



УДК 634.0.861.16:546.175-323

М.В. ШИШОНОК, В.И. ТОРГАШОВ, О.В. ЗУБЕЦ, Е.В. ГЕРТ, Ф.Н. КАПУЦКИЙ

## АЗОТНОКИСЛАЯ ВАРКА РЖАНОЙ СОЛОМЫ

The delignification of rye straw with diluted (1,0–2,0%) aqueous  $\text{HNO}_3$  solutions has been studied. The dependence of the degree of delignification on the digestion temperature has been shown to have a maximum in the 80–100 °C range. The search for rational digestion parameters is directed by the competition between the processes of nitration (oxidation) of lignin and the reactions of carbohydrates with nitric acid. A reaction regime has been found that provides the ~44% yield of unbleached cellulose having the Kappa number of ~10 units. The nitric acid rye straw cellulose shows acceptable strength indices and can be used in paper and cardboard compositions.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время отмечают [1–5] значительный рост мирового производства целлюлозы из недревесного, дешевого сырья: с 6,7% в 1970 г. до 9,1% в 1990 г. – и ориентацию ряда стран (Индии, Китая, Франции, Египта, России, Украины) на его использование. В данной статье исследуется приемлемое для республики Беларусь направление собственного производства целлюлозы из соломы злаковых культур. Республика располагает значительной сырьевой базой – 7 млн. т соломы ежегодно.

Известно [5–7], что стебли однолетних растений – ржи, риса, сахарного тростника, маниоки и т.п. – являются наилучшим материалом для делигнификации азотной кислотой. Высокая реакционная способность азотной кислоты по отношению к лигнину определяет основные достоинства процесса: умеренные температуры и атмосферное давление. В 1961 г. Д.Л.Бринк предложил схему азотнокислой делигнификации древесины, которая включает стадию получения азотной кислоты окислением аммиака [8]. В Беларуси действует промышленное производство аммиака и азотной кислоты. Таким образом, экономически и экологически предпочтительным для республики вариантом представляется азотнокислая варка соломы ржи, преобладающей среди злаков Беларуси, с последующей экстракцией нитролигнина аммиаком.

Еще Б.П.Осанов с сотр. [9] показали, что ржаная солома служит прекрасным сырьем для получения целлюлозы азотнокислым способом. Вместе с тем, исследованные в работе [9] условия делигнификации (концентрации водных растворов кислоты составляли 2,5%, 7,5, 22,5, 45%) сопряжены с относительно большим расходом реагентов: ~250 – 4500 кг  $\text{HNO}_3$  на одну тонну соломы. При азотнокислой варке древесины расход кислоты колеблется в пределах 150–400 кг на одну тонну сырья [5,10], а при варке багассы и маниоки выявлен оптимум – соответственно 100 кг  $\text{HNO}_3$  [11] и 290 кг  $\text{HNO}_3$  [12] на тонну. В публикациях [10–12] речь идет о лабораторных режимах выделения небеленой целлюлозы с содержанием остаточного лигнина до 2–4%.

Цель данной работы – определить условия реагирования ржаной соломы, обеспечивающие при рациональном расходе азотной кислоты глубокую делигнификацию материала. Изучено влияние продолжительности, температуры варки, а также концентрации  $\text{HNO}_3$  на выход и химический состав волокнистой массы. Оценены некоторые физико-механические свойства целлюлозы.

## Материал и методика

*Исходный материал.* Объектом исследования служила солома озимой ржи. Содержание лигнина в ней определено методом Классона в модификации Комарова [13], а пентозанов и золы – стандартными методами TAPPI [14,15].

*Делигнификация.* Предварительно вымытую, высушенную на воздухе солому (влажностью 8,1%) измельчали до образования сечки длиной ~0,5–1 см. Делигнификацию осуществляли в три стадии: 1) пропитка соломы водным раствором  $\text{HNO}_3$  в течение 1 ч при модуле ванны 10 мл/г и температуре 20°C; 2) варка набухшей соломы в водном растворе  $\text{HNO}_3$ ; 3) экстракция модифицированных лигнина и гемицеллюлоз 1,5%-ным водным раствором  $\text{NaOH}$  в течение 1 ч при модуле 10 мл/г и температуре 100°C.

Для пропитки и варки соломы использовался один и тот же раствор  $\text{HNO}_3$ . После варки волокнистую массу промывали горячей водой до нейтральной реакции и, в ряде опытов, высушивали на воздухе для определения выхода. За стадией щелочной экстракции также следовали промывка образца и высушивание его на воздухе. Все операции проводили в термостатируемой колбе с обратным холодильником.

Варьируемые параметры: продолжительность и температура варки, концентрация  $\text{HNO}_3$ . Все эксперименты по оптимизации варки проводились в идентичных условиях процессов пропитки и экстракции. В некоторых опытах для экстракции применяли 5%-ный водный раствор аммиака при 87°C. Все эксперименты дублировались.

*Анализ целлюлозы.* Химический состав целлюлозы: содержание  $\alpha$ -целлюлозы, лигнина, пентозанов и золы, контролировали методами TAPPI [16,14,15]. Жесткость целлюлозы, содержание в ней лигнина, оценивали также числом Каппа [17].

Для фазового анализа целлюлозы использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0. Морфологию волокон исследовали с помощью светового микроскопа Биолам И.

Физико-механические показатели соломенной целлюлозы определяли стандартными методами [18].

Некоторые результаты обработаны на ЭВМ по программам GRAFIC DRAWER и NAPOLI.

## Результаты и их обсуждение

*Исходный материал.* Установлено, что солома озимой ржи содержит 23,5% лигнина, 22,2% пентозанов, 5,8% золы.

*Влияние продолжительности азотнокислой варки.* Ориентируясь на сокращение расхода азотной кислоты, изменение продолжительности процесса осуществляли при 2%-ной концентрации варочного раствора. По данным работы [12] наиболее интенсивная азотнокислая делигнификация стеблей маниоки наблюдается при 80–85°C. Увеличение реакционной способности лигнина объясняется, вероятно, его пластификацией, уменьшением температуры стеклования до ~80–90°C [19,20] и переходом в высокоэластическое состояние [20]. Руководствуясь этим, варки проводили при 80°C. Показано, что динамику выхода волокнистого материала при варке не более 8 ч можно описать уравнением:

$$W' = 99,31 - 8,699\tau + 0,6286\tau^2, \quad (1)$$

где  $W'$  – выход целлюлозного полуфабриката, масс.% от "абсолютно сухой" соломы;  $\tau$  – продолжительность варки, ч.

Аппроксимирование функции (зависимости выхода волокнистой массы от продолжительности варки) полиномом второго порядка представлено на рис.1 кривой 1. Заметное снижение выхода (до 71,7%), происходит в первые 4 ч обработки азотной кислотой за счет растворения продуктов модификации (нитрозирования, нитрования, окисления, деметоксилирования, деструкции) лигнина и гидролиза гемицеллюлоз. Далее процесс растворения замедляется.

В результате последующей щелочной экстракции наблюдается естественное уменьшение выхода вплоть до 40,6% при 8-часовой варке (рис.1, кривая 2). Зависимость конечного выхода (после кислотной и щелочной обработок) от продолжительности варки выражается уравнением:

$$W = 57,87 - 4,309\tau + 0,2768\tau^2. \quad (2)$$

Кривая 2 (рис.1) представляет аппроксимирование функции (2) полиномом второй степени. Сопоставляя кривые 1 и 2, ход которых аналогичен, можно заключить, что в данных конкретных условиях делигнификации основная масса нецеллюлозных компонентов соломы (~55%), удаляется за 4 ч варки; увеличение продолжительности варки до 8 ч лишь незначительно снижает выход целлюлозы (см. рис.1).

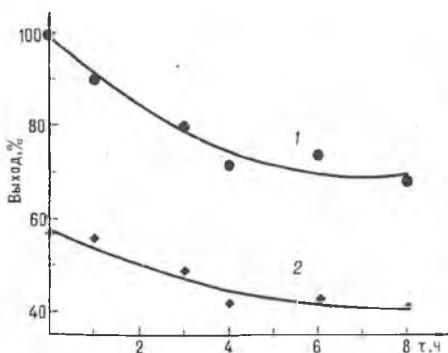


Рис.1 Зависимость выхода волокнистого остатка после варки (кривая 1) и после экстракции (кривая 2) от продолжительности варки

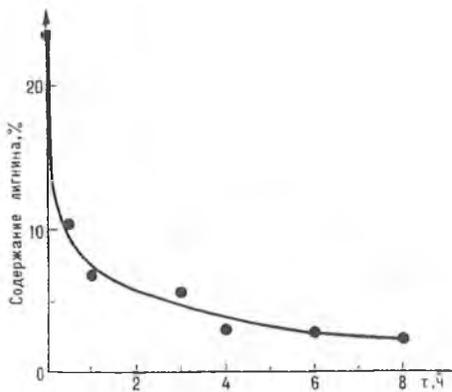


Рис.2 Зависимость содержания лигнина от продолжительности варки

Кинетика азотнокислой делигнификации ржаной соломы характеризуется быстрой начальной стадией. Из рис.2 видно, что уже после 0,5 ч реагирования с раствором  $\text{HNO}_3$  и дальнейшей щелочной экстракции содержание лигнина в материале сокращается более чем в 2 раза. С увеличением продолжительности варки скорости потери лигнина существенно замедляется. Через 4 ч степень делигнификации соломы составляет 87,2%, через 8 ч — 90,2% (см. рис.2). Соответственно изменяется жесткость целлюлозы, уменьшаясь от 30,0 единиц Каппа при 0,5-часовой варке до 9,0 единиц при 8-часовой.

Анализируя динамику снижения выхода целлюлозы (см. рис.1) и массовой доли лигнина (см. рис.2), следует отметить разницу в выходах после варки (рис.1, кривая 1) и после экстракции (рис.1, кривая 2). Интервал между кривыми 1 и 2 на рис.1 составляет примерно 35% в начальный период, сужаясь до ~28% по мере увеличения времени варки. Эти цифры свидетельствуют о том, что при щелочной экстракции происходит не только полное растворение модифицированного лигнина, но и значительная потеря полисахаридов. Вместе с тем на рис.3 показано, что даже после 4 ч варки солома теряет менее половины (45,9%) пентозанов. По Л.В. Жеребову [21], около 40% общего количества пентозанов в соломе ржи являются трудногидролизуемыми и прочно связаны с целлюлозой в единый комплекс. Высокое содержание пентозанов характерно для соломенной целлюлозы вообще. Например, небеленая целлюлоза, выделенная из пшеничной соломы по щелочно-хлорному способу Цельдекор-Помилио, содержит 24,50% пентозанов [22], наличие которых способствует улучшению бумагообразующих свойств волокон. В то же время соломенная целлюлоза по способу [22] отличается низким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы: 71,86% после отбелки.

Особенностью азотнокислой варки является высокая массовая доля  $\alpha$ -целлюлозы даже в небеленом материале [23,24]. С удлинением процесса наблюдается практически линейное увеличение содержания  $\alpha$ -целлюлозы. В результате 8-часовой варки ржаной соломы при 80°C выделен материал, содержащий 94,0%  $\alpha$ -целлюлозы, что указывает на высокую степень чистоты целлюлозы, не подвергавшейся дополнительной отбелке.

Итак, варка в течение 4–6 ч обеспечивает хороший выход целлюлозы при весьма высокой степени делигнификации и сохранении углеводного комплекса соломы.

Следующий этап – варьирование концентрации азотнокислого раствора – проводили при температуре 80°C и продолжительности варки 6 ч.

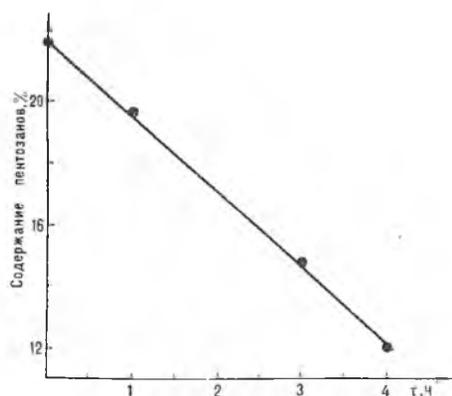


Рис.3 Зависимость содержания пентозанов от продолжительности варки

**Влияние концентрации азотной кислоты.** Планируя настоящий эксперимент, мы основывались на том, что минимальная концентрация  $\text{HNO}_3$ , при которой еще возможно нитрование лигнина багассы, составляет 1,42% [25]. Как видно из табл.1, уменьшая концентрацию варочного раствора в диапазоне от 2,0 до 1,0%, снижаем, тем самым, расход  $\text{HNO}_3$  от 220 до 109 кг на 1 т "абсолютно сухой" соломы. Следует отметить, что указанные величины рассчитаны без учета возможности повторного использования варочного раствора, а также кислоты, регенерируемой из образующихся в результате варки оксидов азота ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Согласно В.И. Сорокину [23], приблизительно 15–

20% от израсходованного количества  $\text{HNO}_3$  может быть регенерировано окислением оксидов азота и абсорбцией их водой.

Таблица 1

**Характеристики целлюлозы, выделенной из ржаной соломы с использованием растворов  $\text{HNO}_3$  различных концентраций\***

№ образца	Концентрация раствора $\text{HNO}_3$ , %	Расход $\text{HNO}_3$ , кг/т	Общий выход целлюлозы, %	Содержание лигнина **, %	Содержание пентозанов, %
1	2,0	220	43,7	2,0	11,7
2	1,5	164	47,5	5,4	13,7
3	1,0	109	48,8	5,2	14,3
4	1,0	109	42,0	4,8	9,4

Примечание: \* – образцы № 1, 2, 3 делигнифицированы при 80°C, №4 – при 90°C; \*\* – по методу [17].

По мере разбавления раствора  $\text{HNO}_3$  возрастают выход волокнистого материала, содержание в нем лигнина и пентозанов (см. табл.1, образцы №1–3). При двукратном снижении концентрации  $\text{HNO}_3$  увеличение выхода на 5,1% коррелирует с повышением доли лигнина на 3,2% и пентозанов на 2,6%. Варки с 1,5%-ным и 1,0%-ным растворами приводят к практически одинаковой глубине делигнификации.

Пытаясь углубить делигнификацию 1,0%-ным раствором  $\text{HNO}_3$ , повысили температуру варки от 80°C до 90°C. Сопоставление показателей образцов №3 и №4 (см. табл.1) указывает на незначительное снижение массовой доли остаточного лигнина.

Оптимальной концентрацией раствора  $\text{HNO}_3$  для варки рисовой соломы, отличающейся низким содержанием лигнина (15,7%), авторы работы [7] считают 0,6–0,9%. Волокнистый полуфабрикат, выделяемый через 0,5 ч варки содержит 6,6–8,4% лигнина [7].

Поиск наиболее приемлемой температуры делигнификации ржаной соломы проводили с использованием 2,0%-ной  $\text{HNO}_3$ , обеспечивающей для рассматриваемого режима лучшие результаты.

Таблица 2

**Характеристики целлюлозы, выделенной из ржаной соломы с использованием 2,0%-ной  $\text{HNO}_3$  в течение 4 ч при различных температурах варки**

№ образца	t, °C	Выход целлюлозы после варки, %	Выход целлюлозы после экстракции, %	Содержание α-целлюлозы, %	Содержание лигнина*, %
1	80	71,7	42,6	86,6	3,0
2	90	70,0	42,5	90,5	1,7
3	100	66,7	42,0	80,6	13,4

Примечание: \* – по методу [16].

*Влияние температуры варки.* Из табл.2 видно, что с увеличением температуры от 80 до 100°C наблюдается, как и следовало ожидать, некоторое снижение выхода целлюлозы после стадии варки, однако после экстракции значения выравниваются. Подъем температуры в интервале 80°C – 90°C способствует углублению процесса делигнификации. Так, при 90°C из соломы удаляется наибольшее (92,8%) количество лигнина и возрастает доля  $\alpha$ -целлюлозы в волокне. Повышение температуры до 100°C приводит в этих условиях к негативному результату: выделению темной волокнистой массы с большим содержанием непровара. Такой материал отличается аномально высокой долей (13,4%) остаточного лигнина. Массовая доля  $\alpha$ -целлюлозы в нем на 9,9% ниже, чем в волокнах, выделенных при 90°C (см. табл.2).

Следовательно, зависимость степени делигнификации ржаной соломы от температуры варки является экстремальной.

Очевидно, при 100°C интенсифицируется гидролитическая деструкция полисахаридов, в итоге в варочном растворе возрастает концентрация редуцирующих веществ. Энергия активации кислотного гидролиза полисахаридов довольно высока (примерно 126 кДж/моль [26]) и поэтому скорость реакции находится в сильной зависимости от температуры. Таким образом, при температуре 100°C увеличивается доля азотной кислоты, расходуемой на окисление редуцирующих веществ. Подтверждением служат результаты определения содержания пентозанов. Зависимость массовой доли остаточных пентозанов от температуры варки в диапазоне 80–100°C выражается уравнением:

$$P = -104 + 2,97t - 0,019t^2, \quad (3)$$

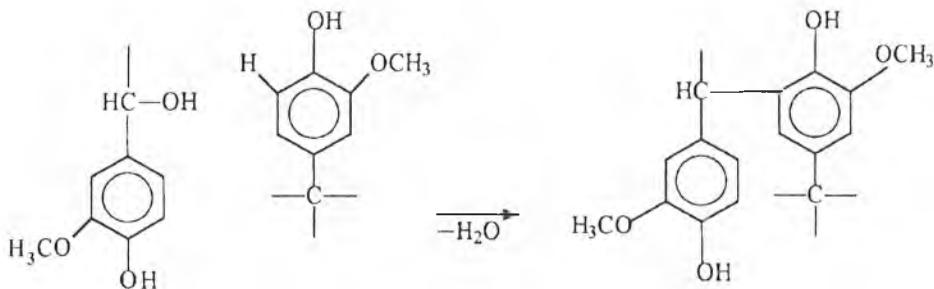
где  $P$  – содержание пентозанов, %,  $t$  – температура, °C.

С повышением температуры от 80 до 100°C содержание пентозанов сокращается в 4 раза: с 12,0 до 3,0%. Таким образом, при 100°C наблюдается максимальное (на 86,5%) удаление пентозанов из ржаной соломы. В результате глубокого гидролиза полисахаридов (в основном до пентоз) возрастает массовая доля лигнина в волокне (см. табл.2).

В условиях кипения варочного раствора происходит дегидратация пентоз с образованием фурфурола [6]. Известно, что фурфурол вступает в реакцию поликонденсации с лигнином [27], а также окисляется, нитруется азотной кислотой. Темная окраска волокон, полученных из соломы при 100°C, обусловлена, вероятно, продуктами конденсации производных фурфурола с лигнином.

Одной из причин ухудшения делигнификации при температуре 100°C может являться частичное декарбоксилирование окисленного нитролигнина, уменьшающее его растворимость в щелочном растворе [6].

Наконец, в области температур, близких к 100°C, не исключено сшивание макромолекул лигнина, препятствующее его растворению. Возможна, например, конденсация по схеме Т.Энквиста с сотр. [28] и Д.Тищенко [29]:



Итак, в принятых условиях оптимальной температурой варки является 90°C.

*Влияние природы щелочного реагента.* Более полная и равномерная делигнификация соломы, обработанной 2,0%-ной  $HNO_3$  в течение 6 ч при 80°C, достигается после экстракции раствором сильного основания – едкого натра (табл.3). Из таблицы видно, что замена едкого натра аммиаком способствует увеличению выхода волокнистой массы (на 7,0%), уменьшению степени ее делигнификации (доля остаточного лигнина повышается на 2,2%) и сохранению гemicеллюлозной фракции полисахаридов (содержание пентозанов увеличивается на 4,8%). Возрастает количество непровара, жесткость целлюлозы:

22,9 единиц Каппа в случае  $\text{NH}_4\text{OH}$  против 10,2 единиц Каппа для  $\text{NaOH}$ . При использовании аммиака значительно снижается степень белизны волокнистого материала. Последнее связывают [23] с реакциями конденсации, протекающими между аммиаком и остаточным лигнином.

Целлюлоза из ржаной соломы, делигнифицированной 2,0%-ной  $\text{HNO}_3$  с последующей экстракцией раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , по жесткости близка к целлюлозе, полученной в том же температурно-временном режиме, но с использованием 1,0%-ной  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Для первого образца число Каппа равно 22,9, для второго – 26,5 единиц. Химический состав материалов указан в табл.3 (образец №2) и в табл.1 (образец №3).

Таблица 3

Характеристики соломенной целлюлозы, выделенной при различных условиях щелочной экстракции

№ образца	Щелочной реагент	Общий выход целлюлозы, %	Содержание $\alpha$ -целлюлозы, %	Содержание лигнина*, %	Содержание пентозанов, %
1	$\text{NaOH}$	43,7	87,1	2,8	11,7
2	$\text{NH}_4\text{OH}$	50,7	80,0	5,0	16,5

Примечание: \* – по методу [16].

Таблица 4

Результаты физико-механических испытаний отливок из соломенной и древесной целлюлозы

№ образца	Композиция	Разрывная длина, м	Сопротивление излому, число двойных перегибов	Впитываемость капиллярная, мм
1	Соломенная целлюлоза, полученная по схеме ( $\text{HNO}_3$ – $\text{NH}_4\text{OH}$ ) – 100%	7500	68	10
2	Соломенная целлюлоза, полученная по схеме ( $\text{HNO}_3$ – $\text{NaOH}$ ) – 100%	6300	138	18
3	Древесная целлюлоза – 100%	9500	155	11
4	Соломенная целлюлоза (№2) – 15%; древесная – 85%	8700	136	10
5	Соломенная (№2) – 25%; древесная – 75%	7600	125	12
6	Соломенная (№2) – 50%; древесная – 50%	7200	118	15
7	Соломенная (№2) – 75%; древесная – 25%	7200	120	15
8	Соломенная (№2) – 85%; древесная – 15%	7000	127	18

Из этих образцов соломенной целлюлозы, а также из древесной бисульфитной целлюлозы промышленного производства были приготовлены лабораторные отливки бумаги (масса  $1\text{ м}^2 = 100 \pm 2\text{ г}$ ), результаты испытаний которых приведены в табл.4. Размол целлюлозы проводили в лабораторном ролле до степени помола  $50 \pm 2^0$  ШР.

Предваряя обсуждение физико-механических свойств, следует отметить, что соломенная азотнокислая целлюлоза представляет собой структурную модификацию целлюлозы-I с невысокой (0,58) степенью кристалличности. Волокна соломенной целлюлозы отличаются от волокон древесной меньшей (~3 раза) шириной, среднее значение которой составляет 12,5 мкм.

Из табл.4 видно, что экспериментальная соломенная целлюлоза по механической прочности уступает целлюлозе древесной. Показатели прочности экспериментальных материалов сопоставимы с соответствующими характеристиками промышленной целлюлозы из соломы. Например, значения разрывной длины соломенной целлюлозы, вырабатываемой способом Цельдекор–Помилио, колеблется в пределах 4760–8220 м [22]. По сопротивлению разрыву соломенная целлюлоза, выделенная посредством  $\text{NH}_4\text{OH}$ , превосходит материал, делигнифицированный с использованием  $\text{NaOH}$ . Бумага из соломенной

целлюлозы, полученной по схеме  $\text{HNO}_3\text{--NH}_4\text{OH}$ , отличается также относительно небольшим сопротивлением излому (число двойных перегибов равно 68 против 138 для образца №2 табл.4) и несколько меньшей впитывающей способностью. Наконец, из табл.4 следует, что азотнокислая соломенная целлюлоза может быть использована в композиции с древесной для выработки различных видов бумаги.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены параметры процесса азотнокислой варки ржаной соломы, позволяющие при достаточно высокой скорости делигнификации исключить чрезмерное стимулирование реакций гидролиза полисахаридов.

Максимальная степень делигнификации (доля остаточного лигнина 1,7%) при сохранении углеводного комплекса соломы достигается в следующих условиях варки:

концентрация раствора $\text{HNO}_3$	2,0%,
температура	90°C,
продолжительность	4 ч.

Предложено несколько вариантов делигнификации (экстракция  $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с выделением волокон, обладающих определенным диапазоном качественных показателей.

Азотнокислая соломенная целлюлоза характеризуется приемлемыми физико-механическими свойствами.

В развитие приведенных результатов планируется публикация по отбелке полученной таким способом соломенной целлюлозы растворами  $\text{HNO}_3$  с целью создания замкнутой технологии.

1. Хата К. // Пленарные доклады 2-й Международной научно-технической конференции Пап-Фор 94. СПб. 1994. С.47.
2. Лозовик Н.Т. // Там же. С. 41.
3. Lu Guoming. // Paper. 1992. V.271. P.35.
4. Atchison J.E. // Proceedings of 5th International Symposium on Wood Pulp Chem. Raleigh. 1989. P. 451.
5. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т.3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. М., 1994.
6. Грушников О.П., Демьянова Е.А. // Химия древесины. 1971. №10. С.3.
7. El-Taraboulsi M.A., Nassar M.M., Abd-el-Rehim E.A. // J.Chem.Tech. Biotechnol. 1983. V. 33A. P. 397.
8. Brink D.L. // Tappi. 1961. V. 44. P. 256.
9. Осанов Б.П., Полуэктов С.А. // Тр. Центр. науч.-исслед. ин-та бумаги. 1967. Вып.2. С.215.
10. Громов В.С., Витолс О.Я., Прусаков В.В. и др. // Химия древесины. 1985. №3. С.76.
11. Abou-State M.A., Helmy S.A., El-Sherbini A.M. // Cellulose Chem. Technol. 1986. V.20. P.421.
12. Ngamveng J.N., Ndikontar M. // Ibid. 1990. V.24. P.523.
13. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965.
14. Tappi Standard Method T23m-48.
15. Tappi Standard Method T15m-58.
16. Tappi Standard Method T203m-58.
17. Tappi Standard Method T214m-50.
18. Технология целлюлозно-бумажного производства: Руководство к лаборатор. работам. Л., 1964.
19. Goring D.A.I. // Pulp Paper Mag. (Can.). 1963. V. 64. P. T517.
20. Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т.А34. С.3.
21. Жеребов Л.П., Палеев А.М. // Бумажная промышленность. 1936. Т. 15. С. 16.
22. Лысков М.И., Марков И.Г., Кузьминых И.Я. Производство соломенной целлюлозы в Великобритании. Киев, 1957.
23. Сорокин В.И., Кожин В.В. Технология производства целлюлозы азотнокислым способом. М., 1977.
24. Долгов К.А. Использование тростника и однолетних растений в целлюлозно-бумажной промышленности. Л., 1960.
25. Payen I.H., Fukamuga E., Kojima R. // J.Amer. Chem. Soc. 1937. V.59. P.1210.
26. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. М., 1978.
27. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976.
28. Enkvist T., Alfredsson B. // Tappi. 1952. V.36. P.98.
29. Тищенко Д.В. // Журн. прикл. химии. 1959. Т.32. С. 157.