

УДК 676.168

Досліджено процес лужної та кислотної обробки на показники якості лляних волокнистих напівфабрикатів. Визначено оптимальні умови проведення лужної та кислотної обробки волокон льону. Встановлено, що обробка волокон льону у лужному і кислому середовищі видаляє лігнін і мінеральні речовини з волокон льону та рекомендується для використання у виробництві мікрокристалічної целюлози

Ключові слова: лужна обробка, кислотна обробка, волокно льону делігніфікація, сульфатна зола

Исследован процесс щелочной и кислотной обработки на показатели качества льняных волокнистых полуфабрикатов. Определены оптимальные условия проведения щелочной и кислотной обработки волокон льна. Установлено, что обработка волокон льна в щелочной и кислой среде удаляет лигнин и минеральные вещества из волокон льна и рекомендуется для использования в производстве микрокристаллической целлюлозы

Ключевые слова: щелочная обработка, кислотная обработка, волокно льна, делигнификация, сульфатная зола

ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ ВОЛОКОН ЛЬОНУ НА ПОКАЗНИКИ ЦЕЛЮЛОЗИ

В. А. Барбаш

Кандидат хімічної наук, доцент*

E-mail: v.barbash@kpi.ua

Ю. М. Нагорна

Аспірант*

E-mail: honda2907@gmail.com

*Кафедра екології та

технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

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

1. Вступ

Целюлоза є найбільш розповсюдженим поновлювальним природним полімером у біосфері, щорічне продукування якої оцінюється обсягом більше $7,5 \times 10^{10}$ тон [1]. Вона широко розповсюджена у вищих рослинах, у деяких морських тваринах та у меншому ступені у водоростях, грибах, бактеріях і безхребетних. Целюлоза, як волокниста жорстка гідрофобна речовина, виконує важливу роль у підтримці структури рослинної клітинної стінки. На підприємствах целюлозно-паперової промисловості шляхом хімічної переробки рослинної сировини одержується целюлоза, яка знаходить практичне застосування у виробництві картонно-паперової продукції та в інших продуктивних і стрімко розвиваючихся галузях промисловості: хімічній, харчовій, косметичній, медичній, фармацевтичній [2]. Після відповідних методів і видів її обробки целюлоза отримує унікальні властивості, які знаходять все нові і нові сфери застосування, наприклад, у виробництві електроактивного паперу, елементів сонячних батарей, біосенсорів, гнучких екранів, каталізаторів, гелю, клею, тощо [3]. Значну увагу дослідників приділено вивченню методів одержання мікрокристалічної целюлози (МКЦ), що знаходить широке застосування у вигляді біологічно активних добавок, наповнювача і стабілізатора лікарських препаратів, для концентрування мікробних суспензій, у виробництві каталізаторів і сорбентів, воднево-латексних емульсій, фарб, тощо [4].

Основним джерелом для одержання целюлози у світовій целюлозно-паперовій промисловості зали-

шається деревина. В країнах з високою щільністю населення і малими запасами вільної деревини, до яких відноситься і Україна, актуальною задачею залишається розширення сировинної бази та вдосконалення існуючих технологій одержання целюлози із місцевої рослинної сировини. В якості такої сировини розглядаються стебла зернових і технічних культур, зокрема льону, за площею вирощування якого Україна входить до країн-лідерів. Станом на 2013 р. в Україні льоном було засіяно 47,6 тис. га, посіви якого були розміщені переважно у Чернігівській (50 %), Житомирській (25 %), Львівській (7 %), Сумській (9 %) областях [5].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У світовій практиці целюлозно-паперової промисловості найбільш поширеними методами отримання целюлози залишаються сульфатний і сульфідний способи делігніфікації рослинної сировини, які нажалі забруднюють навколишнє середовище шкідливими сірковмісними сполуками.

Ці традиційні способи не дають можливості отримувати целюлозу для хімічної переробки, яка б мала мінімальний вміст нецелюлозних компонентів. Для отримання такої целюлози, як правило, використовують попередній водний або кислотний гідроліз [6]. Попередній гідроліз (передгідроліз) спрямований на видалення із сировини екстрактивних та мінеральних речовин, легкогідролізуючих геміцелюлоз, частково

лігніну, ослаблення зв'язків між стійкими пентозанами і целюлозою та набрякання структури клітинних стінок волокон, що полегшує видалення геміцелюлоз під час подальшого варіння. У випадку водного передгідролізу роль катализатора, що прискорює гідроліз геміцелюлоз, виконують органічні кислоти, передусім оцтова і мурашина, які утворюються із геміцелюлоз під впливом температури.

В роботі [7] було проведено попередній кислотний гідроліз міскантусу і встановлено, що використання передгідролізу за температури вище 160 °С недоцільно, оскільки при цьому значно знижується вихід, збільшується вміст лігніну (до 41 %) порівняно з вихідною сировиною (19,4 %) і руйнується волокниста структура вихідної сировини. Це пояснюється протіканням побічної реакції конденсації речовин фенольного комплексу з утворенням так званого «псевдолігніну». Результатом кислотного передгідролізу міскантусу є продукт у вигляді порошку темно-коричневого кольору, переробка якого на наступних стадіях ускладнена [8].

З метою зниження вмісту екстрактивних та мінеральних речовин, регулювання в'язкості, досягнення необхідної реакційної здатності та однорідності за ступенем полімеризації у виробництві целюлози для хімічної переробки використовують стадію лужного облагородження [6].

У попередніх роботах [9, 10] у діапазоні температур 120...130 °С досліджено стадію кислотного та водного передгідролізу луб'яних рослин (льону, конопель, кенафу). Проте розроблені технологічні режими потребують подальшого вивчення попередньої обробки волокон луб'яних культур при більш низьких температурах, за різних значень концентрацій хімічних реагентів, тривалості і гідромодуля на показники якості рослинної сировини.

Ляні волокна привертають увагу дослідників та виробників своїми унікальними властивостями. Високий показник молекулярної маси целюлози із волокон льону ставить її в ряд найбільш цінних природних матеріалів [11]. Волокна льону характеризуються більш довгими міцними волокнами ніж у деревині, довжина елементарного волокна льону коливається в середньому від 15 до 25 мм і досягає 125 мм [12]. У порівнянні з бавовною волокна льону мають більш товсті стінки і наглухо закриті канали з обох кінців, що обумовлює високу міцність лляного волокна [13].

До промислових технологій одержання целюлози і показників її якості висуваються жорсткі умови та обмеження. Тому технологія виробництва целюлози, зокрема МКЦ, потребує екологічно безпечних схем одержання, що виключають можливість забруднення шкідливими хімічними сполуками навколишнього середовища, хімічну та мікробіологічну чистоту готового продукту. Згідно вітчизняних і міжнародних стандартів вміст нецелюлозних компонентів у МКЦ повинен бути мінімальним. Оскільки у недеревній рослинній сировині вміст мінеральних речовин (золи) значно вищий, ніж у деревині, то одержання МКЦ із такої сировини потребує послідовного проведення попередніх фізичних і хімічних обробок, які дозволять максимально видалити з неї лігнін, геміцелюлози, екстрактивні і мінеральні речовини.

3. Мета та задачі дослідження

На жаль, у літературі міститься недостатньо інформації про результати ефективного видалення мінеральної частини із рослинної сировини, зокрема волокон льону.

Тому метою роботи є дослідження впливу лужної та кислотної обробки на видалення нецелюлозних компонентів із волокон льону.

Для досягнення вказаної мети були поставлені наступні задачі:

- 1) дослідити вплив основних технологічних параметрів (гідромодуля, температури, тривалості, концентрації хімічних реагентів та катализатора) лужної та кислотної обробки на показники якості лляних волокнистих напівфабрикатів;
- 2) визначити оптимальні параметри процесу лужної та кислотної обробки одержання лляних волокнистих напівфабрикатів.

4. Вплив лужної та кислотної обробки на показники якості лляних волокнистих напівфабрикатів

У дослідженнях використовувалися волокна льону із Чернігівської області врожаю 2008 року, які мали наступний хімічний склад: вміст целюлози – 69,5 %, лігніну 10,4 %, смоли, жири, воски – 4,3 %, пентозани – 11,3 %, зола – 2,0 %, сульфатна зола – 2,95 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.). При дослідженні кислотної та лужної обробки волокон льону визначали вміст сульфатної золи одержаних ВНФ, що є обов'язковим показником оцінки якості МКЦ.

Волокна льону відсортовували від сторонніх домішок (костриці, листя, метілки), подрібнювали до розмірів 10±5 мм і зберігали в ексикаторах з метою підтримання постійної вологості для їх подальшого дослідження.

4.1. Умови проведення лужної обробки волокон льону

Для вивчення впливу лужної обробки волокон льону на показники якості одержаних лляних ВНФ в роботі досліджено дію водних розчинів аміаку, гідроксиду калію і гідроксиду натрію (табл. 1). Обробка реагентів проводилася у конічних колбах ємністю 500 мл зі зворотним холодильником за температури 100 °С, гідромодуля (ГМ) 15:1 та тривалості 60 хв.

Як видно із даних табл. 1, при майже однаковому видаленню із сировини мінеральних речовин вивченими реагентами, розчин гідроксид натрію краще розчиняє лігнін і тому він використовувався в подальших дослідженнях.

4.2. Вплив технологічних параметрів лужної обробки льону

Для дослідження впливу температури і тривалості лужної обробки на процес одержання ВНФ із волокон льону проведено серію лабораторних варінь за температури 120...160 °С, концентрації NaOH 4...6 %, тривалості впродовж 60...180 хв та гідромодуля 5:1. Лужну обробку льону проводили у кислотостійких сталевих автоклавах об'ємом 400 мл. Після закінчення процесу обробки лляний ВНФ промивали водою,

зневоднювали до сухості приблизно 30 %, сушили до повітряно-сухого стану і визначали показники якості, які наведено у табл. 2.

Таблиця 1

Показники якості лляних ВНФ після обробки у лужному середовищі

Розчин	Концентрація реагенту, % від а. с. с.			
	2	4	6	12
Вихід ВНФ, % від а. с. с.				
NH ₄ OH	91,8	91,0	89,1	78,6
KOH	82,2	78,5	74,2	70,0
NaOH	81,6	77,2	72,7	69,1
Вміст залишкового лігніну, %				
NH ₄ OH	9,25	9,13	8,70	8,38
KOH	7,90	7,71	7,54	7,0
NaOH	7,63	7,56	7,32	6,6
Вміст сульфатної золи, %				
NH ₄ OH	2,85	2,80	2,74	2,35
KOH	2,73	2,75	2,42	2,34
NaOH	2,81	2,77	2,36	2,20

Таблиця 2

Показники якості ВНФ із волокон льону після лужної обробки, % від а. с. с.

Температура обробки, °С	Тривалість обробки, хв	Концентрація лугу в розчині, %	Вихід ВНФ, %	Вміст сульфатної золи	Вміст залишкового лігніну
120	60	4	79,4	2,85	5,4
		6	80,4	2,67	5,20
	120	4	76,6	2,36	4,75
		6	77,9	2,28	4,56
	180	4	74,2	2,10	4,24
		6	75,2	1,97	4,0
140	60	4	77,8	2,60	4,94
		6	76,6	2,4	4,75
	120	4	74,5	2,11	4,32
		6	72,8	2,04	4,12
	180	4	70,9	1,87	3,79
		6	68,7	1,70	3,54
160	60	4	74,9	2,3	4,5
		6	73,3	2,1	4,34
	120	4	71,2	1,72	3,9
		6	69,7	1,64	3,65
	180	4	67,3	1,42	3,27
		6	66,0	1,30	3,0

Як видно з даних табл. 2, показники якості одержаних лляних ВНФ із зростанням технологічних параметрів (температури і тривалості обробки) закономірно зменшуються, що пов'язано із більш швидким розчиненням макромолекул лігніну, мінеральних речовин

та вуглеводневої частини і переведенням їх до варильного розчину.

Проте вміст сульфатної золи та залишкового лігніну за таких умов лужної обробки залишається досить високим. Тому в роботі досліджено лужну обробку лляних волокон з використанням більш концентрованих розчинів гідроксиду натрію за температури 160 °С, тривалості 180 хв, ГМ 5:1 і витратах антрахінону – 0,1 % від а. с. с. (табл. 3).

Таблиця 3

Показники якості лляних ВНФ після лужної обробки, % від а. с. с.

№ з/п	Концентрація NaOH у розчині, %	Вихід ВНФ, %	Вміст сульфатної золи	Вміст залишкового лігніну, %
1	12	63,1	0,83	1,95
2	15	59,7	0,65	1,60
3	20	57,2	0,57	1,54
4	25	55,6	0,55	1,51
5	30	54,2	0,61	1,45
6	40	51,8	0,87	1,31

Як видно із наведених у табл. 3 даних, використання більш концентрованих розчинів гідроксиду натрію призводить до значного зменшення виходу і вмісту залишкового лігніну в лляних ВНФ, що пов'язано з покращенням процесу розчинення полісахаридів, що легко гідролізуються (перш за все геміцелюлоз), і з інтенсифікацією процесу деструкції лігніну за рахунок розщеплення простих етерних зв'язків. Підвищення концентрації лугу у варильному розчині до 25 % дозволяє отримати ВНФ світло-сірого кольору без сторонніх включень у вигляді костри, що міститься у вихідній сировині на рівні 7 %. Але подальше зростання концентрації лугу призводить до збільшення вмісту сульфатної золи в одержаних лляних ВНФ, що є неприпустимим для результатів попередньої обробки.

4. 3. Вплив каталізатору

Механізму прискорення делігніфікації рослинної сировини під впливом каталізатора антрахінона та інших хінонів присвячено значну кількість робіт [14–16]. Каталітична дія антрахінону, як відомо [17], полягає в утворенні дианіонів і аніонрадикалів антрахінону, які є носіями електронів від розчинних вуглеводних полімерів до нерозчинних полімерів лігніну. Цей процес прискорює фрагментацію лігніну за рахунок приєднання дианіонів антрагідроксинону до лігніну по α-вуглецевому атому з подальшим розриванням β-арилетерного зв'язку і утворенням антрахінону і фенолят іона лігніну. У табл. 4 наведено дані про вплив витрат антрахінону на показники якості ВНФ із волокон льону.

Дослідженнями встановлено, що додавання до варильного розчину антрахінону у кількості 0,01...1,0 % від маси а. с. с. за температури обробки 160 °С, концентрації NaOH 6 % та ГМ 5:1 зменшує вміст залишкового лігніну та мінеральної частини в одержаних ВНФ. Зростання виходу лляних ВНФ зі збільшенням витрат

каталізатору пояснюється тим, що антрахінон не лише збільшує швидкість делігніфікації, а й стабілізує вуглеводи рослинної сировини.

Таблиця 4

Вплив каталізатору на показники якості лляних ВНФ

Показники якості ВНФ	Витрати АQ, % від а. с. с.					
	0	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Вихід, %	62,8	63,5	65,0	66,0	66,2	66,4
Вміст сульфатної золи, %	1,43	1,40	1,35	1,30	1,28	1,27
Вміст залишкового лігніну, %	4,0	3,75	3,41	3,0	2,87	2,73

Тому лужну обробку рекомендується проводити з використанням антрахінону у кількості 0,1 % від маси а. с. с, оскільки подальше зростання його витрат до 1 % не призводить до суттєвих змін показників якості лляних ВНФ і робить таку обробку менш економічно вигідною.

Визначення рентгеноспектральним флуоресцентним аналізом хімічного складу одержаних лляних ВНФ на спектрометрі Expert 3L показало, що за лужної обробки можна зменшити вміст кремнію та сірки у волоках льону, але при цьому відносно збільшується вміст заліза, що підтверджується і коричневим забарвленням золи після згорання. Вміст кальцію після лужної обробки практично не змінився (72 ± 5 %) у порівнянні з його вмістом у вихідних волокнах льону.

4. 4. Умови проведення кислотної обробки волокон льону

З метою визначення кислоти, яка найбільш ефективно видаляє мінеральні речовини і лігнін із рослинної сировини в роботі вивчався вплив тривалості і концентрації сірчаної, соляної, оцтової, ортофосфорної та азотної кислот. Кислотна обробка волокон льону проводилась у конічних колбах ємністю 500 мл зі зворотним холодильником за температури 100 °C і ГМ 15:1. Показники якості одержаних лляних ВНФ після обробки вищевказаними кислотами наведено в табл. 5.

Як видно з даних табл. 5, серед досліджених кислот більшою дією на компоненти волокон льону характеризується сірчана кислота. Низький вміст сульфатної золи після кислотної обробки волокон льону пояснюється активною взаємодією кислот з мінеральними речовинами рослинної сировини та їх розчиненням. Подальше збільшення концентрації сірчаної кислоти призводить до руйнування волокнистої структури льону, в результаті чого утворюється порошок темного кольору, що пояснюється протіканням побічної реакції конденсації речовин фенольного комплексу з утворенням так званого «псевдолігніну». Але обробка досліджуваними кислотами за таких умов не дає можливості розчинити сторонні включення, які знаходяться у волокнах льону у вигляді кистри.

4. 5. Вплив гідромодуля кислотної обробки

З метою визначення впливу гідромодуля кислотної обробки на показники якості лляних ВНФ було проведено обробку волокон льону сірчаною кислотою різної концентрації у сталевих автоклавах ємністю 400 мл

за температури 130 °C і тривалості обробки протягом 120 хв (табл. 6).

Таблиця 5

Показники якості ВНФ після кислотної обробки волокон льону

№ з/п	Кислота	Концентрація кислоти, %	Тривалість обробки, хв	Вихід ВНФ, %	Вміст сульфатної золи, %	Вміст лігніну, %
1	H ₂ SO ₄	0,5	60	94,2	1,41	9,80
			120	93,0	0,67	9,70
		1,0	60	94,0	1,18	9,65
			120	92,0	0,59	9,57
2	HCl	0,5	60	94,7	2,0	10,0
			120	94,0	1,60	9,58
		1,0	60	92,7	1,82	9,70
			120	91,9	1,55	9,40
3	HAc	0,5	60	95,0	1,53	9,71
			120	93,8	1,26	9,60
		1,0	60	94,3	1,38	9,57
			120	92,1	1,05	9,44
4	H ₃ PO ₄	0,5	60	94,0	1,40	9,70
			120	92,2	0,93	9,53
		1,0	60	93,1	1,25	9,61
			120	91,6	0,72	9,46
5	HNO ₃	0,5	60	88,0	1,55	9,50
			120	85,3	1,07	8,80
		1,0	60	86,7	1,45	7,90
			120	84,5	1,33	7,00

Таблиця 6

Вплив гідромодуля на показники якості ВНФ із волокон льону

Показники якості ВНФ	Гідромодуль		
	5:1	10:1	15:1
Концентрація H ₂ SO ₄ 0,5 %			
Вихід, % від а. с. с.	81,0	77,3	76,5
Вміст сульфатної золи, % від а. с. с.	0,99	0,64	0,61
Вміст залишкового лігніну, % від а. с. с.	8,5	8,1	7,85
Концентрація H ₂ SO ₄ 1 %			
Вихід, % від а. с. с.	—	68,9	67,6
Вміст сульфатної золи, % від а. с. с.	—	0,56	0,50
Вміст залишкового лігніну, % від а. с. с.	—	7,81	7,70

Як видно з даних табл. 6, збільшення гідромодуля і концентрації сірчаної кислоти під час кислотної обробки рослинної сировини призводить до зниження виходу ВНФ, вмісту залишкового лігніну і сульфатної золи.

Така закономірність зміни показників якості лляних ВНФ від гідромодуля кислотної обробки пояснюється збільшенням витрат сірчаної кислоти, що сприяє кращому розчиненню мінеральних речовин та вуглеводів рослинної сировини. Підвищення температури кислотної обробки до 130 °С не призводить до істотних змін показників якості одержаних лляних ВНФ, у порівнянні з даними табл. 5, тому у подальших дослідженнях обробку волокон льону сірчаною кислотою рекомендується проводити за температури 100 °С.

5. Висновки

Досліджено вплив основних технологічних параметрів лужної та кислотної обробки на показники якості одержаних лляних волокнистих напівфабрикатів. На основі отриманих експериментальних даних, рекомендується проводити попередню лужну обробку за концентрації гідроксиду натрію у розчині 20–25 %, за температури 160 °С впродовж 180 хв. Стадію попереднього кислотного гідролізу волокон льону рекомендується проводити розчином сірчаної кислоти концентрацією 1 % за температури 100 °С впродовж 180 хв.

Використання попереднього кислотного гідролізу та лужної обробки за вищевказаних умов дасть можливість отримати мікрокристалічну целюлозу з низьким вмістом мінеральних речовин та лігніну.

Література

- Habibi, Y. Cellulose Nanocrystals Chemistry, Self-Assembly, and Applications [Text] / Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, Issue 6. – P. 3479–3500. doi:10.1021/cr900339w
- Kai, Y. The utility of the microcrystalline cellulose sphere as a particulate embolic agent: an experimental study [Text] / Y. Kai, J. Hamada, M. Morioka, T. Todaka, S. Hasegawa, Y. Ushio // American Journal of Neuroradiology. – 2000. – Vol. 21, № 6. – P. 1160–1163.
- Kim, J. Discovery of Cellulose as a Smart Material [Text] / J. Kim, S. Yun, Z. Ounaies // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39, Issue 12 – P. 4202–4206. doi:10.1021/ma060261e
- Сарымсаков, А. А. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе [Текст] / А. А. Сарымсаков, М. М. Балтаева, Д. С. Набиев, С. Ш. Рашидова, Г. М. Югай // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 11–16.
- Державний комітет статистики України [Електронний ресурс] / Режим доступу: http://uga-port.org.ua/sites/default/files/bl_posiv_2013.pdf.
- Непенин, Ю. Н. Технология целлюлозы: в 3 томах. Т.2. Производство сульфатной целлюлозы [Текст] : уч. пос. для вузов / под ред. Ю. Н. Непенина; 2-е изд., перераб. – М.: Лесная пром-ть, 1990. – 600 с.
- Hu, F. Pretreatment and lignocellulosic chemistry [Text] / F. Hu, A. Ragauskas // Bioenergy resources. – 2012. – Vol. 5, Issue 4. – P. 1043–1066. doi:10.1007/s12155-012-9208-0
- Денисова, М. Н. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса [Текст] / М. Н. Денисова, Р. Ю. Митрофанов, В. В. Будаева, О. С. Архипова // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 198–206.
- Барбаш, В. А. Мікрокристалічної целюлоза із волокон луб'яних рослин [Текст] / В. А. Барбаш // Наукові вісті «КПІ». – 2014. – № 1. – С. 117–122.
- Барбаш, В. А. Дослідження впливу різних стадій технологічного процесу одержання мікрокристалічної целюлози з волокон конопель на показники її якості [Текст] / В. А. Барбаш., А. А. Даниленко, Ю. М. Нагорна // Наукові вісті «КПІ». – 2013. – № 2. – С. 147–151.
- Рыльский, А. У. Льняная целлюлоза – альтернатива хлопковой при производстве бумаги [Текст] / А. У. Рыльский, В. А. Лебедева, А. Н. Марченко, А. П. Пиница // «Картон и Гофрокартон». – 2007. – С. 38–39.
- Артемьев, А. В. Органические вещества лубяных культур [Текст] / А. В. Артемьев, А. О. Ружицкий // Журнал Государственного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XXVIII, № 3. – С. 55–62.
- Перепелкин, К. Е. Структура и свойства волокон [Текст] / К. Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1985. – 280 с.
- Barbash, V. A. Ammonia-sulfite-ethanol pulp from wheat straw [Text] / V. A. Barbash, I. V. Trembus, V. M. Shevchenko // Cellulose Chemistry and Technology. – 2014. – Vol. 48. – P. 345–353.
- Yin, H. C. Improved oxygen delignification selectivity of oil palm (elaeis guineensis) efb soda-alkali pulp: effect of photo-pretreatment and alkali-aided H₂O₂ reinforcement [Text] / H. C. Yin, H. N. Soo, P. L. Cheu // Cellulose Chemistry and Technology. – 2013. – Vol. 47. – P. 277–283.
- Гугнин, М. Ю. К вопросу о механизме действия антрахинона при щелочной варке [Текст] / М. Ю. Гугнин, Ю. А. Малков, Ю. Н. Непенин // Химия древесины. – 1983. – № 3. – С. 43–46.
- Крюков, В. М. Исследование возможности интенсификации процесса щелочной варки лиственной целлюлозы [Текст] / В. М. Крюков. – М.: Лесная промышленность. 1980. – 150 с.