

Встановлено хімічний склад міскантуса гігантеуса. Досліджено вплив основних параметрів варіння на показники нейтрально-сульфітного волокнистого напівфабрикату із стебел міскантуса гігантеуса. Визначено кінетичні характеристики процесів делігніфікації стебел міскантуса. Розраховано показники вилучення лігніну із рослинної сировини. Отримані волокнисті напівфабрикати мають високі фізико-механічні показники і можуть використовуватися для виробництва різних видів паперу та картону

Ключові слова: міскантус гігантеус, делігніфікація, волокнистий напівфабрикат, константа швидкості, енергія активації, селективність

Установлен химический состав мискантуса гигантеуса. Исследовано влияние основных параметров варки на показатели нейтрально-сульфитного волокнистого полуфабриката из стеблей мискантуса гигантеуса. Определены кинетические характеристики процессов делигнификации стеблей мискантуса. Рассчитаны показатели извлечения лигнина из растительного сырья. Полученные волокнистые полуфабрикаты имеют высокие физико-механические показатели и могут использоваться для производства различных видов бумаги и картона

Ключевые слова: мискантус гигантеус, делигнификация, волокнистый полуфабрикат, константа скорости, энергия активации, селективность

УДК 676.18

ОДЕРЖАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ ІЗ СТЕБЕЛ МІСКАНТУСА

В. А. Барбаш

Кандидат хімічних наук, доцент*

E-mail: v.barbash@kpi.ua

Т. С. Микитюк*

E-mail: tatyanakrukovets@ukr.net

Р. В. Меньків*

E-mail: romu4@meta.ua

І. В. Трембус

Кандидат технічних наук, старший викладач*

E-mail: lanos0790@yandex.ru

*Кафедра екології та

технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

Пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03057

1. Вступ

Покращення рівня життя населення вимагає підвищення якості і кількості товарів широкого споживання, до яких відносяться і картонно-паперова продукція. Для її виробництва використовуються волокнисті напівфабрикати (ВНФ), які одержують переважно із деревини різними хіміко-технологічними процесами.

Найбільш поширеним у світовій целюлозно-паперовій промисловості є сульфатний і сульфітний способи одержання целюлози, кожний з яких має свої переваги і недоліки. Домінуючий у світовій практиці сульфатний спосіб одержання целюлози дозволяє переробляти усі види рослинної сировини та отримати ВНФ з більш високими фізико-механічними показниками у порівнянні з іншими способами делігніфікації. Однак, сульфатний спосіб характеризується більшим забрудненням довкілля шкідливими сполуками сірки: сірководнем, метилмеркаптаном, диметилсульфідом, диметилдисульфідом [1]. До переваг сульфітного способу відноситься комплексне використання органічних компонентів відпрацьованих розчинів, а до недоліків – обмеження сировинної бази для переробки її на целюлозу, в основному, малосмолянистою деревиною [2].

Тому для кожної рослинної сировини в залежності від її хімічного складу продовжується пошук оптимальних параметрів проведення технологічних процесів іншими способами делігніфікації, наприклад,

нейтрально-сульфітним способом [3]. У цьому способі застосовують в якості головного делігніфікуючого реагенту, в основному, сульфит натрію (як у сульфітному способі), з додаванням розчину лугу для зміщення рН варильного розчину у лужне середовище (як у сульфатному способі), що дозволяє зберігати геміцелюлози від гідролізу і, тим самим, збільшити вихід і фізико-механічні показники одержаного ВНФ [4].

Для країн, які не мають великих запасів вільної деревини, актуальною проблемою є розширення сировинної бази підприємств целюлозно-паперової галузі для виробництва паперу та картону за рахунок використання щорічно поновлюваної недеревної рослинної сировини. Світові запаси недеревної рослинної сировини становлять більше 2,5 млрд. т, зокрема 2,1 млрд. т соломи злакових культур і 0,3 млрд. т стебел технічних культур [5]. До злакових рослин, що останнім часом почали культивуватися в Україні, належить і міскантус гігантеус, який характеризується одним із найбільших приростів маси серед рослин - 65 т з 1 га [6 – 8].

2. Постановка проблеми

Відсутність визначених оптимальних параметрів делігніфікації для різних представників рослинної сировини, що переробляються різними способами варіння, вимагає проводити додаткові дослідження для одержання ВНФ з кращими фізико-механічними

показниками за мінімальних енергетичних і хімічних витрат. Тому мета роботи полягає у дослідженні процесу нейтрально-сульфатної делігніфікації стебел міскантуса гігантеуса і визначенні оптимальних значень проведення цього процесу. Для вирішення цієї мети поставлені наступні практичні задачі:

- визначити хімічний склад міскантуса гігантеуса;
- провести серію лабораторних варіантів стебел міскантуса гігантеуса нейтрально-сульфатним способом;
- дослідити вплив основних технологічних параметрів (температури, концентрації SO_2 у варильному розчині, тривалості варіння) на показники якості отриманих ВНФ;
- визначити кінетичні характеристики (константи швидкості, енергію активації) процесу делігніфікації міскантуса;
- розрахувати показники вибіркової вилучення лігніну (ступінь видалення вуглеводів, ступінь делігніфікації та ступінь селективності) нейтрально-сульфатним способом.

Вирішення поставлених задач пов'язано з виконанням Державної програми розвитку внутрішнього виробництва на 2011-2015 роки на підприємствах Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової галузі "УкрПапір" та інші підприємства целюлозно-паперової галузі.

3. Літературний огляд

Нейтрально-сульфатний спосіб одержання ВНФ використовується, в основному, для отримання напівцелюлози, хімічної та хіміко-термомеханічної маси з листяних порід деревини [3, 9].

Нейтрально-сульфатна целюлоза, на відміну від сульфатної целюлози, при однаковому ступені делігніфікації має більш високий (на 3 - 5 %) вихід з деревини, що пояснюється меншою деструкцією геміцелюлоз у процесі варіння, в результаті чого легко розмелюється і має гарні паперотворні властивості. Нейтрально-сульфатна целюлоза після варіння має світлий колір, її білість досягає 65-70 %, тому для виробництва паперу може використовуватися у невібіленому вигляді, що на сьогодні має велике економічне та екологічне значення. Нейтрально-сульфатна целюлоза, маючи підвищену білість та менший ступінь конденсації лігніну порівняно з сульфатною, легко вибілюється і потребує для цього порівняно невеликих витрат вибілюючих реагентів. Вибілена облагороджена нейтрально-сульфатна целюлоза має високу реакційну здатність і тому широко використовується для хімічної переробки [3].

Якість напівцелюлози визначається її хімічним складом і механічною міцністю, а також значною мірою залежить від умов процесу варіння [4]. Найважливішими факторами, що впливають на вихід та якість напівцелюлози і целюлози високого виходу, є: вологість і розміри трісок, попереднє пропарювання і просочування трісок перед варінням, витрати хімікатів на варіння (сульфату натрію та буфера), співвідношення сульфату натрію до бікарбонату

натрію (або іншого буфера), вид буфера, тривалість і температуру варіння [3].

Міскантус гігантеус (*Miscanthus giganteus*) – багаторічна трав'яниста рослина родини злакових, у дикому вигляді поширена в тропічній, субтропічній та помірній зонах Азії та Африки. Корені рослини сягають глибини понад 2 м, стебло міцне, заввишки 0,8 - 4,5 м, вкрите жорстким ланцетоподібним листям завдовжки 0,6 - 1 м та завширшки 0,8 - 3,2 см, що росте з міжвузлів майже по всій довжині стебла. Суцвіття є слабо розвинута колосоподібна волоть, велика кількість генотипів не квітнуть або не утворюють насіння [6 – 8]. Збирають міскантус щороку наприкінці зими – на початку весни, коли вологість стебел становить $12\% \pm 2$. На перший рік рослина формує 5 - 8 т біомаси з гектара, на другий – 12 - 17, на третій рік – 25 т/га. Період з четвертого по сьомий рік найбільш продуктивний – врожай становить 35 - 65 т/га [10].

Поглибленню знань про сутність хімічних реакцій, які відбуваються під час процесу делігніфікації рослинної сировини, та визначенню оптимальних умов проведення процесу одержання ВНФ із стебел міскантуса гігантеуса сприяють кінетичні характеристики (константи швидкості та енергія активації) процесу нейтрально-сульфатного варіння. Розрахунок кінетичних характеристик процесу, що досліджувався, виконувався для рівнянь першого і другого порядку аналітичним і графічним способом за розробленою методикою [11]:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{A_0}{A}, \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right), \quad (2)$$

де k – константа швидкості процесу;

t – тривалість процесу делігніфікації;

$[A_0]$ і $[A]$ – початковий і поточний вміст лігніну у рослинній сировині, відповідно, %.

Важливими характеристиками, що впливають на вибір оптимальних параметрів проведення процесу делігніфікації рослинної сировини, є показники вибіркової вилучення лігніну з рослинної сировини в процесі її делігніфікації: селективність (Сл), ступінь видалення вуглеводів (СВВ) і ступінь делігніфікації (СД), які визначаються з наступних рівнянь [12]:

$$C_{\text{л}} = \frac{100 \cdot B}{\left(100 - \frac{A \cdot \text{СД}}{100} \right)}, \quad (3)$$

$$\text{СВВ} = 100 - B \cdot \frac{100 - C}{100 - A}, \quad (4)$$

$$\text{СД} = 100 - \frac{B \cdot C}{A}, \quad (5)$$

де A – початковий вміст лігніну у рослинній сировині, %;

B – вихід волокнистого напівфабрикату, %;

C – вміст залишкового лігніну у волокнистому напівфабрикаті, %.

4. Обґрунтування вибору оптимальних параметрів проведення нейтрально-сульфітного варіння стебел міскантуса гігантеуса

4. 1. Умови проведення експериментів

У роботі використовували міскантус гігантеус урожаю 2011 року, який був зібраний на полях Житомирської області. Стебла з вологістю 12±2 % подрібнювалися на січку довжиною 25±5 мм і зберігалися в ексікаторах для підтримки постійної вологості та хімічного складу. Хімічний склад міскантуса гігантеуса (табл. 1) визначався за стандартними методиками [13] і порівнювався з представниками листяної і хвойної деревини. На основі визначеного хімічного складу дослідженої рослинної сировини встановлено, що стебла міскантуса гігантеуса відрізняються від деревини більшим вмістом речовин, що екстрагуються лугом, і мінеральних речовин (зольність). Але за вмістом основних компонентів – целюлози, пентозанів, смол, жирів, восків (СЖВ) і лігніну – стебла міскантусу близькі до листяної деревини, що є свідченням можливості його подальшого використання у целюлозно-паперовій промисловості. З даних табл. 1 також видно, що міскантус має менший вміст лігніну, але нажаль, більше мінеральних речовин ніж у хвойній і листяній деревині.

Таблиця 1

Хімічний склад міскантуса, %

Назва сировини	Речовини, що екстрагуються		СЖВ	Лігнін	Целюлоза	Пентозани	Зольність
	водою	лугом					
Міскантус	6,2	24,4	2,2	24,4	42,9	23,4	2,7
Береза	3,5	11,2	1,8	21,0	41,0	28,0	0,5
Ялина	7,3	18,3	2,9	28,5	46,1	10,7	0,7

Одержання волокнистих напівфабрикатів із міскантуса гігантеуса в лабораторних умовах проводили нейтрально-сульфітним розчином з витратами хімікатів 25 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.), з яких 80 % Na₂SO₃ і 20 % NaOH за концентрацій диоксиду сірки 20 г/л і 40 г/л. Температура варіння становила 160 °С, 170 °С і 180 °С, тривалість процесу делігніфікації – 60, 90, 120 хв, гідромодуль – 5:1. Після закінчення процесу делігніфікації одержаний ВНФ промивали проточною водою на сітці № 40 до нейтральної реакції промивних вод і сушили до повітряно-сухого стану. Визначення показників виходу і вмісту залишкового лігніну в одержаних ВНФ проводили згідно з прийнятими методиками [14]. Отриманий ВНФ спочатку розмелювали в центробіжному розмелювальному апараті до ступеня млива 60±2 °ШР, а потім на листовідливному апараті ЛА виготовляли відливки масою 75 г/м². Визначення фізико-механічних характеристик ВНФ проводили згідно із стандартними методиками [13].

4. 2 Аналіз отриманих результатів

З метою дослідження впливу концентрації диоксиду сірки у варильному розчині, температури і тривалості варіння на показники якості ВНФ, одержан

них нейтрально-сульфітним способом делігніфікації стебел міскантуса, було проведено серію варінь, результати яких наведено в табл. 2 і 3. Як видно із наведених у табл. 2 даних, збільшення температури варіння від 160 до 180 °С і тривалості делігніфікації стебел міскантуса від 60 до 120 хв призводить до зменшення виходу волокнистих напівфабрикатів і вмісту залишкового лігніну, що пов'язано з інтенсифікацією процесів розщеплення α- і β-етерних алкіларильних зв'язків макромолекул лігніну і переважним переведенням продуктів деструкції лігніну, екстрактивних і мінеральних речовин міскантусу у варильний розчин. При цьому встановлено, що збільшення температури за різної тривалості варіння призводить до суттєвого зниження виходу (на 11,2 – 19,7 %) і незначного зниження вмісту залишкового лігніну (1,2 – 3,3 %) від а.с.с., а за збільшення концентрації вмісту SO₂ у варильному розчині від 20 до 40 г/л відбувається незначне зниження виходу ВНФ (на 6,4 – 9,6 %) і вмісту залишкового лігніну (на 0,1 – 2,3 % від а.с.с.). У той же час, як видно з даних табл. 3, зростання температури та тривалості варіння призводить до покращення фізико-механічних показників, а збільшення концентрації SO₂ у варильному розчині погіршує значення фізико-механічних показників одержаних ВНФ із стебел міскантуса гігантеуса.

Таблиця 2

Залежність виходу і вмісту залишкового лігніну від основних параметрів нейтрально-сульфітного варіння

Тривалість, хв	Концентрація SO ₂ , г/л	Вихід ВНФ, % від маси а.с.с.			Залишковий лігнін, % від маси а.с.с.		
		Температура, °С			Температура, °С		
		160	170	180	160	170	180
60	20	71,1*	60,3	51,4	6,4	4,8	3,1
	40	61,5	52,0	47,7	5,5	4,4	3,0
90	20	62,2	52,4	48,7	4,9	3,8	2,5
	40	56,5	48,7	43,9	4,2	2,7	2,0
120	20	57,7	47,4	46,5	4,6	3,0	2,1
	40	53,4	45,2	40,1	2,3	2,1	1,2

* - у чисельнику значення показників якості ВНФ за концентрації SO₂ 20 г/л у варильному розчині, а у знаменнику – 40 г/л SO₂

Такі залежності фізико-механічних показників нейтрально-сульфітних ВНФ із стебел міскантуса від основних технологічних параметрів пояснюється тим, що збільшення концентрації диоксиду сірки у варильному розчині, температури і тривалості варіння прискорює процес деструкції геміцелюлоз, призводить до збільшення ступеня вилучення вуглеводів (СВВ) і зменшення селективності (Сл) процесу делігніфікації, що підтверджується одержаними даними, наведеними у табл. 4.

Як видно із табл. 4, у досліджених температурно-концентраційно-часових інтервалах проведення процесу нейтрально-сульфітної делігніфікації стебел міскантуса гігантеуса спостерігається зростан

ня таких показників вибіркості, як ступінь видалення вуглеводів (СВВ) і ступінь делігніфікації (СД) та зниження показника селективності (Сл) із збільшенням концентрації варильного розчину, температури і тривалості варіння. Зниження показника селективності процесів делігніфікації рослинної сировини пов'язане з переважним зменшенням виходу ВНФ над розчиненням лігніну за рахунок видалення компонентів рослинної сировини, зокрема геміцелюлоз, що підтверджується збільшенням показника СВВ у вивчених температурно-концентраційно-часових інтервалах.

20 г/л в межах до 2 - 16 г/л, а за початкової концентрації SO₂ 40 г/л у варильному розчині – до 14 - 27 г/л, тобто на основні реакції делігніфікації витрачено від 10 до 80 % SO₂ в залежності від концентрації варильного розчину та тривалості варіння. Одержані результати свідчать про можливість повторного використання таких щолоків після їх відповідного укріплення свіжими розчинами диоксиду сірки.

Таким чином можна зробити висновок про те, що одержані зі стебел міскантуса гігантеуса нейтрально-сульфітним способом волокнисті напівфабрикати мають високі показники якості і можуть використовуватися для виробництва різних видів паперу та картону. При цьому для виробництва картонно-паперової продукції із невібілених ВНФ в якості оптимального режиму можна рекомендувати наступні значення основних технологічних параметрів: температура 170 °С, тривалість 90 хвилин, концентрація диоксиду сірки 20 г/л; а для одержання вибіленої целюлози: температура 170 °С, тривалість 120 хвилин і концентрація диоксиду сірки 40 г/л. Такі умови проведення варіння підтверджуються і кінетичними характеристиками нейтрально-сульфітного способу делігніфікації стебел міскантуса, що наведено у табл. 5.

Як видно із табл. 5, збільшення температури варіння і концентрації диоксиду сірки у варильному розчині збільшує константи швидкості і зменшує енергію активації процесу нейтрально-сульфітної делігніфікації міскантуса гігантеуса.

Розрахунок констант швидкості для кожної температури варіння досліджуваного способу здійснено за рівняннями першого та другого порядків, для чого були побудовані відповідні кінетичні криві делігніфікації стебел міскантуса (залежності концентрацій лігніну від часу варіння). Аналіз отриманих кінетичних кривих дає змогу зробити висновок про те, що делігніфікація міскантуса гігантеуса більш точно характеризується кінетичним рівнянням другого порядку, тому що отримані за цим рівнянням кінетичні криві мають меншу кривизну й описуються лінійними залежностями з близькими до одиниці коефіцієнтами кореляції. Можна зробити висновок про те, що відповідає відомим залежностям впливу температури на швидкість реакції та енергію активації процесу делігніфікації (закон Арреніуса) [14].

Фізико-механічні показники

Тривалість, хв	Розривна довжина, м			Опір роздиранню, мН			Опір продавлюванню, кПа			Міцність на злом, ч.п.п.		
	Температура, °С			Температура, °С			Температура, °С			Температура, °С		
	160	170	180	160	170	180	160	170	180	160	170	180
60	6700*	6000	5000	53	62	70	200	230	265	180	205	220
	6000	5900	4400	48	60	64	180	220	240	156	190	198
90	7100	6580	5400	60	75	78	220	255	267	200	219	243
	6700	6500	5200	55	64	72	198	234	253	185	200	231
120	7670	7130	6600	72	77	86	250	263	300	220	236	261
	7600	6800	5600	66	70	75	236	242	275	208	217	255

* - у чисельнику значення показників якості ВНФ за концентрації SO₂ 20 г/л у варильному розчині, а у знаменнику – 40 г/л SO₂

Таблиця 3

Таблиця 4

Показники вибіркості видалення лігніну

Температура, °С	Тривалість, хвилини	Концентрація SO ₂ , г/л	Сл, %	СВВ, %	СД, %
160	60	20	88,7	11,9	81,4
		40	77,9	23,1	86,1
	90	20	19,1	21,8	87,5
		40	72,5	28,4	90,3
	120	20	73,8	27,2	89,2
		40	69,5	31,0	94,9
170	60	20	77,1	23,8	89,1
		40	66,5	34,6	89,6
	90	20	67,5	33,3	91,9
		40	63,3	37,3	94,6
	120	20	61,5	39,2	94,2
		40	59,1	41,4	96,2
180	60	20	66,6	34,1	93,4
		40	61,9	38,8	94,1
	90	20	63,4	37,2	95,0
		40	57,4	43,1	96,4
	120	20	60,7	39,8	96,1
		40	52,7	47,6	98,1

У результаті аналізу відпрацьованих щолоків також було встановлено, що при збільшенні температури від 160 °С до 170 °С концентрація залишкового вмісту SO₂ у варильному розчині зменшувалась від початкового

Таблиця 5

Кінетичні характеристики

Температура, °С	Концентрація SO ₂ , г/л	Графічний спосіб		Аналітичний спосіб	
		Константа швидкості k, хв ⁻¹ ·10 ⁻³	Енергія активації E _a , кДж/моль	Константа швидкості k, хв ⁻¹ ·10 ⁻³	Енергія активації E _a , кДж/моль
160	20	1,04	78,8 *	1,73	70,1*
	40	4,06		2,58	
170	20	1,77	64,8	2,67	58,5
	40	4,74		3,60	
180	20	2,74	8,29	4,09	
	40	8,29		5,61	

*- у чисельнику значення показників якості ВНФ за концентрації SO₂ у варильному розчині 20 г/л, а у знаменнику – 40 г/л SO₂

Отримані значення енергії активації нейтрально-сульфідного способу делігніфікації міскантуса гігантеуса свідчать також про те, що зазначені процеси проходять у кінетичній області, де швидкість процесу лімітується стадією хімічної реакції, яка вимагає більших енергетичних витрат.

5. Висновки

Досліджено процес одержання нейтрально-сульфідного волокнистого напівфабрикату із стебел міскантуса гігантеуса. Встановлено, що зростання температури від 160 до 180 °С та тривалості варіння від 60 до 120 хвилин призводить до покращення фізико-механічних показників волокнистих напівфабрикатів.

Визначено кінетичні характеристики процесу делігніфікації стебел міскантуса. Встановлено, що досліджений процес делігніфікації описується кінетичним рівнянням другого порядку. Показано, що збільшення концентрації діоксиду сірки у варильному розчині із 20 до 40 г/л призводить до зменшення енергії активації вказаного процесу із 70,1 до 58,5 кДж/моль.

Визначено показники вибірковості видалення лігніну (селективність, ступінь видалення вуглеводів, ступінь делігніфікації) нейтрально-сульфідним способом делігніфікації міскантуса гігантеуса.

Отримані зі стебел міскантуса гігантеуса нейтрально-сульфідним методом волокнисті напівфабрикати мають високі фізико-механічні показники і можуть використовуватися для виробництва різних видів паперу та картону.

Література

1. Харазов, В. Г. Технология целлюлозно-бумажного производства [Текст] / В. Г. Харазов и др. – СПб.: Политехника, – 2003. – 633 с.
2. Smook, G. A., Handbook for Pulp and Paper Technologists [Текст] / G. A. Smook. – TAPPI, Atlanta, 1994. – 392 p.
3. Шамко, В. Е. Полуфабрикаты высокого выхода [Текст] / В. Е. Шамко. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 320 с.
4. Примаков, С. П. Нейтрально-сульфідний спосіб одержання волокнистих напівфабрикатів із соломи пшениці [Текст] / С. П. Примаков, В. А. Барбаш, І. К. Мороз, О. П. Шутько // Лісовий журнал. - 1994. - №2. - С. 41 – 42
5. Hunter, R.W. Non-wood Fiber – 2010 and beyond. Prospects for non-wood paper production in Asia Pacific [Текст] / Robert (Bob) W. Hunter // APPITA. – 2010. - 56 p.
6. Walsh, M. and McCarthy, S. Miscanthus handbook [Текст] / M. Walsh, and S. McCarthy // In Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the 10th European Bioenergy Conference, Wurzburg, Germany, June 1998. C.A.R.M.E.N. Publishers, Rimpfing, Germany. – 1998. - P. 1071-1074
7. Hodkinson, T. R. et al. Phylogenetics of Miscanthus, Saccharum and related genera (Saccharinae, Andropogoneae, Poaceae) based on DNA sequences from ITS nuclear ribosomal DNA and plastid trnL intron and trnL-F intergenic spacers [Текст] / T. R. Hodkinson // J. Pl. Res. - 2002. – 115. P. 381–392
8. Зінченко, В. О. Біогеліоенергія – наше енергетичне майбутнє [Текст] / В.О. Зінченко // Новини агротехніки. - 2008. – № 10. – С. 21- 23.
9. Галеева, М. А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода [Текст] / М. А. Галеева. – М.: Лесн.пром-сть – 320 с.
10. Барбаш, В. А. Ресурсозберігаючі технології перероблення стебел міскантуса [Текст] / В. А. Барбаш, В. О. Зінченко, І. В.Трембус // Наукові вісті НТУУ «КПІ». - 2012. – № 5. - С. 118 – 124.
11. Барбаш, В. А. Методичні вказівки до виконання розрахунків кінетичних характеристик процесу делігніфікації рослинної сировини [Текст] / В. А. Барбаш, С. П. Примаков, І. М. Дейкун, І. В. Трембус. – К.: НТУУ «КПІ», 2000. – 27 с.
12. Зильберглейт, М. А. Оптимизация процесса получения целлюлозы из древесины лиственных пород варкой с водными растворами уксусной кислоты в жидкой фазе [Текст] / М. А. Зильберглейт, Б.С. Симхович, Т. В. Корнейчик // Бум. пром-сть. – 1991. – № 12. – С. 4 - 11.
13. Примаков, С. Ф. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству: Учебн. пособие для вузов [Текст] / С. Ф. Примаков, В. П. Миловзоров, М. С. Кухникова, И. М. Царенко. – М.: Лесн. пром.-сть, 1980. – 168 с.
14. Laidler, K. J. Chemical Kinetics [Текст] / K. J. Laidler // Third Edition, Harper & Row. – 1987 - 42 p.