследовать [76] эффективность химиче-

ских аналогов ферментных систем: порфирины Co, Cu, Fe, Zn, Mn, салькомин [N,N'-бис(салицилден)этилендиамин кобальта(II)]. Эффективность каталитического действия порфиринов и салькомина оценивали по их влиянию на скорость генерации $\cdot\text{OH}$. Наиболее эффективными оказались порфирины Co^{III} и салькомин, увеличивающие концентрацию $\cdot\text{OH}$ в 27 и 7 раз соответственно. Такой же эффект достигается и при окислении лигнина. Однако в работе [61] показано, что при температуре КЩ варки (150°C) салькомин в значительной степени разрушается с выделением Co^{II} , тормозящего делигнификацию и снижающего ее селективность.

В последнее десятилетие появились публикации [77–84], посвященные изучению новых каталитических систем на основе металлов переменной валентности, так называемых полиоксометаллатов (ПОМ).

ПОМ представляют собой класс катализаторов, обеспечивающих основу для создания новых технологий делигнификации и отбелки с закрытым циклом. Активными делигнифицирующими агентами являются замещенные анионы переходных металлов, подобные по структуре минеральным рудам. В активном состоянии они могут разрушать лигнин и соответствующие хромофоры, не разрушая полисахариды. Далее они реагируются кислородом и таким образом рециркулируют.

Впервые данные о новых катализаторах процесса делигнификации были опубликованы в 1992–1994 гг. [83, 84], с тех пор в США разработаны два поколения ПОМ.

Делигнифицирующее действие ПОМ было обнаружено в процессе поиска и создания каталитических систем, дублирующих действие энзимов пероксидазы, известной своей высокой селективностью к лигнину. В отличие от пероксидазы полиоксометаллаты устойчивы к повышению температуры.

Органические аналоги пероксидаз представляют в основном академический интерес, поскольку эти комплексы нестабильны при повышенных температурах, поэтому исследования были направлены на поиск неорганических систем, действующих, как пероксидазы, но стабильных при высоких температурах.

Первые каталитические системы, так называемые одноэлектронные ПОМ [83, 84] включали в себя 12 структурных атомов переходного металла (W или Mo), расположенных вокруг основного атома группы (P, Si или Al). Чтобы активизировать ПОМ для делигнификации, один или два структурных атома металла кластерного аниона замещали на атомы переходного металла (V или Mn).

В последних работах [77, 81, 82] представлены ПОМ, при использовании которых осуществляются двух- и трехэлектронные переходы. Новое поколение ПОМ — это селективные термодинамически стабильные, регенерируемые и более эффективные катализаторы.

Д.В. Евтюгин с сотр. [78–80] использовали ПОМ состава $[\text{PM}_7\text{V}_3\text{O}_{40}]^{8-}$, устойчивый в среднекислой среде. Принцип катализа, по их мнению, состоит в следующем: ПОМ, имея кинетический барьер окисления лигнина ниже, чем кислород, окисляют лигнин; восстановленная форма ПОМ реокисляется кислородом. Окисление лигнина и реокисление ПОМ проис-

ходит в одну стадию. Благодаря полному окислению органических веществ до CO_2 и H_2O технологические растворы можно использовать многократно.

На практике ПОМ-катализаторы опробованы в настоящее время в условиях отбелки кислородом (кислородная делигнификация). Они позволяют снизить число Каппа с 30 до 5 и ниже при сохранении вязкости на уровне 20 единиц [82].

Использование катализаторов на основе металлов переменной валентности при разработке схем и технологий ЕСF- и ТCF-процессов отбелки вызывает большой интерес как в России, так и за рубежом. Кроме перечисленных выше полиоксометаллатов для этой цели применяют двухъядерные комплексы Mn^{II} , порфирины Fe и Cu и салькомин Co [85]. Катализаторы используют на стадиях обработки массы пероксидом водорода и кислородом.

Анализ отечественного и зарубежного опыта по применению катализаторов на основе металлов переменной валентности при варке и отбелке целлюлозы позволяет сделать следующие выводы.

1. Использование катализаторов дает возможность перейти к бессернистым способам варки и ТCF-технологии отбелки, или снизить расход хлорсодержащих реагентов в ЕСF-схемах (см. рис. 5).

2. Комплексные соединения металлов переменной валентности имеют более высокую каталитическую активность, чем неорганические соли. Кроме того, они более устойчивы к повышенным температурам и изменениям параметров процесса, чем ферменты и их аналоги.

Производство беленых целлюлозных полуфабрикатов

Производство беленой целлюлозы осуществляется как многостадийный технологический процесс обработки целлюлозной массы различными окислителями (молекулярный хлор, диоксид хлора, пероксид водорода, кислород) с чередованием данных воздействий и с промежуточной промывкой целлюлозы на вакуум-фильтрах.

Современные проблемы отбелки

Важнейшей экологической характеристикой технологического производства беленой целлюлозы является содержание в сточных водах хлорорганических соединений (ХОС), что в последние годы в значительной степени определяет конкурентоспособность продукции.

Для оценки общего количества хлорорганических веществ в водных средах в начале 70-х годов в Европе был предложен суммарный параметр, подобный ХПК и БПК, — органически связанный галоген, первоначально предназначенный для оценки качества питьевой воды. В отбельных стоках целлюлозно-бумажного производства содержание других, кроме хлора, галогенов ничтожно, поэтому показатель является мерой «органически связанного хлора» (АОХ), выделенного адсорбцией на угле.

Впервые, в качестве параметра загрязнения отбельных стоков, АОХ был использован в Дании (1985 г.), сейчас методика стандартизована (ISO 9562) и официально используется как стандарт ЕС. В ведущих странах-производителях целлюлозы показатель

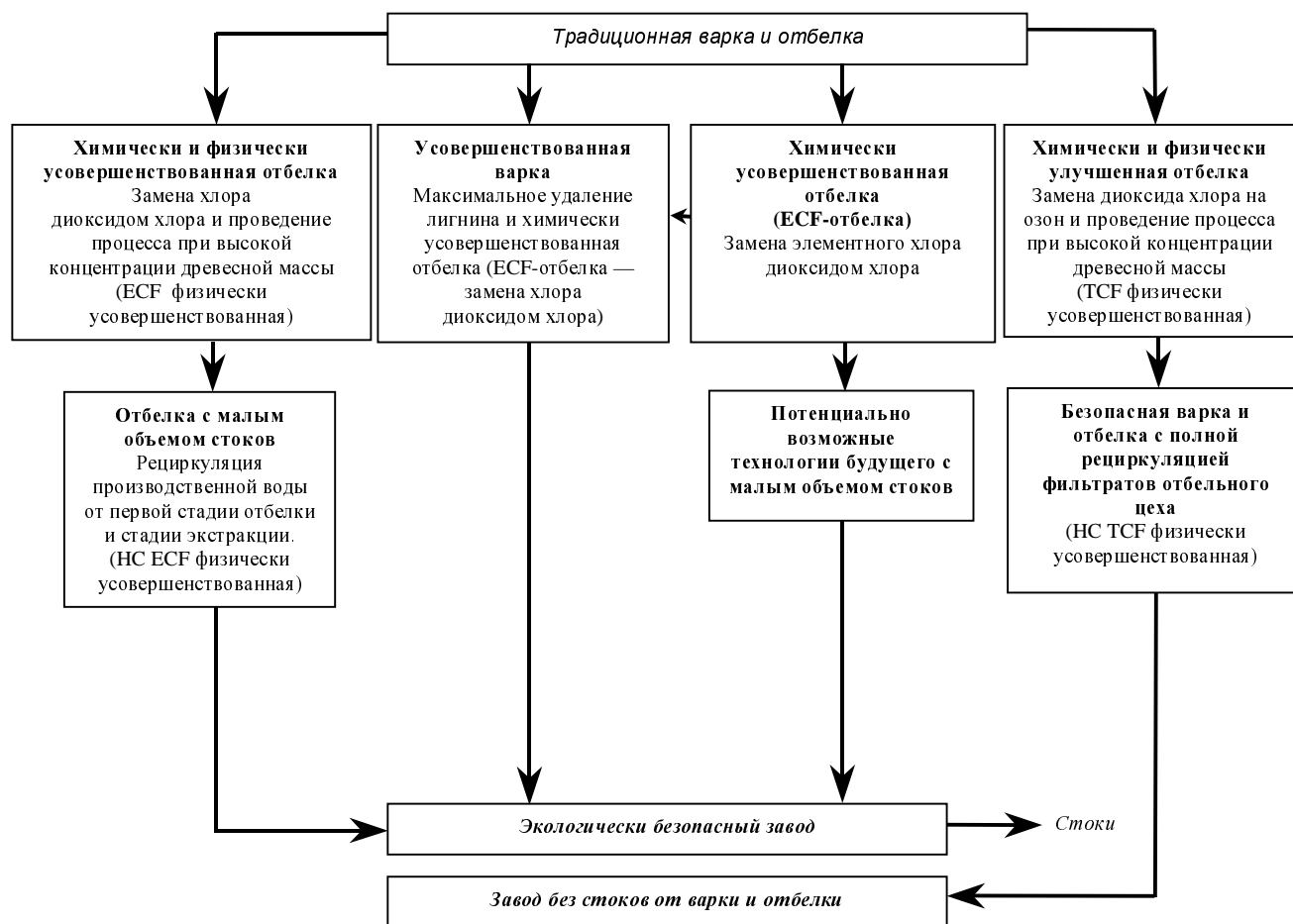


Рис. 5. Этапы развития производства блененой целлюлозы

АОХ является критерием выбора технологий и мерой защиты окружающей среды от загрязнения хлорорганическими соединениями.

Россия — единственная страна с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью, не только не имеющая нормативов на сброс органически связанного хлора, но и не контролирующая хлорорганику в стоках. Одна из причин — особенность российского природоохранного законодательства, предусматривающего необходимость разработки и утверждения в установленном порядке экологических нормативов для каждого индивидуального химического вещества или для смесей постоянного состава. Поскольку число индивидуальных хлорорганических соединений, образующихся при отбелке исчисляется сотнями, а состав отбельных фильтратов не является постоянным, разработка экологического норматива в строгом соответствии с существующими правилами практически невозможна. В то же время действующими нормативными документами предусмотрено, что на вещества, для которых не проведен соответствующий комплекс токсикологических исследований, принимается ПДК, равная 0,00001 мг/л. Столь «жесткое» значение ПДК предопределяет исключительно высокую плату за сброс хлорорганических соединений со сточными водами.

Химия хлорорганических соединений сложна и еще недостаточно изучена. Толчком к изучению этих соединений отбелки целлюлозы послужило обнаружение диоксинов в рыбе, выловленной ниже завода по производству блененой целлюлозы (США, 1985 г.). Исследования, проведенные промышленностью США совместно с ЕРА в 1986 г. на пяти сульфатцеллюлозных заводах, выпускающих блененую целлюлозу, подтвердили образование диоксинов при отбелке целлюлозы.

В конце 80-х гг. в большинстве ведущих стран-производителей целлюлозы совместными усилиями природоохранных организаций, ученых и промышленников проводились исследования, направленные на выявление источников и механизма образования хлорорганических соединений, в том числе диоксинов, в процессе отбелки, а также предотвращения их образования; количественную оценку загрязнения продукции ЦБП, илов и сточных вод; изучение распределения хлорорганических соединений в окружающей среде и т.п.

Обобщение результатов позволило составить физико-химическую классификацию хлорорганических соединений, присутствующих в отбельных стоках при традиционной технологии варки и отбелки (варка хвойной древесины для получения целлюлозы с числом Каппа 30 ± 3 единицы, отбеленной по схеме: хлор

с добавками диоксида хлора не более 10%, гидроксид натрия (с или без кислорода), диоксид хлора или гипохлорит натрия, или оба, гидроксид натрия, диоксид хлора).

Органически связанный хлор — сложная смесь хлорированных органических соединений с молекулярной массой в интервале 40—40000. Его количество максимально на стадиях хлорирования и щелочения и линейно снижается с уменьшением содержания лигнина в небеленой целлюлозе и количеством хлора. АОХ в стоках снижается в результате обработки в аэробных и анаэробных условиях.

Примерно 80% органически связанного хлора присутствует в высокомолекулярной фракции с молекулярной массой более 1000 (хлорлигнин). Большая часть высокомолекулярной фракции состоит из хлорированных лигнинных фрагментов и переходит в раствор на стадии щелочения. Предполагается, что хлорлигнин, попадая со стоками отбелки в водную среду, осаждается, особенно в водах с высокой соленостью. Есть данные лабораторных исследований о возможности трансформации хлорлигнина до низкомолекулярных соединений, вызывающих экотоксический эффект. Вопрос трансформации хлорлигнина в окружающей среде актуален и сейчас.

Около 20% хлорорганических соединений в отбельных стоках связано с относительно низкомолекулярными веществами с молекулярной массой < 1000 и образуются в основном при хлорировании. Около 40—70% этой фракции идентифицировано в виде индивидуальных соединений (около 300 компонентов). Предполагается, что именно низкомолекулярная фракция органически связанного хлора содержит потенциально опасные для окружающей среды соединения из-за способности их проникать через клеточные мембраны и биоаккумулироваться в жировых тканях высших организмов. Соединения этой фракции сильно отличаются по липофильности. До 95% соединений низкомолекулярной фракции (19% от общего количества хлорорганических соединений) являются относительно гидрофильными. Главные компоненты этой фракции, такие как хлорированные уксусные кислоты или хлорированные ацетоны, легко разрушаются до или в процессе биообработки и оказываются минимально опасными для окружающей среды.

Относительно гидрофобные низкомолекулярные ХОС, экстрагируемые неполярным органическим

растворителем, так называемая фракция ЭОХ (экстрагируемый органически связанный хлор), составляют примерно 1—4% от общего количества органически связанного хлора. В ЭОХ входят хлорароматические соединения фенольного ряда — фенолы, гваяколы, катехолы, а также нейтральные соединения (хлорсульфоны, ароматические хлорозиферы и др.). К ароматическим хлорэфирам принадлежат полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны.

Состав смеси соединений органически связанного хлора зависит от многих факторов и различается для разных предприятий. Варка и отбелка древесины разных пород, модификации процессов, применение различных схем первичной и вторичной обработки стоков отдельными заводами ведет к большому разнообразию химического состава стоков. Близкие значения показателя АОХ не означают близкий состав стоков, а стоки, содержащие разную долю токсичной, биоаккумулятивной и устойчивой хлорорганики, могут иметь одни и те же значения АОХ.

Начиная с 1999 г., каждый проект нового или существенно реконструируемого предприятия ЦБП в странах ЕС, независимо от его производительности, должен получить согласование, основанное на недавно изданной *Директиве Интегрированного предупреждения и контроля за загрязнением окружающей среды (Integrated Pollution Prevention and Control directive (IPPC))*. Сокращение загрязнения окружающей среды лесоперерабатывающими отраслями промышленности зависит от применения в этих отраслях современных технологий. Появившийся термин «ВАТ» (Best Available Technology — лучшая из существующих технологий) стал своего рода компромиссом между требованиями промышленности и мнением общественности. Жесткие нормы по охране окружающей среды, особенно в Европе, а также интенсивные разработки технологов позволяют надеяться на улучшение экологической обстановки вокруг ЦБП [86, 87].

Для российских предприятий в настоящее время актуально снижение образования и сброса соединений органически связанного хлора, ХПК, чему может способствовать внедрение принципов ВАТ. В соответствии с программой ВАТ, организация IPPC установила уровни сбросов загрязняющих веществ со сточными водами предприятий ЦБП (табл. 1) [86].

Таблица 1

Допустимые уровни сброса загрязняющих веществ предприятиями, использующими принципы ВАТ (кг/т воздушно-сухой целлюлозы) [86]

Объем стоков определен в 10—20 м³/в.с.т

Производство	ХП	БПК	АОХ	Общее содержание		
				взвешенных веществ	соединений азота	соединений фосфора
Завод белой сульфатной целлюлозы	10—23	0,3—1,5	0,0—0,25	0,6—2,0	0,1—0,25	0,01—0,03
Завод небеленой сульфатной целлюлозы	5—10	0,5—0,7	0,0	0,3—0,1	0,15—0,2	0,01—0,02
Завод механической древесной массы	2—5	0,2—0,7	0,0	0,4—0,1	0,05—0,1	0,005—0,008

Эволюция процесса отбелки целлюлозы для максимального снижения ХОС в стоках и в готовой продукции нацелена на полное исключение молекулярного хлора и сокращение расхода диоксида хлора.

В бесхлорной отбелке есть два направления — отбелка без молекулярного хлора (Elemental Chlorine Free — ECF) и отбелка без применения соединений хлора (Total Chlorine Free — TCF) (рис. 5). Однако, как показали результаты последних исследований, с экологической точки зрения производство целлюлозы TCF не имеет существенных преимуществ перед ECF [88, 89].

Это обусловлено тем, что при отбелке целлюлозы диоксидом хлора образуются в основном хлориды и низкозамещенные малотоксичные хлорфенолы, которые не оказывают отрицательного влияния на окружающую среду. Кроме того, применение локальной очистки фильтратов ступеней отбелки диоксидом хлора позволяет, как при полностью бесхлорной отбелке, организовать замкнутый цикл водопотребления.

Стоимость создания замкнутого цикла в обоих случаях практически одинакова [90]. Ни одна из технологий не представляет опасности с позиции образования диоксинов и обе способны выполнить требования природоохранного законодательства.

Сопоставление капитальных затрат показывает, что при строительстве нового целлюлозного завода отбелка TCF оказывается более экономичной. При модернизации и расширении действующего завода переход к схемам отбелки ECF требует в 1,5–2 раза меньших инвестиций, чем переход на полностью бесхлорную отбелку [88].

По опыту работы скандинавских предприятий затраты на производство целлюлозы TCF в целом примерно на 10% выше, чем целлюлозы ECF, причем эти данные касаются целлюлозы TCF с более низкими уровнями белизны и прочностных свойств. По-видимому, это стало причиной снижения интереса к отбелке TCF в европейских странах [91].

В последние годы основной интерес сместился от использования технологии TCF к технологии отбелки ECF с низким расходом активного хлора, так называемой мягкой ECF-схеме. В технологии мягкой ECF сокращение расхода диоксида хлора компенсируется включением в схему отбелки ступеней обработки ферментами, кислотом, пероксидом водорода, озоном.

Использование озона при химической переработке древесины

Как правило, методы бесхлорной отбелки осуществляются при обязательном использовании стадии кислородно-щелочной делигнификации, которую проводят не только в одну ступень, но и в две, что позволяет удалить 60–70% лигнина, без снижения показателей прочности волокнистого полуфабриката. При эффективной кислородно-щелочной делигнификации удается осуществить затем короткую схему отбелки с озоном, при которой достигается белизна 90% (стандарт ISO). Озонная отбелка в настоящее время получила такое развитие, что производство беленой целлюлозы по технологии TCF становится экономичным. Озон, будучи сильным окислителем, активно взаимодействует с лигнином и целлюлозой [92]. Озон можно применять на различных стадиях отбелки целлюлозы

[93, 94], но более целесообразно его использование на начальных ступенях отбелки, когда целлюлоза содержит относительно большое количество остаточного лигнина, который защищает от деструкции углеводы. Современное оборудование и технологии, предлагаемые фирмами Andritz (Финляндия) и Kvaerner Pulping AB (Швеция), позволяют говорить о промышленном использовании озона как отбеливающего реагента.

Скорость и механизм реакций окисления озоном зависят от природы взаимодействующего с ним реагента и условий проведения реакции [95, 96].

Реакция озона с лигнином проходит по механизму озонлиза в первую очередь по двойным связям боковой цепи с образованием карбонильных и пероксидных групп, а далее озон действует на ароматические структуры.

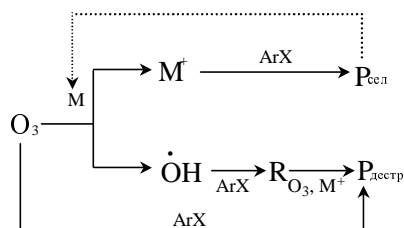
Окислительное действие озона имеет недостаточную селективность: взаимодействуя со структурными единицами лигнина, он оказывает определенное воздействие и на целлюлозу, связанное, в первую очередь, с образованием промежуточных радикалов, в особенности гидроксильных $\cdot\text{OH}$ и гидропероксильных $\cdot\text{OON}$ радикалов. Гидроксильные радикалы действуют очень неизбирательно и расщепляют полисахариды в любом месте цепи, гидропероксильные окисляют концевые звенья целлюлозы. Взаимодействие озона с целлюлозой носит топологический характер и развивается на более доступной поверхности. Скорость взаимодействия невелика, что объясняется кристаллической структурой целлюлозы. Основная реакция — расщепление гликозидных связей по механизму свободно-радикального окисления, инициированного озоном.

В процессе варки целлюлозы применение озона нерационально в силу его нестабильности и уменьшения растворимости в воде при повышенных температурах. Его используют для отбелки волокнистых целлюлозных полуфабрикатов. Впервые в мире промышленное использование озона для отбелки древесной массы было осуществлено в 1975 г. в Норвегии. В настоящее время в мире около десяти предприятий имеют промышленные установки для отбелки озоном, самая крупная из которых (производительность 1450 т/сут) смонтирована на заводе в Финляндии. В России опытная установка для обработки целлюлозы озоном была создана на Сяськом ЦБК в конце 70-х гг., однако до промышленного внедрения разработка не доведена.

Для повышения избирательности процесса предлагаются различные методы: изменение условий процесса (рН, температуры и т.д.), проведение промежуточной промывки (для удаления продуктов деструкции лигнина и полисахаридов), добавка органических растворителей и других соединений — ингибиторов деструкции. Использование ионов металлов и их комплексов в основном направлено на решение проблем делигнификации, применение полиоксометаллатов, например $\text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$, позволяет проводить селективную делигнификацию древесины [97].

Авторы [98, 99] установили, что в зависимости от выбранных условий введение ионов металлов переменной валентности позволяет направлять процесс по

маршруту либо деструктивного, либо селективного окисления озоном:



где ArX — замещенные ароматические соединения; $\text{P}_{\text{сел}}$ и $\text{P}_{\text{дестр}}$ — продукты селективного и деструктивного окисления; M и M^+ — восстановленная и окисленная формы катализатора; R — образующиеся в ходе реакции радикалы, пунктиром указан маршрут, по которому происходит восстановление M^+ .

Деструктивное каталитическое окисление озоном протекает по радикальному механизму; селективное — происходит при высокой концентрации катализатора, когда радикальные процессы ингибируются, а окисление идет по схеме окислительно-восстановительного катализа.

Рассмотрим оптимальные условия проведения озонирования в технологической цепочке получения и модификации целлюлозы.

Известно, что гидроксильные ионы катализируют разложение озона в воде, поэтому отбелку озоном проводят в кислой среде при $\text{pH} < 3,0$. Подкисление целлюлозной массы можно осуществлять серной, сернистой, уксусной, муравьиной, щавелевой и др. кислотами. Однако в промышленности применяют только серную и сернистую кислоты из-за высокой стоимости остальных.

Вследствие неустойчивости и плохой растворимости озона в воде озонирование целесообразно проводить при пониженной температуре. Оптимальный диапазон $20\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$: в производственных условиях в нем не снижаются эффективность делигнификации и вязкость целлюлозы.

На избирательность процесса озонирования и его эффективность положительно влияет удаление ионов переходных металлов, которые катализируют процесс разложения озона. Это осуществляется при промывке массы, а также при добавлении в раствор комплексообразователей и эффективных ловителей радикалов — органических кислот, метанола, мочевины, алифатических аминов и т.д. [92]. Использование многих из них в промышленности, к сожалению, ограничено высокой стоимостью или неоправданно большим расходом для достижения требуемого эффекта.

Отбелка озоном — гетерогенный процесс, скорость озонирования в целом определяется не скоростью химических реакций, а скоростью диффузии молекул озона к целлюлозным волокнам [100]. Другой лимитирующий фактор — низкая растворимость озона в воде. Из-за указанных причин концентрация древесной массы является важным фактором при озонировании. При низкой концентрации массы (2–3%) необходимо насыщение водной фазы озоном, что можно осуществить интенсивным перемешиванием или проведением процесса под давлением, за счет чего повы-

шается растворимость озона в воде. При высокой концентрации древесной массы (до 50%) озон из газовой фазы быстро подходит к волокнам целлюлозы, продолжительность озонирования значительно снижается, и процесс идет при атмосферном давлении [101]. Однако озонирование при низкой концентрации древесной массы — более избирательный процесс: снижение вязкости целлюлозы значительно меньше, особенно при делигнификации до значений $\text{Каппа} < 5$ единиц.

Использование озона для отбелки после предварительной окислительной обработки по схемам $\text{П}_к\text{—}\text{П}_щ\text{—}\text{O}_3\text{—}\text{П}_щ$ и $\text{П}_к\text{—}\text{П}_щ\text{—}\text{O}_3\text{—}\text{П}_щ\text{—}\text{Д}$ ($\text{П}_к$ и $\text{П}_щ$ — обработка H_2O_2 в кислой и щелочной средах соответственно; O_3 — озонирование; Д — обработка диоксидом хлора) [102] позволяет уменьшить расход озона на отбелку. Отбелка «мягкой», т.е. более делигнифицированной при сульфатной варке, целлюлозы приводит к меньшей деструкции полисахаридов. Таким образом, целесообразно использование озона и для обработки полубеленой целлюлозы. Прочностные показатели при этом не снижаются, а белизна оказывается выше.

Другим направлением использования озона в ЦБП является очистка сточных вод.

Сточные воды целлюлозно-бумажного производства, поступающая на станцию биологической очистки (БОПС), содержат как неорганические, так и органические составляющие: лигнинные вещества, нейтральные вещества, нелетучие с паром фенолы, смоляные и жирные кислоты (окисленные и неокисленные), летучие вещества (скипидар, летучие фенолы, метанол, формальдегид), хлорпроизводные органических соединений. Большинство этих соединений легко взаимодействуют с озоном.

Существует несколько направлений использования озона в очистке стоков [92]:

- локальная очистка отдельных стоков от токсичных веществ (цианиды, фенолы и т.д.);
- глубокая доочистка после биологических сооружений (снижение цветности, запаха, ХПК, БПК и т.п.);
- доочистка после физико-химической очистки (коагуляция, флотация);
- интенсификация биологической очистки;
- обеззараживание.

При обработке озоном сточных вод не требуется высокое содержание его в озono-воздушной смеси (более 6–8 мг/л), так как в противном случае заметно увеличивается доля непрореагировавшего озона [103]. Это существенно в плане комплексного использования химикатов и создания малоотходной технологии, поскольку дает возможность применять для обработки сточных вод остаточную озono-воздушную смесь после делигнификации целлюлозы в процессе отбелки.

Высокая реакционная способность озона по отношению к фенолам и соединениям фенольного характера делает метод озонирования селективным и наиболее целесообразным для предварительной очистки сточных вод от этих трудноокисляемых примесей [104].

Так, исследован способ очистки сточных вод производства беленой целлюлозы [105] с использованием комбинированной обработки озоном и УФ-облучением. Показатели ХПК при этом снижаются в сред-

нем, на 30—50%, цветность стоков улучшается на 70—80%, разрушаются содержащиеся в воде токсичные вещества, фенолы, лигносульфонаты, хлорпроизводные и т.д. Это создает предпосылки для более широкого использования отработанных фильтратов [106].

Использование озона в целлюлозно-бумажной промышленности связано с решением еще одной острой проблемы отрасли — утилизацией отходов производства сульфитной целлюлозы: сульфитно-дрожжевой бражки, лигносульфонатов технических, а также бисульфитных щелоков, не используемых для выращивания кормовых дрожжей из-за низкой биохимической доброкачественности. Одним из наиболее эффективных способов повышения биохимической доброкачественности указанных субстратов является озонлиз. В результате непрерывного культивирования кормовых дрожжей на бисульфитном щелоке, подвергнутом озонлизу, выход дрожжей увеличивается приблизительно на 120% [107].

Итак, использование озона как экологически безопасного окислителя для отбелки целлюлозы, очистки стоков и биохимической переработки промышленных отходов целлюлозно-бумажного производства является весьма перспективным направлением.

Сверхкритические технологии в химии древесины

Сверхкритические среды

Необычные свойства вещества в сверхкритических условиях привлекают к этим системам огромное внимание [108]. Исследования сверхкритических сред (СКС) (в англоязычной литературе их называют флюидами (fluid)) начали интенсивно проводить в восьмидесятых годах XX столетия, когда во всем мире стала острой проблема создания энергосберегающих технологий.

В настоящее время СКС — объект не только лабораторных исследований. В Германии, Англии, США и Японии действует около 100 полномасштабных заводов по переработке кофе, чая, специй, хмеля, душистых и красящих веществ, где в качестве растворителя используется сверхкритический CO_2 .

Современные представления трактуют сверхкритическое состояние как наличие свободных молекул и многочисленных слабо связанных кластеров молекул [108, 109]. Расстояния между присутствующими в сверхкритической фазе частицами (молекулами и кластерами) значительно больше, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах.

Можно сказать, что сверхкритические среды — это газы, сжатые до плотностей, приближающихся к плотностям жидкостей, поэтому они являются хорошими растворителями.

Из табл. 2 видно, что критические температура и давление различных растворителей различаются во много раз, а это предполагает специфическое использование разных СКС. Например, поскольку критические температуры CO_2 , этилена и этана близки к условиям окружающей среды, их разумно использовать как растворители для получения чувствительных к нагреванию экстрактов растений, фармакологических веществ, лабильных липидов и реакционно-способных мономеров. Соединения, менее чувствительные к температуре, такие как полимеры и промышленные

Таблица 2

Параметры критических точек для некоторых веществ

Вещество	Критическая температура, °С	Критическое давление, атм
Диоксид углерода	31,1	72,8
Этан	32,3	48,2
Этилен	9,3	49,7
Ксенон	16,6	57,5
Пропан	96,7	41,9
Циклогексан	280,3	40,2
Изопропанол	235,2	47,0
Бензол	289,0	48,3
Толуол	318,6	40,6
Аммиак	132,5	111,3
Вода	374,2	217,6

химические препараты, легко подвергаются воздействию углеводородов C_3 и C_4 при критической температуре в интервале 100—150 °С. Углеводороды с более высокими молекулярными массами, такие как циклогексан и бензол с критическими температурами 250—300 °С используют для проведения процессов с нелетучими веществами (угли и высокомолекулярные фракции нефти). Сверхкритическая вода имеет $T_c = 374,2$ °С, поэтому делаются попытки использования ее для детоксикации отравленных сточных вод и удаления углеводородов.

CO_2 в сверхкритических условиях (СК CO_2) является наиболее широко используемым растворителем, так как его низкая критическая температура делает его идеальным веществом для экстракции термически неустойчивых веществ. Кроме того, CO_2 нетоксичен, негорюч, доступен и недорог. Он хороший растворитель для неполярных соединений [111, 112]. Большинство полимеров не растворяется в СК CO_2 . Что касается лигнинных полимеров, то авторы патента [113] утверждают, что крафт-лигнин экстрагируется из варочного раствора с помощью СК CO_2 .

Взрывной автогидролиз древесины

В качестве прототипа сверхкритических технологий в химической переработке древесины можно рассматривать взрывной автогидролиз древесной биомассы (другие названия — паровой взрыв, паровой крекинг, флеш-автогидролиз). Сущность метода заключается в кратковременной (от нескольких секунд до нескольких минут) обработке древесных опилок или щепы нагретым водяным паром в интервале температур 180—260 °С и давлениях насыщенного пара 12—34 атм с последующим резким снижением давления до атмосферного. «Взрывной» автогидролиз был впервые осуществлен в 30-х годах XX века в США Мейсоном (процесс Мезонита) [114, 115]. Так как полисахариды гемицеллюлоз древесины частично ацетилированы, при повышенной температуре возможно протекание реакции деацетилирования с образованием уксусной кислоты, а при распаде сахаров генерируется муравьиная кислота. Органические кислоты выступают в качестве катализаторов гидролиза слабых связей в

лигноуглеводном комплексе древесины в процессе парокрекинга.

Исследованием взрывного автогидролиза или созданием его технологии в настоящее время заняты научные учреждения и фирмы США, Канады, Франции, Японии, Австралии, Швеции, Новой Зеландии [116—122]. Процесс может быть реализован в периодическом (фирмы Masonite (США), Jotech (Канада), Forintek (Канада) и другие) и непрерывном (фирма «Stake» (Канада)) вариантах.

Определяющие параметры взрывного автогидролиза — температура, давление насыщенного пара, время выдержки растительной биомассы при повышенных температуре и давлении. Для создания повышенного давления фирмой «Sirupulper» (Австралия) предложено использовать поддув неконденсирующихся газов (CO_2 , N_2 и др.) [120].

Основным достоинством взрывного автогидролиза является то, что активированный твердый продукт можно легко разделить на отдельные компоненты и осуществить их безотходную переработку.

В процессе подобной обработки происходит частичная деполимеризация лигнина древесины с образованием более низкомолекулярных соединений, имеющих в своем составе 6—8 фенилпропановых единиц. Этот низкомолекулярный лигнин приобретает способность растворяться в растворах щелочей (0,1—2,0%), а также системами диоксан—вода (9 : 1) и этанол—вода (9 : 1). После водно-щелочной экстракции автогидролизованного материала твердый продукт состоит в основном из целлюлозы. Ее содержание определяется как природой исходной древесины, так и условиями проведения процесса [122—126]. Высокочистую целлюлозу можно получать из автогидролизованного материала после водно-щелочной экстракции и незначительной отбелилки растворами гипохлорита или пероксида водорода. Деструкция лигноуглеводного комплекса древесины приводит к образованию ряда органических продуктов. В составе водорастворимых продуктов идентифицированы моно- и олигосахариды, низкомолекулярный лигнин, метанол, фурфурол и органические кислоты [125, 127—130].

В условиях высокотемпературного автогидролиза (250 °С, 60 с) до 45% лиственной и до 20% хвойной древесины превращается в растворимые продукты, основными из которых являются углеводы, продукты деструкции лигнина, уксусная кислота, фурфурол. Однако при автогидролизе увеличивается кристалличность целлюлозы и снижается степень ее полимеризации. Это основной недостаток автогидролиза как способа получения волокнистых материалов для целлюлозно-бумажной промышленности.

Различия существующих разновидностей взрывного автогидролиза связаны с применением разных добавок, без которых трудно сохранить достаточно высокую степень полимеризации целлюлозы при одновременной глубокой деструкции лигнина [131]. В качестве таковых используют 2-нафтол, рецерцин, *n*-гидроксibenзойную кислоту [132, 133] и CO_2 [134, 135]. Кроме указанных добавок перед взрывным автогидролизом либо во время его применяют H_2SO_4 и SO_2 [136], не исключено использование типичных катализаторов — солей типа кислот Льюиса.

Окисление в сверхкритической воде

Среди технологий, разрабатываемых в 1990-е годы, необходимо отметить окисление органических соединений в сверхкритической воде (СКВ). Наиболее подробно исследовано окисление ароматических веществ (фенол, крезол, хлорфенол, пиридин) [137—139].

В избытке O_2 преобладают реакции окисления, а вклад процессов пиролиза ничтожен [139]. В одинаковых условиях степень превращения *o*-крезола выше, чем у фенола и описывается следующим кинетическим уравнением:

$$v = 10^{5.7} \exp(-124,3/RT) [o\text{-Крезол}]^{0.57} [\text{O}_2]^{0.22} p\text{H}_2\text{O}]^{1.4},$$

где v — скорость окисления, энергия активации $E_a = 124,3$ кДж/моль.

Конверсия общего органического углерода в CO_2 характеризуется уравнением:

$$v = 10^{6.8} \exp(-142,3/RT) [\text{Орг. углерод}]^{0.34} [\text{O}_2]^{0.73} [\text{H}_2\text{O}]^{1.18}$$

где $E_a = 142,3$ кДж/моль.

Порядок реакции по *o*-крезолу составляет 0,57; согласно [137, 140], порядок реакции по фенолу и 2-хлорфенолу составляет 1,0 и 0,88 соответственно.

Анализ продуктов реакции *o*-крезола показал, что образуется 30 продуктов окисления, среди них основными являются фенол, 2-гидроксibenзальдегид (ГБА), 1,3-бензодиоксол, инданон, CO , CO_2 .

ГБА является основным первичным продуктом окисления, образующимся по радикальному механизму. Кроме того, в продуктах окисления также обнаруживаются и более сложные соединения, например, вещества, содержащие два ароматических кольца, и различные комбинации ароматических колец и пятичленных циклов [139]. Окисление фенола кислородом в СКВ также сопровождается образованием токсичных продуктов (дibenзофуран, дibenзо-*n*-диоксин и др.).

Таким образом, процесс окисления ароматических соединений кислородом в СКВ малоселективен и часто сопровождается образованием токсичных промежуточных веществ. Для окисления ароматики до CO_2 требуется значительный избыток кислорода.

Реакция окисления фенола кислородом в СКВ прототируется присутствием металлических катализаторов (Cu, Cr) [141], но осложняется потерями металла из-за его растворения в СКВ. Активированный уголь приводит к возрастанию скорости окисления фенола в СКВ и заметно снижает выход побочных продуктов [142].

Изучена [143] и кинетика окисления лигносульфоната (ЛС) Na кислородом в СКВ. Для исследования использовали ЛС Na, полученный из промышленных источников с молекулярной массой 3000±5000, содержание серы — 2—3% (мас.). Эксперименты проводили при относительном давлении 0,9—1,4 и относительной температуре 0,9—1,2. Концентрация ЛС составила от 460 до 1380 ppm. Время пребывания варьировали в интервале 9,8—107,0 с. Избыток O_2 составлял от 227 до 885%, по отношению к концентрации ароматических колец ЛС.

Изменение времени пребывания позволило варьировать степень превращения ЛС от 51 до 96%. Полученные результаты, по мнению авторов, показывают,

что наблюдаемые при окислении кислородом превращения ЛС связаны с участием ароматических структур.

Кинетику окисления ЛС в СКВ удалось описать уравнением:

$$v = 10^{5,66} \exp(100,9/RT) [\text{Орг.соед.}]^{0,866} [\text{O}_2]^{0,810} [\text{H}_2\text{O}]^{0,627}$$

$$E_a = 100,9 \text{ кДж/моль.}$$

Сопоставление полученных энергий активации, порядка по субстрату, O₂ и воде для окисления в СКВ показывают, что они довольно близки к найденным для *o*-крезола и других соединений [108, 137–140]. По-видимому, лимитирующей стадией реакции ЛС с O₂ в СКВ является разрушение ароматических С–С-связей.

Порядок по кислороду в случае ЛС выше, чем в аналогичных экспериментах с модельными соединениями [108]. Наблюдаемое различие связано с тем, что для окисления высокомолекулярного соединения требуется больше кислорода. В работе [140], к сожалению, нет данных о характере образовавшихся продуктов и степени деполимеризации ЛС-На.

Реакции органических полимеров в различных сверхкритических средах

Кроме воды, для проведения превращений полимерных соединений используют метанол, этанол и ацетон в сверхкритических условиях.

Метанол и этанол в сверхкритических условиях (250–290 °С) служили реакционной средой для органосольвентного лигнина и крафт-лигнина, а также модельных соединений структурного звена лигнина — фенола, анизол, фенетол, гваякола, фенолового эфира, 2,3-дигидробензофурана (ДГБФ), *транс*-стильбена в присутствии каталитических количеств различных оснований (KOH, NaOH, LiOH, Ca(OH)₂, Cs(OH)₂) [144]. Продукты превращения этих веществ определяли хроматографически (табл. 3). Как видно, в условиях реакции разрываются фенил-эфирные связи, а С–С-связи в большинстве случаев неактивны. Разрыв С–С-связей происходит при реакции стильбена и ДГБФ. Этанол участвует в реакциях; наряду с алкилированным фенольным кольцом образуются и высшие спирты, уксусная кислота и другие продукты.

Считают [144], что образование кислот, отмеченное у модельных соединений, возможно и в случае лигнина, поэтому для его эффективной конверсии необходимо введение значительного избытка основания.

Японские исследователи изучили поведение модельных соединений (гваякол, вератрон, 2,6-диметоксифенол, 1,2,3-триметоксифенол; димеры с 5-5, β-1, β-0-4 и α-0-4-связями), препаратов лигнина и целлюлозной биомассы в сверхкритических воде [145–148] и метаноле [148–154]. Обработка целлюлозной биомассы сверхкритической водой (*T_c* > 374 °С, *P* > 22,1 МПа) приводит к получению продуктов гидролиза, таких как глюкоза, в дальнейшем быстро разлагающихся из-за высокой температуры.

Применение сверхкритического метанола (*T_c* > 239 °С, *P* > 8,09 МПа) позволяет проводить обработку растительного сырья в умеренных условиях вследствие более низкой критической температуры. Это, в свою очередь, сказывается на механизме и кинетике превращения полимерных органических субстратов, а также на спектрах продуктов реакции. Так, поведение модельных соединений (добензиловый эфир, бензальдегид, бензилэтиловый эфир, бензилфеноловый эфир) и органосольвентного лигнина изучено в [148, 153, 154]. В работах [149, 151] в условиях сверхкритического метанола (270 °С/27 МПа и 350 °С/43 МПа) исследовано поведение моно- и димерных модельных соединений лигнина с гидроксильными и метоксильными заместителями. Обнаружено, что ароматические кольца и 5-5-(бифенил)-структуры устойчивы в сверхкритическом метаноле. Это же относится и к β-1-связям, причем β-1-структуры быстро превращаются в стильбеновые.

В то же время β- и α-эфирные связи в модельных β-0-4- и α-0-4-соединениях лигнина быстро расщепляются до мономерных соединений — преимущественно гваякола. Более реакционноспособными в данных превращениях являются фенольные структуры. Таким образом, обработка сверхкритическим метанолом эффективно деполимеризует лигнин в низкомолекулярные соединения, главным образом за счет расщепления β-эфирной структурной единицы, которая является доминирующей в лигнине.

Среди высокотемпературных процессов в сверхкритических средах необходимо отметить и пиролиз цел-

Таблица 3

Степень превращения и продукты реакции различных модельных соединений лигнина в сверхкритической среде KOH/этанол при 290 °С [144]

Модельное соединение	Степень превращения, %	Основной и побочный продукты
Фенол	20	2-Этилфенол, 4-этилфенол
Анизол	50	Фенол, 2-этилфенол, 4-этилфенол
Этилфеноловый эфир (фенетол)	50	Фенол, 2-этилфенол, 4-этилфенол
Гваякол	90	Этилированные пирокатехины, пирокатехин
Феноловый эфир	10	Фенол, фенетол
Бензилфеноловый эфир	30	Фенол, этоксиметилбензол, бензиловый спирт
2,3-Дигидробензофуран	95	Фенол, 2-этилфенол, 4-этилфенол, ди- и три-этилфенолы, другие алкилированные фенолы
<i>транс</i> -Стильбен	30	Дибензил, <i>цис</i> -стильбен

люлозы в сверхкритическом ацетоне ($T_c = 235,7$, $P_c = 47,6$ атм) [155]. Реакции изучали в интервале температур 159—290 °С. В этих условиях достигалась экстракция 98% исходной целлюлозы. Выход глюкозана — 38,8% (при проведении пиролиза целлюлозы в вакууме выход глюкозана — 28,1%). Остаточная целлюлоза имеет ту же кристалличность, что и исходная. Следовательно, использование сверхкритического ацетона при термической деградации целлюлозы позволяет провести глубокую экстракцию, не сопровождающуюся образованием значительного количества угля.

Исследование поведения древесины в сверхкритических условиях обработки находится на начальном этапе. Но даже немногие исследования, упомянутые нами, наглядно демонстрируют корректность гипотезы о термодинамической неравновесности древесной матрицы [4, 5] и, в соответствии с ней, свидетельствуют о перспективности использования сверх- и субкритических условий для ее разделения на компоненты. Тем самым создаются научные основы принципиально новых технологий химической переработки растительного сырья. Актуальность фундаментальных исследований в этой области не вызывает сомнений. На наш взгляд многообещающим является применение сверхкритических сред не только для процессов делигнификации и модификации целлюлозы, но и для получения высококачественных побочных продуктов, таких как скипидар, канифоль, талловое масло, биологически активные вещества и др.

* * *

Предлагая читателю данный обзор, автор не претендовал на исчерпывающий анализ всех аспектов совершенствования химических технологий переработки растительного сырья. Из-за ограниченного объема статьи это просто невозможно. Однако поставленная в начале работы цель — отразить современное состояние и принципиально новые направления исследований в химии и химической технологии древесины, которые могли бы привести к созданию «прорывных» технологий, мне кажется, выполнена. Успеха в данном направлении можно добиться только при проведении фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Боголицын К.Г. Изв. вузов. Лесн. журн., 1998, № 2—3, с. 40—52.
- Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ. Под ред. А.А. Леоновича. М.: Лесная промышленность, 1988, 512 с.
- Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: Пер. с англ. Под ред. В.М. Никитина. М.: Лесная промышленность, 1975, 632 с.
- Bogolitsyn K. Cellulose and cellulose derivatives: Physicochemical aspects and industrial applications. Woodhead Pub. Ltd., 1995, p.499—506.
- Боголицын К. Г., Айзенштадт А.М., Скребец Т.Э., Косяков Д.С. В сб.: Зеленая химия в России. М.: МГУ, 2004, с. 107—127.
- Мялицына Л.О. Дисс. ... канд. техн. наук. Л.: ЛТА им. Кирова, 1978, 157 с.
- Непенин Н.И., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. 3. М.: Экология, 1994, 590 с.
- Мялицына Л.О., Непенин Ю.Н., Жалина В.А. Бум. пром., 1982, т. 57, № 1, с. 10—11.
- Непенин Ю.Н., Мялицына Л.О., Жалина В.А. Целлюлоза, бумага, картон: Обзорная инф. Вып. 8.-М.: ВНИПИЭИ-Леспром, 1984, 40 с.
- Katsen R., Fredericson R., Brust B. Chem. Eng. Prog., 1980, v. 76, № 2, p. 62—67.
- APR-process offers significant saving. Papier, 1984, v. 202, № 6, p. 62—67.
- Алиев Р.Г., Бузов А.В., Русаков А.Е. Химия древесины, 1990, № 3, с. 45—49.
- Терентьева Э.П., Зорина Р.И., Варварская С.В., Диевский В.А. Там же, 1990, № 31, с. 41—44.
- Лапан А.П., Чеховская В.Б., Ефимова М.В., Гордеева В.А. Там же, 1978, № 4, с. 60—63.
- Боголицын К.Г., Попова Н.Р., Скребец Т.Э. 7-я Межд. научно-техн. конф. PAP-FOR 2002, С-Петербург. Инф. сообщ. 18—19 ноября 2002, с. 18—20.
- Bogolitsyn K., Popova N., Skrebets T., Kozevnikov A. Abstr. 11th Nordic Symp. on Catalysis, Oulu, Finland, 2004, p. 124—126.
- Kosheleva A., Bogolitsyn K., Kotlova E., Popova N. Ibid., p. 132—134.
- Скребец Т.Э., Боголицын К.Г., Попова Н.Р. и др. Сб. докл. межд. научно-техн. конф. «Проблемы развития Российской целлюлозно-бумажной промышленности». Москва, 2003, с. 121—125.
- Bogolitsyn K., Skrebets T. The fifth Int. Scientific Forum Aims for Future of Engineering Science. May 2—8, 2004. Paris, p. 475—478.
- Грошев А.С., Богомолов Б.Д., Вишнякова А.П. Химия древесины, 1991, № 1, с. 74—77.
- Грошев А.С. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Архангельск, 1981, 21 с.
- Богомолов Б.Д., Грошев А.С., Попова Г.И., Вишнякова А.П. Химия древесины, 1979, № 6, с. 43—46.
- Поздняков Г.И., Иоффе И.И., Вишевская С.С. Бум. пром., 1987, № 6, с. 18—19.
- Резников В.М., Зильбергейт М.А., Симхович Б.С. и др. Там же, 1988, № 9, с. 12—13.
- Симхович Б.С., Зильбергейт М.А., Резников В.М. Там же, 1987, № 7, с. 25—26.
- Алексеева О.П. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Рига, 1967, 23 с.
- Богомолов Б.Д., Алексеева О.П. Бум. пром., 1967, т. 42, № 12, с. 7—9.
- Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры). Пер. с англ. Под ред. В.А. Корпачева. Л., 1967, 270 с.
- Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987, 230 с.
- Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации. М.: Экология, 1994, 420 с.
- Боголицын К.Г., Крунчак В.Г. Химия древесины, 1989, № 6, с. 3—21.
- Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Изв. вузов. Лесн. журн., 1998, № 2—3, с. 83—89.
- Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. и др. Там же, 2000, № 5—6, с. 145—151.
- Самылова О.А., Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г. и др. Там же, 2002, № 6, с. 98—107.
- Боголицын К.Г., Богданов М.В., Айзенштадт А.М., Косяков Д.С. Лесохимия и органический синтез. Тез. докл. Всерос. конф. Сыктывкар, 1994, с. 61—62.
- Косяков Д.С. Дисс. ... канд. хим. наук. Архангельск, 1998, 147 с.

37. Самылова О.А., Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г. и др. Изв. вузов. Лесн. журн., 2003, № 6, с. 95—103.
38. Aizenshtadt A.M., Bogdanov M.V., Bogolitsyn K.G., Kosyakov D.S. 6th EWLP European Workshop on Lignocel-lulosics and Pulp. France, 2000, p. 667—668.
39. Физические методы в химии гетероциклических соединений. Пер. с англ. Под ред. А.П. Катрицкого. Л.: Химия, 1966, 658 с.
40. Патент РФ № 2019609. Бюлл. изобр., 1994, № 17, с. 97.
41. Патент РФ № 2042004. Бюлл. изобр., 1995, № 23, с. 197.
42. Целлюлоза, бумага, картон. Зарубеж. опыт: Экспресс-информация, 1989, вып. 7, 40 с.
43. Jorma S. Pap. Ja. Ruu., 1996, v. 78, № 3, p. 92—95.
44. Чудаков М.И. Химия древесины, 1981, № 6, с. 3—18.
45. Вураско А.В., Меньшиков С.Ю., Агеев А.Я. и др. Изв. вузов. Лесн. журн., 1994, № 3, с. 94—99.
46. Vach B., Fiehn G. Zellstoff und Papier, 1972, Jg. 21, H. 1, S. 3—8.
47. Holton H.H., Chapman F.L. TAPPI, 1977, v. 60, № 11, p. 121—125.
48. Ковалевская Р.Н., Бойко Ю.А., Иванов М.А., Крюков В.М. Химия древесины, 1981, № 2, с. 7—19.
49. Nomura J., Nakamura M. Japan TAPPI, Pt. 1, 1978, v. 32, № 12, p. 45—52; Pt.2, 1979, v. 33, № 2, p. 37—40.
50. Шадынская О.В., Чунка Э.И. Химия древесины, 1984, № 6, с. 104—105.
51. Сергеев А.Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1984, 20 с.
52. Вершаль В.В., Трифонова О.А., Бабкин В.А. и др. Целлюлоза, бумага, картон, 1996, № 5—6, с. 22—24.
53. Abrahamsson R., Samuelson O. Svensk papperstidn., 1975, A. 78, № 4, S. 135—140.
54. Abrahamsson R., Samuelson O. Ibid., 1976, A. 79, № 9, S. 281—285.
55. Glassel C., Samuelson O., Wennnergren B. Ibid., 1977, A. 80, № 6, S. 171—172.
56. Landucci L., Sanyer N. TAPPI, 1974, v. 57, № 10, p. 97—100.
57. Landucci L., Sanyer N. Ibid., 1975, v. 58, № 2, p. 60—63.
58. Pal D., Samuelson O. Svensk papperstidn., 1976, A. 79, № 10, S. 311—315.
59. Гермер Э.И. Химия древесины, 1982, № 5, с. 25—30.
60. Гермер Э.И. Бум. пром., 1990, № 11, с. 6—8.
61. Гермер Э.И. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. С-Петербург, 1999, 130 с.
62. Deineko I. P., Kolpachnikov R. L., Deineko I.V. Proc. of 6th EWLP. France, 2000, p. 287—289.
63. Deineko I.P., Kolpachnikov R.L., Deineko I.V. Proc. of 11th ISWPC. Nice, France, 2001, v. II, p. 309—311.
64. Кузнецов Б.Н., Ефремов А.А., Кузнецова С.А. и др. Химия растительного сырья, 1999, № 2, с. 85—90.
65. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. М.: Мир, 1975, 270 с.
66. Онохин С.А., Гермер Э.И., Бутко Ю.Г. Химия древесины, 1981, № 4, с. 110—111.
67. Онохин С.А., Гермер Э.И., Бутко Ю.Г. Там же, 1982, № 3, с. 26—30.
68. Уотерс У. Механизм окисления органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1966, 175 с.
69. Чунка Э.И., Трофимова С.Ж., Егорова С.В., Лужанская И.М. Химия древесины, 1991, № 5, с. 19—25.
70. Суворова С.И., Леонова М.О., Шапиро И.Л., Пен Р.З. Изв. вузов. Лесн. журн., 1996, № 1—2, с. 22—30.
71. Пен Р.З., Бышев А.В., Шапиро И.Л. и др. Химия растительного сырья, 2001, № 1, с. 43—48.
72. Пен Р.З., Бышев А.В., Шапиро И.Л. и др. Там же, 2001, № 3, с. 5—10.
73. Парен А., Яакара Й. Целлюлоза, бумага, картон, 1999, № 1-2, с. 20—23.
74. Kirk T.K., Higuchi T., Chang H.M. Vasa Ration, 1980, v. 1, p. 241.
75. Чунка Э.И., Трофимова С.Ж., Соловьева С.Ю. и др. Химия древесины, 1993, № 1—3, с. 51—57.
76. Чунка Э.И., Трофимова С.Ж., Сергеев А.Д. Изв. вузов. Лесн. журн., 1995, № 4—5, с. 85—93.
77. Sonnen D.M., Reiner R.S., Atalla R.H., Weinstock I.A. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, № 36, p. 4134—4142.
78. Evtuguin D.V., Pascoal Neto C. Holzforschung, 1997, v. 51, № 4, p. 338—342.
79. Gaspar A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C. Proc. of 11th ISWPC. Nice, France, 2001, v. II, p. 277—230.
80. Gaspar A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C. Proc. of 7thEWLP. Turku, Finland, 2002, p. 103—106.
81. Atalla R.N., Weinstock I.A., Bond J.S. e. a. Ibid., 2002, p. 381—384.
82. Reiner R.S., Weinstock I.A., Atalla R.H. e. a. Proc. of 11th ISWPC. Nice, France. 2001, v. II, p. 349—352.
83. Weinstock I.A., Atalla R.H., Hill C.L. Proc. of 3rd EWLP. Stockholm, Sweden, 1994, p. 93—96.
84. Weinstock I.A., Hill C.L., Minor J.L. Proc. of 2ndEWLP. Grenoble, France, 1992, p. 33—34.
85. Patt R., Odermatt J., Kühne L. Proc. of 6th EWLP. France, 2000, p. 73—76.
86. Хиннинен П. Программа ВАТ и охрана окружающей среды. European Paper-maker., 2000, № 1, p. 18—20.
87. Томсон Г. Проект нового природоохранного законодательства для ЦБП в странах ЕС. Ibid., 1999, № 6, p. 24—26.
88. Steffes F., Germgard U. Pulp & Paper, 1995, № 6, p. 83—92.
89. Andrbcka S., Ostberg O., Baranovsky A. 6-th Int. scientific and technical conf. PAP-FOR, 2000, p. 185—194.
90. Kovach I. Int. nonchlorine bleaching conf. proc., Orlando, USA. 1995, p. 229—254.
91. Ryan R. European Papermaker., 1999, № 7, p. 22—25.
92. Кремлякова И.В., Буйницкая М.И. Обзор информ. М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1990, 28 с.
93. Кремлякова И.В., Буйницкая М.И., Никитин А.В. Целлюлоза, бумага, картон. Энцикл. изд. М., 1983, вып. 31, с. 13—14.
94. Liebergott N., Lierop S., Skottos A. TAPPI, 1992, № 1, p. 145—152.
95. Кастерин К.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, МГУ, 2001, 130 с.
96. Ксенофонтова М.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, МГУ, 2003, 123 с.
97. Weinstock I.A., Atalla R.H., Reiner R.S., Houtman C.J., Hill C.L. Holzforschung., 1998, v. 52, № 3, p. 304—310.
98. Якоби В.А., Ципенюк В.П., Игнатов В.А. и др. Ж. прикл. химии, 1974, № 11, с. 2417—2420.
99. Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Пономарев Б.А. и др. Сб.: Катализ и катализаторы. Киев: Наукова Думка, 1974, № 11, с. 65—69.
100. Osawa Z., Schuerch C. TAPPI, 1963, v. 46, № 2, p. 79—84.
101. Ragnar M. The technology of oxygen delignification and bleaching of chemical pulp. Karlstadt: Kvaerner Pulping, 2002, 55 p.
102. Донцов А.Г. Автореф. ... дис. канд. техн. наук. Архангельск, 2001, 106 с.
103. Кремлякова И.В., Буйницкая М.И. Целлюлоза, бумага, картон. Энцикл. изд. М., 1985, № 15, с. 12—15.

104. Бурсова С.Н. Особенности озонных технологий, используемых при обработке сточных вод. М.: МЭИ, Информационный центр «ОЗОН», 1995, вып. 5, 42 с.
105. *Torrades F., Peral J., Perez M., Domenech X. e. a.* TAPPI, 2001, v. 84, № 6, p. 63.
106. Хорикава К. и др. ВЦП — № А-36433. Гэсуйдо кекайси, 1976, т. 13, № 149, с. 32—36.
107. *Логинов А.И., Углицких А.В.* СБ.: Использование сульфитных щелоков и предгидролизатов в народном хозяйстве. Л., 1985, с.15—20.
108. *Hugh M.A., Krukoni V.J.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. 2-nd ed. Boston, 1994, 512 p.
109. *Поляков М., Баграташвили В.Н.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1999, т. 43, № 2.
110. *Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н.* Соросовский образ. ж., 1999, № 10, с. 36—41.
111. *Francis A.W.* J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 1099.
112. *Kajimoto O.* Proc. 8th Meeting on Supercritical Fluids. April 2002, Bordeaux, France, v. 1, p. 31.
113. Патент США № 4,714,591, 1987.
114. Патент США № 1824221, 1931.
115. Патент США № 2080078, 1937.
116. *Maiorella B.L.* Comprehensive biotechnology. Oxford, 1985, v. 3, p. 819.
117. *Eriksson K.E.* TAPPI, 1985, v. 68, p. 46—55.
118. Патент Канады № 1096374, 1981.
119. *Stadler J.N., Brownell H.H.* Proc. of Int. Symp. Ethanol Biomass. Ottawa, 1983, p. 206—230.
120. *Puri V.P., Mamers H.* Biotechnol. Bioeng., 1983, v. 25, p. 1349—1361.
121. *Mamers H., Yurilla J.P., Menz D.J.* TAPPI, 1981, v. 64, p. 93—96.
122. *Lipinski E.S.* Distruption and fractionation of lignocellulose. N.Y., 1983, p. 489—501.
123. Патент США № 4163687, 1979.
124. *Bungay H.R., Garcia M.A., Foody E.V.* Biotechnol. Bioeng. Supm., 1983, v. 13, p. 121—127.
125. *Веверис А.Г., Эриньш П.П., Калейне Д.А. и др.* Химия древесины, 1990, № 3, с. 89—95.
126. *Клесов А.А.* Получение и применение продуктов гидролиза растительного сырья. М.: 1987, 43 с.
127. *Калейне Д.А., Веверис А.Г., Полманис А.Г., Эриньш П.П.* Химия древесины, 1990, № 3, с. 101—107.
128. *Тээяр Р.Э., Гравитус Я.А., Эриньш П.П. и др.* Доклады АН, 1986, т. 288, № 4, с. 932—935.
129. *Гравитус Я.А.* Химия древесины, 1987, № 5, с. 3—21.
130. *Ефремов А.А., Крюков И.В.* Химия растительного сырья, 1999, № 2, с. 19—39.
131. *Lachenal D., Monzie P.* Proc. of III Int. Symp. Wood and Pulp chem. Vancouver, 1985, p. 7—8.
132. *Lora J.H., Wayman H.* TAPPI, 1978, v. 61, № 12, p. 88—89.
133. *Wayman M., Lora J.H.* J. Appl. Polymer. Sci., 1980, v. 25, № 10, p. 2187—2194.
134. *Maters H., Yuritta J.P., Menz D.J.* TAPPI, 1981, v. 64, № 7, p. 93—96.
135. *Pwri V.P., Mamers H.* Biotechnol. Bioeng., 1983, v. 25, № 12, p. 1349—1361.
136. *Hemmingson J.A.* J. Wood Chem. Technol., 1986, v.6, № 1, p.113—125.
137. *Li R., Thornton T.D., Savage P.E.* Environ. Sci. Technol., 1992, v. 26, p. 2388.
138. *Gopalan S., Savage P.E.* J. Phys. Chem., 1994, v. 98, p. 12646.
139. *Ch. Martino, Savage P.E., Kasiborski J.* Ind. Eng. Chem. Res., 1995, v. 34, p. 1941.
140. *Li R., Savage P.E., Szmukler D.* AIChE J., 1993, v. 39, p. 178.
141. *Savage P.E.* Chem. Rev., 1999, v. 99, p. 603.
142. *Nunoura T., Lee G.-H., Matsumura Y., Yamamoto K.* См. [112], p. 669.
143. *Drews M.J., Barr M., Williams M.* Ind. Eng. Chem. Res., 2000, v. 39, p. 4784.
144. *Miller J.E., Evans L., Littewolf A., Trudell D.E.* Fuel, 1999, v. 78, p. 1363
145. *Saka S., Ueno T.* Cellulose, 1999, № 6, p. 177—191.
146. *Saka S., Konishi R.* Progress in thermochemical biomass conversion. Ed. A.V. Bridgwater. Blackwell, Oxford, 2003, p. 1338—1348.
147. *Ehara K., Saka S., Kawato H.* J. Wood Sci., 2002, № 48, p. 320—325.
148. *Yokoyama C., Nishi K., Nakajima A., Kiyono K.* J. Jap. Petrol. Inst., 1998, № 41, p. 243—250.
149. *Minami E., Kawamoto H., Saka S.* J. Wood. Sci., 2003, v. 49, p. 158—165.
150. *Ishikawa Y., Saka S.* Cellulose, 2001, № 8, p. 189—195.
151. *Saka S., Kusdiana D.* Fuel, 2001, № 80, p. 225—231.
152. *Minami E., Saka S.* J. Wood Sci., 2002, № 49, p. 73—78.
153. *Yokoyama C., Nishi K., Otake K., Takahashi S.* J. Jap. Petroleum Inst., 1994, № 37, p. 34—44.
154. *Yokoyama C., Nishi K., Takahashi S.* Ibid., 1997, № 40, p. 465—473.
155. *Koll P., Metager J.* Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 754.