

УДК 676.16.022.6.034

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.143

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПЕРОКСИДНО-АЦЕТАТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

*Д.Ю. Арсеньева, аспирант; ORCID: 0000-0002-7816-6727*

*Я.В. Казаков, д-р техн. наук, доц.; ResearcherID: J-4634-2012, ORCID: 0000-0001-8505-5841*

*Е.О. Окулова, аспирант*

*А.Ю. Лагунов, канд. пед. наук, доц.; ResearcherID: I-3668-2015, ORCID: 0000-0002-2914-0045*

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия; 163002, e-mail: darsenieva@mail.ru, j.kazakov@narfu.ru, e.okulova@narfu.ru

Рассмотрены свойства целлюлозы, полученной из отходов льняного производства (костры) пероксидно-ацетатным методом с использованием в качестве катализатора концентрированной серной кислоты. Лабораторные варки костры с содержанием целлюлозы 38,5 %, лигнина 15,0 % и зольностью 4,1 % проводили при гидромодуле 1:10. Расход катализатора составлял 1,0; 0,5 и 0,25 % от объема варочного раствора. Определены химические и структурно-морфологические свойства образцов по стандартным методикам. Установлено, что пероксидно-ацетатный способ варки целлюлозы из костры льна с использованием серной кислоты в качестве катализатора позволяет в одну ступень получить полуфабрикат с белизной более 79 % и числом микро-Каппа на уровне 3 единиц. Найдено оптимальное количество катализатора в варочном растворе – 0,5 % от объема, которое способствует улучшению качественных показателей льняной целлюлозы – уменьшению содержания лигнина, повышению белизны, снижению зольности и сохранению средней длины волокна. Показано, что снижение расхода катализатора до 0,25 % (об.) приводит к получению продукта с повышенным выходом (40 %), пониженными белизной и содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, что свидетельствует о сохранении углеводного комплекса в процессе варки, уменьшении доли коротковолокнистых фракций и увеличении доли длиноволокнистых фракций за счет меньшего повреждения волокна в технологическом процессе.

*Для цитирования:* Арсеньева Д.Ю., Казаков Я.В., Окулова Е.О., Лагунов А.Ю. Закономерности процесса пероксидно-ацетатной делигнификации недревесного целлюлозосодержащего сырья в присутствии сернокислотного катализатора // Лесн. журн. 2019. № 3. С. 143–151. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.143

*Ключевые слова:* льняная целлюлоза, пероксидно-ацетатная делигнификация, надуксусная кислота, костра, переработка отходов.

### Введение

Основным сырьевым источником целлюлозы в настоящее время является древесина [9, 10]. Среди известных альтернативных источников получения целлюлозы наиболее перспективным считается недревесное растительное сырье.

Недревесное растительное сырье, в частности отходы сельскохозяйственных культур, не находят применения, так как большая его часть остается на полях и обычно сжигается, причиняя экологический ущерб окружающей

среде. Особо остро проблема переработки отходов сельского хозяйства стоит в тех российских регионах, где производство злаков является основной отраслью, получившей дополнительный импульс развития.

Главные достоинства подобного вида сырья – его ежегодная воспроизводимость (например, костры льна образуется до 46 тыс. т/год) и невысокая стоимость. Однолетние растения содержат ряд ценных соединений, в том числе и целлюлозу.

Наибольшее содержание целлюлозы имеют отходы льняного производства (костра, солома). Развитие льняного комплекса на территории Российской Федерации – одно из приоритетных направлений, имеющих государственную поддержку, которая отражена в федеральной целевой программе «Развитие льняного комплекса России на период до 2020 года».

Целлюлозу из недревесного растительного сырья можно выделять как традиционными щелочными способами делигнификации, так и окислительно-органосольвентными. Органосольвентные способы делигнификации, являясь экологически малоопасными, позволяют получать техническую целлюлозу с высоким выходом и уникальными свойствами в одну стадию без применения хлорсодержащих реагентов. Разрабатываются технологии и проводятся исследования, нацеленные на получение различных видов целлюлозы из недревесного растительного сырья [12–16].

В качестве способа варки в данной работе был применен пероксидно-ацетатный метод, в основе которого лежит варка с использованием надуксусной кислоты (НУК) –  $\text{CH}_3\text{COOOH}$ . Составляющие отработанных рабочих растворов легко разлагаются на воду, кислород и уксусную кислоту и являются малоопасными [8].

Пионером внедрения надкислот в промышленное производство целлюлозы стало предприятие «Kemiga» (г. Оулу, Финляндия) [17–23]. Там был разработан и запущен пилотный трехступенчатый процесс с применением надуксусной, муравьиной, уксусной и пероксимуравьиной кислот, получивший название «Milox». В настоящее время «Kemiga» применяет НУК как дополнительный делигнифицирующий агент, а также для ТCF-отбели (отбели целлюлозы без использования химикатов, содержащих соединения хлора) при производстве технической целлюлозы, механической массы и бумаги из вторичного волокна.

В работе [4] была рассмотрена технология получения целлюлозы и ваты из льняного волокна в промышленных условиях и на промышленном оборудовании, предназначенном для производства хлопковой целлюлозы. Установлено, что льняная целлюлоза и льняная вата лабораторного и промышленного изготовления по показателям физико-химических свойств соответствуют требованиям ГОСТ 595–79 [5] на хлопковую целлюлозу и ГОСТ 5556–81 [7] на вату гигроскопическую.

М.С. Вершининым, М.Р. Гараевой, В.К. Мингазовой [3] был проведен сравнительный анализ образцов целлюлозы из льна, конопли, люцерны и амаранта методом термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Установлено, что целлюлоза из льна-долгунца обладает наиболее высокими термостойкими свойствами и по этим показателям приближена к хлопковой целлюлозе.

В работах [1, 2] установлено, что пероксидно-ацетатным способом варки целлюлозы из соломы льна можно получить волокнистый полуфабрикат с

высокой белизной. Использование данного способа для переработки костры и соломы льна позволит расширить сырьевую базу, но потребует изменения технологических режимов.

#### Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлась костра льна предприятия ООО «Тверская АПК» (рис. 1, *a*). Результаты анализа компонентного состава исходного сырья представлены в табл. 1.



Рис. 1. Микрофотографии образцов из костры льна: *a* – исходное сырье; *b–г* – образцы целлюлозы 1–3 соответственно

Fig. 1. Micrographs of flax shive samples: *a* – raw material; *b–г* – pulp samples (*b* – 1; *в* – 2; *г* – 3)

Таблица 1

Компонентный состав костры льна

Показатель	Значение показателя, %
Зольность	4,16
Влажность	0,92
Экстрактивные вещества	4,29
Лигнин	15,0
Целлюлоза	38,5

Для варки применяли НУК производства «Криодез» (Группа компаний «Технология чистоты») концентрацией (15,0±1,5) %.

Лабораторные варки проводили в стеклянной термостатированной трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, на масляной бане. Параметры варок: общий объем варочного раствора – 400 мл, в том числе НУК – 300 мл, вода – 100 мл, навеска сырья (костра) – 40 г абс. сухого сырья; продолжительность варки – 60 мин; температура варки – 90...100 °С. Расход катализатора – серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) для образцов 1, 2 и 3 составлял 4; 2 и 1 мл соответственно, или 1,00; 0,50 и 0,25 % от объема варочного раствора, или 18,4; 9,2 и 4,6 % (мас.) от навески сырья.

По окончании варки целлюлозу промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера.

Химические и структурно-морфологические свойства полученных образцов целлюлозы определяли по стандартным методикам, степень делигнификации – по методу микро-Каппа [11], содержание лигнина – по ГОСТ 11960–79 [6].

#### *Результаты исследования и их обсуждение*

Результаты определения химических и структурно-морфологических свойств образцов 1–3 целлюлозы из костры льна представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Химические и структурно-морфологические свойства образцов целлюлозы из костры льна**

Показатель	Образец		
	1	2	3
Расход катализатора, % (об.)	1,00	0,50	0,25
Выход, %	26,2	36,8	40,0
Число микро-Каппа, ед.	9,6	3,0	5,5
Содержание лигнина, %	0,135	0,042	0,077
Зольность, %	1,52	0,84	1,30
Белизна, %	76,3	79,4	74,7
Содержание α-целлюлозы, %	87,4	82,0	80,9
Средняя длина волокна, мм	0,24	0,31	0,36
Средняя ширина волокна, мкм	23,0	20,7	21,1
Грубость, дг	64,3	48,7	58,1

Используемая в качестве катализатора серная кислота вызывает активацию целлюлозы в результате ее набухания, чем способствует деструкции лигнина из сырья. Получаемый полуфабрикат обладает достаточно высокой белизной и низким содержанием лигнина, поэтому содержание лигнина определяли по методу микро-Каппа.

Установлено, что расход катализатора существенно влияет на результаты варки. Для образца 1 количество вводимой серной кислоты явно избыточно, поскольку полуфабрикат обладает пониженным выходом (26,2 %) и самым высоким содержанием лигнина (из исследованных образцов). Процесс делигнификации проходит с низкой избирательностью, кроме лигнина значительная часть гемицеллюлоз и легкогидролизуемых фракций целлюлозы пе-

реходят в раствор, что повышает содержание  $\alpha$ -целлюлозы (87,4 %). Гидролиз полисахаридов отражается на прочности волокон. Перемешивание массы в процессе варки приводит к повреждению волокон и их рубке, в результате полуфабрикат имеет самую низкую среднюю длину волокна – 0,24 мм.

При малом расходе катализатора (образец 3) получается продукт с повышенным выходом (40 %), пониженными белизной и содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, что свидетельствует о сохранении углеводного комплекса в процессе варки.

Эксперимент показал, что наиболее оптимальным расходом катализатора является 0,5 % от общего объема раствора (образец 2). На выходе эта целлюлоза имеет достаточно низкие числа микро-Каппа (3 ед.) и содержание лигнина (0,042 %). По сравнению с исходным сырьем зольность снижена почти в 5 раз и составляет 0,84 %.

Для оценки возможности использования в композиции бумаги и картона полученного волокна были определены его структурно-морфологические свойства на автоматизированном анализаторе волокна L&W FiberTester, Средняя длина волокна – 0,24...0,36 мм; при снижении объема катализатора наблюдалось небольшое возрастание этого показателя. Средняя ширина волокна – 20,7...23,0 мкм.

Фракционный состав образцов целлюлозы из костры льна по длине волокна приведен на рис. 2.

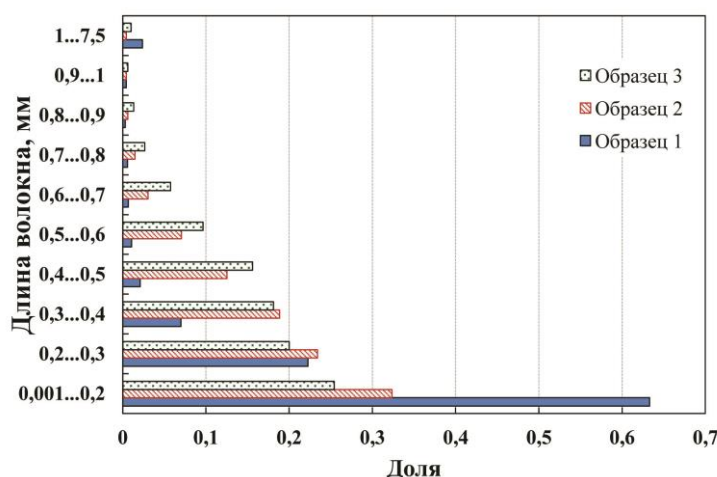


Рис. 2. Фракционный состав по длине волокна образцов целлюлозы, полученной из костры льна

Fig. 2. Fiber length distribution of pulp samples obtained from flax shive

Большую часть составляют короткие волокна длиной менее 0,2 мм. Такая длина волокон характерна для растительного сырья, но она слишком мала для самостоятельного использования в производстве бумаги. Однако эти волокна могут выступать и в качестве добавки в композицию макулатурных видов бумаги и картона. Уменьшение расхода катализатора приводит к снижению доли коротковолокнистых фракций и росту доли длинноволокнистых за счет меньшего повреждения волокна в технологическом процессе.

Для проведения микроскопических исследований образцов целлюлозы применяли моторизованный микроскоп высокого разрешения «Imager Z2m Carl Zeiss».

Установлено, что анатомические элементы целлюлозы из льняной костры представляют собой короткие волокна с низким соотношением «длина : ширина». Микрофотографии (см. рис. 1, б–г) наглядно демонстрируют, что волокна такой целлюлозы имеют ряд отличий от волокон из древесины и даже в неразмолотом состоянии содержат обрывки волокон, образовавшиеся, по всей видимости, при перемешивании волокнистой массы мешалкой в процессе варки.

#### Выводы

1. Использование пероксидно-ацетатного способа варки целлюлозы из костры льна с использованием серной кислоты в качестве катализатора позволяет в одну ступень получить полуфабрикат с белизной более 79 % и числом Каппа 3 ед.

2. Оптимальный расход катализатора составляет 0,5 % от объема варочного раствора, что способствует улучшению качественных показателей льняной целлюлозы – уменьшению содержания лигнина, повышению белизны, снижению зольности и сохранению средней длины волокна.

3. Снижение расхода катализатора до 0,25 % (об.) приводит к получению продукта с повышенным выходом (40 %), пониженной белизной и содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, что свидетельствует о сохранении углеводного комплекса в процессе варки, приводит к уменьшению доли коротковолокнистых фракций и увеличению доли длиноволокнистых за счет меньшего повреждения волокна в технологическом процессе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсеньева Д.Ю., Захарова А.А., Артемов А.В. Особенности пероксидно-ацетатного метода получения целлюлозы из растительного материала // Естественные и технические науки. 2016. № 8(98). С. 30–32.
2. Арсеньева Д.Ю., Казаков Я.В. Бумагообразующие свойства волокна, полученного из соломы льна пероксидно-ацетатным методом // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 14–16 сент. 2017 г.) Архангельск: САФУ, 2017. С. 303–307.
3. Вершинин М.С., Гараева М.Р., Мингазова В.К. Исследование термических характеристик целлюлоз, полученных из растительного сырья // Приволж. науч. вестн. 2017. № 3(67). С. 10–13.
4. Волкова Н.Н., Обрезкова М.В., Куничан В.А. Получение льняной целлюлозы на технологической линии производства хлопковой целлюлозы // Ползунов. вестн. 2007. № 3. С. 25–27.
5. ГОСТ 595–79. Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Введ. 1980–07–01. М.: Изд-во стандартов, 2002. 14 с.
6. ГОСТ 11960–79. Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина. Введ. 1981–01–01. М.: Изд-во стандартов, 1985. 4 с.
7. ГОСТ 5556–81. Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия. Введ. 1982–07–01. М.: Изд-во стандартов, 1993. 13 с.
8. Глазова Н.В., Сатина О.И. НУК: экологически безопасная альтернатива хлопру // Птица и птицепродукты. 2010. № 1. С. 58–60.

9. Коваленко М.В., Сибяева А.П. Сопоставительный анализ сорбционной способности образцов целлюлозы из древесины лиственницы и образцов целлюлозы из древесины сосны // Theoretical & Applied Science. 2013. № 12(8). С. 31–34. DOI: 10.15863/TAS.2013.12.8.7

10. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В. Каталитические методы переработки древесины в целлюлозу с низким содержанием лигнина // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 12. С. 27–30.

11. Миловидова Л.А., Холмова М.А., Комарова Г.В. Отбелка целлюлозы: метод. указания к выполнению лаб. работ. Архангельск: САФУ, 2011. С. 20–22.

12. Минакова А.П. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук. Архангельск, 2008. 151 с.

13. Barbash V., Poyda V., Deykun I. Peracetic Acid Pulp from Annual Plants // Cellulose Chemistry and Technology. 2011. Vol. 45, iss. 9–10. Pp. 613–618.

14. Biswas A., Saha B.C., Lawton J.W., Shogren R.L., Willett J.L. Process for Obtaining Cellulose Acetate from Agricultural By-Products // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 64, iss. 1. Pp. 134–137. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.11.002

15. Coletti A., Valerio A., Vismara E. *Posidonia oceanica* as a Renewable Lignocellulosic Biomass for the Synthesis of Cellulose Acetate and Glycidyl Methacrylate Grafted Cellulose // Materials. 2013. Vol. 6(5). Pp. 2043–2058. DOI: 10.3390/ma6052043

16. Jackson M., Lewis K.S., Lewis M.S., McKean W.T., Pan W.L. Final Report on Washington State Department of Ecology AG-Burning Permit Project Contract no. C030085 for Lewis Engineering Consultants. 2003. 70 p.

17. Laamanen L.A., Sundquist J.J., Wartiovaara Y.P. Menetelma valkaistun selluloosamassan valmistamiseksi ligniimpitoisesta raaka-ameesta. Pat. Finland no. 74750. 1988.

18. Pohjanvesi S., Saan K., Poppius-Levlin K., Sundquist J. Technical and Economical Feasibility Study of the Milox Process // Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry June 6–9, 1995, Helsinki, Finland. Helsinki, 1995. Vol. 2. Pp. 231–236.

19. Poppius K., Laamanen L., Sundquist J., Wartiovaara I., Kaulimakis A. Bleached Pulp by Peroxyacid-Alkaline Delignification // Paperi Ja Puu. 1986. Vol. 68, no. 2. Pp. 87–88, 90–92.

20. Poppius-Levlin K., Mustonen R., Muovila T., Sundquist J. Milox Pulping with Acetic Acid-Peroxyacetic Acid // Paperi Ja Puu. 1991. Vol. 73, no. 2. Pp. 154–158.

21. Sundquist J. From Test Tube to Pilot Plant: The First Miles on the Roach of the Milox Pulping and Bleaching Method. Finn. Chem. Congr., Helsinki, November 12–14, 1991 // Kemia-kemi. 1991. No. 108.

22. Sundquist J. Chemical Pulping Based on Formic Acid: Summary of Milox Research // Paperi Ja Puu. 1996. Vol. 78, no. 3. Pp. 92–95.

23. Sundquist J., Laamanen L., Poppius K. Problems of Nonconventional Pulping Process in the Light of Peroxyformic Acid Cooking Experiments // Paperi Ja Puu. 1988. Vol. 70, no. 2. Pp. 143, 145–148.

Поступила 07.09.18

UDC 676.16.022.6.034

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.143

### **Peroxide-Acetate Delignification Patterns of Non-Wood Raw Material Containing Cellulose in the Presence of Sulfuric Catalyst**

*D.Yu. Arsenyeva, Postgraduate Student; ORCID: [0000-0002-7816-6727](https://orcid.org/0000-0002-7816-6727)*

*Ya.V. Kazakov, Doctor of Engineering, Assoc. Prof.; ResearcherID: [J-4634-2012](https://orcid.org/J-4634-2012),*

*ORCID: [0000-0001-8505-5841](https://orcid.org/0000-0001-8505-5841)*

*E.O. Okulova, Postgraduate Student*

*A.Yu. Lagunov, Candidate of Pedagog., Assoc. Prof.; ResearcherID: [I-3668-2015](https://orcid.org/I-3668-2015),*

*ORCID: [0000-0002-2914-0045](https://orcid.org/0000-0002-2914-0045)*

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: [darsenieva@mail.ru](mailto:darsenieva@mail.ru), [j.kazakov@narfu.ru](mailto:j.kazakov@narfu.ru), [e.okulova@narfu.ru](mailto:e.okulova@narfu.ru)

The paper considers the properties of cellulose obtained from flax production wastes (shive) by peroxide-acetate method using concentrated sulfuric acid as a catalyst. Pulping of flax shive with 38.5 % of cellulose, 15 % of lignin, and 4.1 % of ash were carried out under the laboratory conditions with 1:10 hydromodulus. The catalyst consumption was 1.0, 0.5 and 0.25 % of the pulping solution volume. Chemical and structural-morphological properties of obtained samples were determined by standard methods. It has been found that the use of peroxide-acetate method of flax shive pulping using sulfuric catalyst allows to obtain a semi-finished product with more than 79 % of whiteness and Kappa of 3 units in one step. The most optimal ratio of the catalyst in the pulping solution is 0.5 % by the volume to the pulping solution, which contributes to the quality improvement of flax cellulose: lignin content reducing, whiteness increasing, ash content decreasing, and mean fiber length maintaining. It is shown that reduction in catalyst consumption to 0.25 % (vol.) leads to manufacturing a product with an increased yield (40 %), reduced whiteness and  $\alpha$ -cellulose content, which indicates the preservation of the carbohydrate complex during pulping, decrease in the short fiber fractions proportion, and increase in the long fiber proportion due to the reduced fiber damage in the process.

**For citation:** Arsenyeva D.Yu., Kazakov Ya.V., Okulova E.O., Lagunov A.Yu. Peroxide-Acetate Delignification Patterns of Non-Wood Raw Material Containing Cellulose in the Presence of Sulfuric Catalyst. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2019, no. 3, pp. 143–151. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.143

**Keywords:** flax cellulose fiber, peroxide acetate method, peracetic acid, flax shive, waste recycling.

#### REFERENCES

1. Arsenyeva D.Yu., Zakharova AA, Artemov A.V. Features of the Peroxide Acetate Method of Obtaining Pulp from Plant Material. *Estestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Natural and Technical Sciences], 2016, no. 8, pp. 30–33.
2. Arsenyeva D.Yu., Kazakov Ya.V. Paper-Forming Properties of Fibers Obtained from Flax Straw by Peroxide Acetate Method. *The Issues in Mechanics of Pulp and Paper Materials: Proc. of the IV Int. Sci.-Tech. Conf. (Arkhangelsk, September 14–16, 2017)*. Arkhangelsk, NArFU Publ., 2017, pp. 303–307.
3. Vershinin M.S., Garaeva M.R., Mingazova V.K. Research of Celluloses Thermal Characteristics which Was Produced from Plant Raw Materials. *Privolzhskij nauchnyj vestnik*, 2017, no. 3(67), pp. 10–13.



4. Volkova N.N., Obrezkova M.V., Kunichan V.A. Flax Pulp Production on the Cotton Cellulose Production Line. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Vestnik], 2007, no. 3, pp. 25–27.
5. GOST 595–79. *Cotton cellulose. Technical Specifications*. Moscow, Standards Publ., 2002. 14 p.
6. GOST 11960–79. *Fibre Semi-Products and Raw Materials of Annuals for and Paper Industry. Method for Determination of Lignin*. Moscow, Standards Publ., 1985. 4 p.
7. GOST 5556–81. *Absorbent Medical Cotton Wool. Technical Specifications*. Moscow, Standards Publ., 1993. 13 p.
8. Glazova N.V., Satina O.I. Peracetic Acid (PAA): An Environmentally Friendly Alternative to Chlorine. *Ptitsa i ptitseprodukty*, 2010, no. 1, pp. 58–60.
9. Kovalenko M.V., Sibaeva A.R. Comparative Analysis of the Sorption Capacity of Larch and Pine Wood Pulp Samples. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 2013, no. 12(8), pp. 31–34. DOI: 10.15863/TAS.2013.12.8.7
10. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. Catalytic Methods of Processing of Wood into Pulp with Low Contents of Lignin. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 12, pp. 27–30.
11. Milovidova L.A., Kholmova M.A., Komarova G.V. *Pulp Bleaching: Laboratory Operations Manual*. Arkhangelsk, NARFU Publ., 2011, pp. 20–22.
12. Minakova A.R. *Cellulose Production by an Oxidation and Organo-Solvent Method in the Processing of Non-Wood Plant Raw Materials: Cand. Eng. Sci. Diss.* Arkhangelsk, 2008. 151 p.
13. Barbash V., Poyda V., Deykun I. Peracetic Acid Pulp from Annual Plants. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011, vol. 45, iss. 9–10, pp. 613–618.
14. Biswas A., Saha B.C., Lawton J.W., Shogren R.L., Willett J.L. Process for Obtaining Cellulose Acetate from Agricultural By-Products. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 64, iss. 1, pp. 134–137. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.11.002
15. Coletti A., Valerio A., Vismara E. *Posidonia oceanica* as a Renewable Lignocellulosic Biomass for the Synthesis of Cellulose Acetate and Glycidyl Methacrylate Grafted Cellulose. *Materials*, 2013, vol. 6(5), pp. 2043–2058. DOI: 10.3390/ma6052043
16. Jackson M., Lewis K.S., Lewis M.S., McKean W.T., Pan W.L. *Final Report on Washington State Department of Ecology AG-Burning Permit Project Contract no. C030085 for Lewis Engineering Consultants*. 2003. 70 p.
17. Laamanen L.A., Sundquist J.J., Wartiovaara Y.P. *Menetelma valkaistun selluloosamassan valmistamiseksi ligniimpitoisesta raaka-ameesta*. Pat. Finland no. 74750, 1988.
18. Pohjanvesi S., Saan K., Poppius-Levlin K., Sundquist J. Technical and Economical Feasibility Study of the Milox Process. *Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry June 6–9, 1995, Helsinki, Finland*. Helsinki, 1995, vol. 2, pp. 231–236.
19. Poppius K., Laamanen L., Sundquist J., Wartiovaara I., Kaulimakis A. Bleached Pulp by Peroxyacid-Alkaline Delignification. *Paperi Ja Puu*, 1986, vol. 68, no. 2, pp. 87–88, 90–92.
20. Poppius-Levlin K., Mustonen R., Muovila T., Sundquist J. Milox Pulping with Acetic Acid-Peroxyacetic Acid. *Paperi Ja Puu*, 1991, vol. 73, no. 2, pp. 154–158.
21. Sundquist J. From Test Tube to Pilot Plant: The First Miles on the Roach of the Milox Pulping and Bleaching Method. *Finn. Chem. Congr., Helsinki, November 12–14, 1991. Kemia-kemi*, 1991, no. 108.
22. Sundquist J. Chemical Pulping Based on Formic Acid: Summary of Milox Research. *Paperi Ja Puu*, 1996, vol. 78, no. 3, pp. 92–95.
23. Sundquist J., Laamanen L., Poppius K. Problems of Nonconventional Pulping Process in the Light of Peroxyformic Acid Cooking Experiments. *Paperi Ja Puu*, 1988, vol. 70, no. 2, pp. 143–148.

Received on September 07, 2018