

A
B89

На правах рукописи

Вураско Алеся Валерьевна

Интенсификация сульфатных и натронных варок
путем использования антрахинонсодержащих
катализаторов

05.21.03. "Технология и оборудование химической
переработки древесины; химия древесины"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Работа выполнена в Уральской государственной лесотехнической академии.

- Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор
Агеев А.Я.
- Научный консультант - кандидат химических наук,
Петров Л.А.
- Официальные оппоненты - доктор химических наук,
профессор
Свиридов В.В.
- кандидат технических наук,
профессор
Хакимова Ф.Х.

Ведущее предприятие - Новолялинский ЦБК

Защита состоится 25 апреля 1996 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 063.35.02 при Уральской государственной лесотехнической академии (620032, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральской Государственной лесотехнической академии.

Автореферат разослан "18" марта 1996 года.

Ученый секретарь
диссертационного
совета

Никулина Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди основных задач стоящих перед целлюлозно-бумажной промышленностью, особую важность приобретает рациональное и комплексное использование лесных ресурсов, создание новых и усовершенствование существующих технологических процессов. В этих условиях многообещающим является натронная варка с антрахиноном. Использование каталитических количеств антрахинона дает возможность исключить серу из процесса варки. Натронная варка с антрахиноном позволяет получать целлюлозу по выходу и качеству, не уступающей целлюлозе сульфатной и снизить загрязнение воздушного и водного пространства.

Широкому внедрению антрахинона в целлюлозно-бумажной промышленности препятствует отсутствие достаточного количества чистого антрацена, как источника сырья для получения антрахинона. Получение чистого антрацена трудоемкий и дорогой процесс. Известно, что имеется ряд продуктов коксохимического производства, содержащих антрацен, окисляя которые можно получить антрахинонсодержащие продукты, пригодные для использования в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве катализаторов делигнификации древесины. Использованию антрахинона в целлюлозном производстве препятствуют также технологические сложности при приготовлении, дозировании и подаче катализатора в варочный процесс. Следовательно, необходимо придать катализатору форму удобную для дальнейшего применения. Используя полученные таким образом катализаторы делигнификации можно повысить выход целлюлозы, сократить количество отходов и снизить загрязнение окружающей среды.

Работа выполнялась в рамках государственной научно-технической программы "Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья" по направлению "Химическая технология целлюлозы и полуфабрикатов высокого выхода".

Цель и задачи исследования. Целью исследования является разработка научно-обоснованных методов получения и применения антрахинонсодержащих катализаторов в варочном процессе, что позволит без существенных капитальных затрат повысить качество и выход целлюлозы, снизить расход энергии, улучшить экологические и экономические показатели производства.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

- разработка экономически целесообразных и малоотходных

способов окисления антраценсодержащего коксохимического сырья для получения антрахинонсодержащих катализаторов делигнификации древесины;

- изучение влияния технологических факторов на выход и показатели качества каталитической варки целлюлозы;

- изучение влияния антрахинонсодержащих катализаторов с различным содержанием антрахинона в них на процесс делигнификации древесины;

- изучение и выбор оптимального способа введения катализаторов в варочный процесс.

Научная новизна. Путем окисления антраценсодержащего сырья получены антрахинонсодержащие продукты, которые впервые были изучены и использованы в качестве катализаторов делигнификации древесины при сульфатных и натронных варках. Предложено техническое решение ввода антрахинонсодержащих катализаторов в варочный щелок в виде устойчивой дисперсии и истинного раствора. Изучено влияние водорастворимой формы антрахинонсодержащего катализатора на процесс натронной варки древесины.

Практическая значимость. По результатам лабораторных исследований проведены опытно-промышленные выработки сульфатной и натронной целлюлозы с антрахинонсодержащими катализаторами на Соломбальском и Новолялинском ЦБК. Получены положительные результаты. Выданы рекомендации по режиму варки натронной целлюлозы с использованием антрахинонсодержащего катализатора.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: научно-технических конференциях "Вклад ученых и специалистов в развитие химико-лесного комплекса" (Свердловск, 1991 г., 1995 г.); на научном семинаре института органического синтеза УрОРАН (Свердловск, 1993 г.); на отраслевой выставке "Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья" (Министерство науки, Москва, 1993 г.); на совещании "Проблемы обеспечения целлюлозно-бумажных предприятий отечественными катализаторами делигнификации древесины" (Екатеринбург, 1995 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, получено два авторских свидетельства.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной, методической части, выводов, библиографии, содержащей 182 наименования, приложений. Работа изложена на 147 стр. машинописного текста, включая 34 рисунка, 32 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования.

Анализ научно-технической и патентной литературы посвящен роли антрахинона, как катализатора делигнификации древесины, методам получения антрахинона, влиянию производных и аналогов антрахинона на варку, методам ввода антрахинона в варочный процесс. Сделан вывод об отсутствии сведений по использованию антрахинонсодержащих продуктов в качестве катализаторов делигнификации древесины.

В качестве сырья для получения антрахинонсодержащих катализаторов использовали антраценовую фракцию Нижне-Тагильского металлургического комбината и "сырой" антрацен Челябинского металлургического завода. Процентный состав сырья приведен в табл. 1.

Окисление антраценовой фракции проводили аналогично окислению чистого антрацена в присутствии оксидных ванадиевых бронз меди общей формулы $Cu_xV_2O_5$ пероксидом водорода при температуре $70^\circ C$. Анализ оксидата антраценовой фракции чрезвычайно затруднен из-за большого количества примесей.

При окислении антраценовой фракции отмечалось более чем двухкратное увеличение расхода окислителя для полной конверсии антрацена, по сравнению с чистым антраценом. Повышенный расход окислителя связан с прохождением параллельных реакций окисления фенолов, нафталинов, фенантрена, которые также ведут к образованию циклических дикетонов (о- и п-бензохинонов, нафтохинонов, фенантренхинонов). Расчет мольного соотношения субстрат:окислитель проводили исходя из среднего молекулярного веса соединений, имеющих в антраценовой фракции (содержание антрахинона - 3-5%).

Жидкофазное окисление "сырого" антрацена смесью азотной кислоты (62%) и пероксида водорода (30%) проводили при температуре $+95^\circ C$ в уксусной кислоте (содержание антрахинона 68,5%).

Жидкофазное окисление "сырого" антрацена проводили в 90% уксусной кислоте озоном. Мольное соотношение окислитель:субстрат - 5:1 (содержание антрахинона - 92,0%).

Характеристика продуктов окисления приведена в табл. 1.

Содержание компонентов в оксидатах определяли хроматографически на хроматографе Хром 5 с пламенно-ионизационным детектором с точностью до 8%, и

Таблица 1

Состав сырья и продуктов его окисления

Компонент	Содержание компонента, %				
	Антраце- новая фракция	"Сырой" антрацен	Оксидат антраце- новой фракции	68,5% катализа- тор	92% катализа- тор
Антрацен	5,25	36,80	0,43	0,21	0,30
Фенантрэн	14,83	14,10	8,50	5,18	2,63
Карбазол	2,55	22,90	3,90	1,34	0,41
Антрахи- нон	-	-	3,09-5,00	68,50	92,00

спектрофотометрически на приборе "Specord UV VIS" с точностью до 5%.

Полученные продукты использовались в качестве катализаторов делигнификации древесины.

Натронные и сульфатные варки в присутствии оксидата антраценовой фракции (содержание антрахинона до 5%). Варки сосновой древесины проводили в герметично закрывающихся емкостях, помещенных в групповой автоклав с воздушным обогревом, при следующих условиях: гидромодуль 1:7, подъем температуры от 20 до 145°C - 1,46 ч, стоянка при 175°C - 1,04 ч; расход активной щелочи 10, 12, 14, 16, 18% от абсолютно сухой древесины (а.с.д.). После варок емкости охлаждали, техническую целлюлозу промывали, анализировали. Основные результаты исследований представлены в табл.2.

Введение оксидата антраценовой фракции в количестве 0,5 - 1,0% к а.с.д. обеспечивает увеличение выхода технической целлюлозы на 7,5 - 8,8% к а.с.д., снижение содержания остаточного лигнина на 1,6 - 1,7%, сохранение целлюлозы на 2,4 - 2,5% к выходу по сравнению с контрольной варкой без катализатора.

По сравнению с антрахиноновой варкой оксидат, при расходе 1.0 к а.с.д., обеспечивает увеличение выхода технической целлюлозы на 6,1%, снижение содержания лигнина на 0,5%, повышение содержания целлюлозы на 1,7% к выходу. При расходе активной щелочи 10% от а.с.д. происходит сохранение содержания

Таблица 2

Зависимость показателей натронных и сульфатных варок от расхода катализаторов и активной щелочи

Компоненты и показатели	Расход оксидата антраценовой фракции, % от а.с.д.											Расход антрахинона, % от а.с.д.				
	0,1	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	10,0	1,0					
	Содержание антрахинона в оксидате %															
	-	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,50	0,05	0,01	0,05	0,10	0,50
Расход активной щелочи, % к а.с.д. в том числе:	14	14	14	10	12	16	18	14	14	14	14	-	14	14	14	14
едкий натр (в ед. Na ₂ O)	14	14	14	10	12	16	18	14	14	14	14	10,3	14	14	14	14
сульфид натрия (в ед. Na ₂ O)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,7	-	-	-	-
Выход технической целлюлозы, % к а.с.д.	42,0	49,5	50,8	60,0	55,4	46,6	43,2	50,6	50,6	50,2	52,1	43,3	44,7	46,0	48,9	48,9
Содержание лигнина % к выходу	4,6	3,0	2,9	9,6	5,7	2,0	1,6	2,9	2,9	2,9	3,6	4,5	3,6	3,3	2,9	2,9
Содержание целлюлозы, % к выходу	94,5	96,9	97,0	90,3	94,2	97,9	98,4	96,9	96,5	96,3	96,3	94,9	95,3	95,7	94,7	94,7

лигнина, а при расходе 18% от а.с.д. наблюдается снижение выхода технической целлюлозы. Оптимальным является расход от 14 до 16% к а.с.д. Сравнивая результаты сульфатной и натронной варок, можно сделать вывод о том, что использование оксидата антраценовой фракции позволяет заменить сульфатную варку натронной.

Анализ физико-механических характеристик целлюлозы показывает, что применение оксидата приводит к увеличению механической прочности табл.3.

Таблица 3

Механические показатели целлюлозы
Расход оксидата антраценовой фракции и антрахинона
0,1%. Расход активной щелочи 14%.

Показатели	Натронная варка		Сульфатная варка
	Оксидат антраценовой фракции	Антрахинон	Оксидат антраценовой фракции
Разрывная длина, м	8900	8200	8800
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	490	450	470
Абсолютное сопротивление раздиранию, мН	825	800	820

Результаты варок с применением оксидата антраценовой фракции несколько лучше результатов антрахиноновых варок. Такой эффект оксидата объясняется наличием в нем других циклических кетонов, которые действуют аналогично антрахинону, но не обладая всей совокупностью свойств, заметно уступают ему в активности. Однако наряду с соединениями хинонного типа в оксидате антраценовой фракции находятся ароматические и гетероциклические соединения и продукты их окисления, ввод которых в варочный процесс нежелателен по экологическим

причинам. Вопрос можно решить путем дополнительной очистки, что в свою очередь приведет к удорожанию катализатора.

Натронная варка в присутствии 68,5% антрахинонсодержащего катализатора проводилась при следующих условиях: расход активной щелочи 21%, гидромодуль 1:6, подъем температуры от 20 до 175°C - 1,46 ч, стоянка 175°C - 1,04 ч. В ходе исследований изучено влияние расхода катализатора на выход и состав получаемого продукта.

При расходе катализатора от 0,01 до 0,5% от а.с.д. (рис. 1) выход технической целлюлозы равномерно увеличивается на 1,0 - 8,7% от а.с.д. соответственно по сравнению с контрольной варкой без катализатора. Содержание остаточного лигнина также зависит от расхода катализатора. При расходе от 0,01 до 0,3% от а.с.д. наблюдается снижение содержания лигнина, а при увеличении расхода с 0,3 до 0,5% от а.с.д. наблюдается снижение степени делигнификации древесины.

Увеличение выхода технической целлюлозы связано с сохранением остаточного лигнина, т.е. со снижением некоторой эффективности 68,5% катализатора по сравнению с антрахиноном. Снижение каталитических свойств добавки происходит из-за находящихся в ней примесей нехинонного типа. Таким образом используя 68,5% катализатор можно получить целлюлозу с большим выходом и с несколько повышенным содержанием остаточного лигнина, что является приемлемым для получения определенных видов бумаги и картона.

Натронная варка в присутствии 92,0% катализатора. Расход активной щелочи 21% от а.с.д. Полученные результаты представлены на рис.1. Из полученных данных следует, что максимальное увеличение выхода на 2,5 - 3,5% к а.с.д. наблюдается при расходе катализатора 0,05 - 0,2% к а.с.д. В этом интервале данный катализатор эффективно удаляет лигнин - содержание остаточного лигнина в технической целлюлозе на 1,6 - 2,7% меньше, чем при натронной варке без катализатора. При увеличении расхода катализатора до 0,5% подобного эффекта не наблюдается. При исследовании влияния данного катализатора на содержание целлюлозы в древесном остатке отмечен высокий стабилизирующий эффект и избирательность, находящийся на одном уровне с антрахиноном.

Сульфатную варку древесины сосны и ели в присутствии 92% антрахинонсодержащего катализатора проводили при следующих условиях: подъем температуры от 70 до 130°C - 45 мин.; пропитка при 130°C - 45 мин; подъем температуры от 130 до

175°C-70 мин; варка при 175°C-50 мин; гидромодуль 1-4. Сульфидность производственного белого щелока 30%. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты опытных варок из древесины сосны и ели с добавкой 92,0% антрахинонсодержащего катализатора

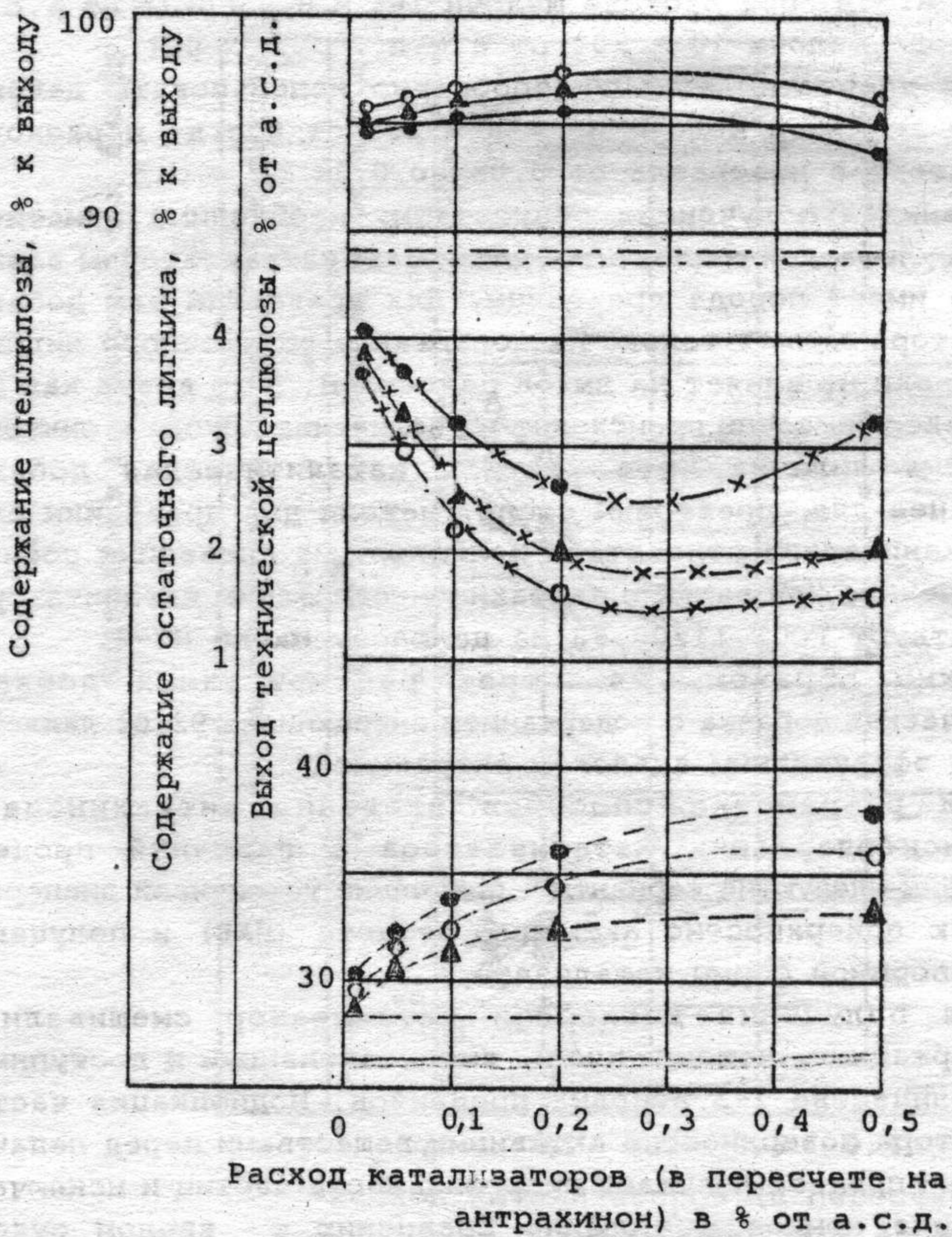
Расход в % от а.с.д.		Выход технической целлюлозы в % от а.с.д.		Содержание остаточного лигнина в % от а.с.д.	
щелочи	92% катализатора	сосна	ель	сосна	ель
16	0	48,4	49,6	7,3	6,7
	0,05	48,5	49,3	6,7	6,1
	0,10	48,5	48,8	5,5	6,0
18	0	46,8	47,8	6,0	5,9
	0,05	46,9	47,4	5,6	5,3
	0,10	47,2	47,1	4,8	4,8
20	0	45,0	45,9	5,1	5,1
	0,05	45,3	46,0	4,3	4,4
	0,10	45,7	46,4	4,3	4,2

Из представленной табл. 4 видно, что с увеличением расхода щелочи выход технической целлюлозы и содержание остаточного лигнина снижается, как для древесины сосны, так и для древесины ели.

Для древесины сосны наблюдается увеличение выхода технической целлюлозы и снижение содержания остаточного лигнина от расхода антрахинонсодержащего катализатора при содержании активной щелочи 18-20% от а.с.д.

Для древесины ели увеличение выхода технической целлюлозы и снижение содержания остаточного лигнина наблюдается при

Зависимость результатов варок от вида и расхода катализаторов



- - - - - контрольная варка без катализатора;
- - - - - выход технической целлюлозы;
- x - x - содержание остаточного лигнина;
- _____ содержание целлюлозы
- (O - с антрахиноном, ● - с 68,5% катализатором, ▲ - с 92,0% катализатором.)

Рис. 1

расходе активной щелочи 20%.

Для сульфатной варки древесины сосны рекомендуется применение антрахинонсодержащего катализатора в количестве 0,05% от а.с.д. при расходе щелочи 16% и 0,05-0,1% от а.с.д. при расходе щелочи 18 - 20% от а.с.д.

Для древесины ели целесообразно использовать щелок с расходом активной щелочи не менее 20% от а.с.д. и расходом катализатора в интервале от 0,05 до 0,1% от а.с.д.

Оценивая полученные результаты, необходимо отметить, что для сульфатной варки с предложенным катализатором важное значение имеет порода древесины. Для древесины ели добавка катализатора влияет только на содержание остаточного лигнина и практически не влияет на выход целлюлозы. В то время как при варке древесины сосны происходит и увеличение выхода и снижение содержания лигнина, т.е. данная каталитическая добавка эффективнее для древесины сосны, нежели для древесины ели.

Механические показатели целлюлозы из древесины сосны и ели полученные при варке с антрахинонсодержащим катализатором соответствуют ГОСТ 11208-82 на целлюлозу марки НС-2.

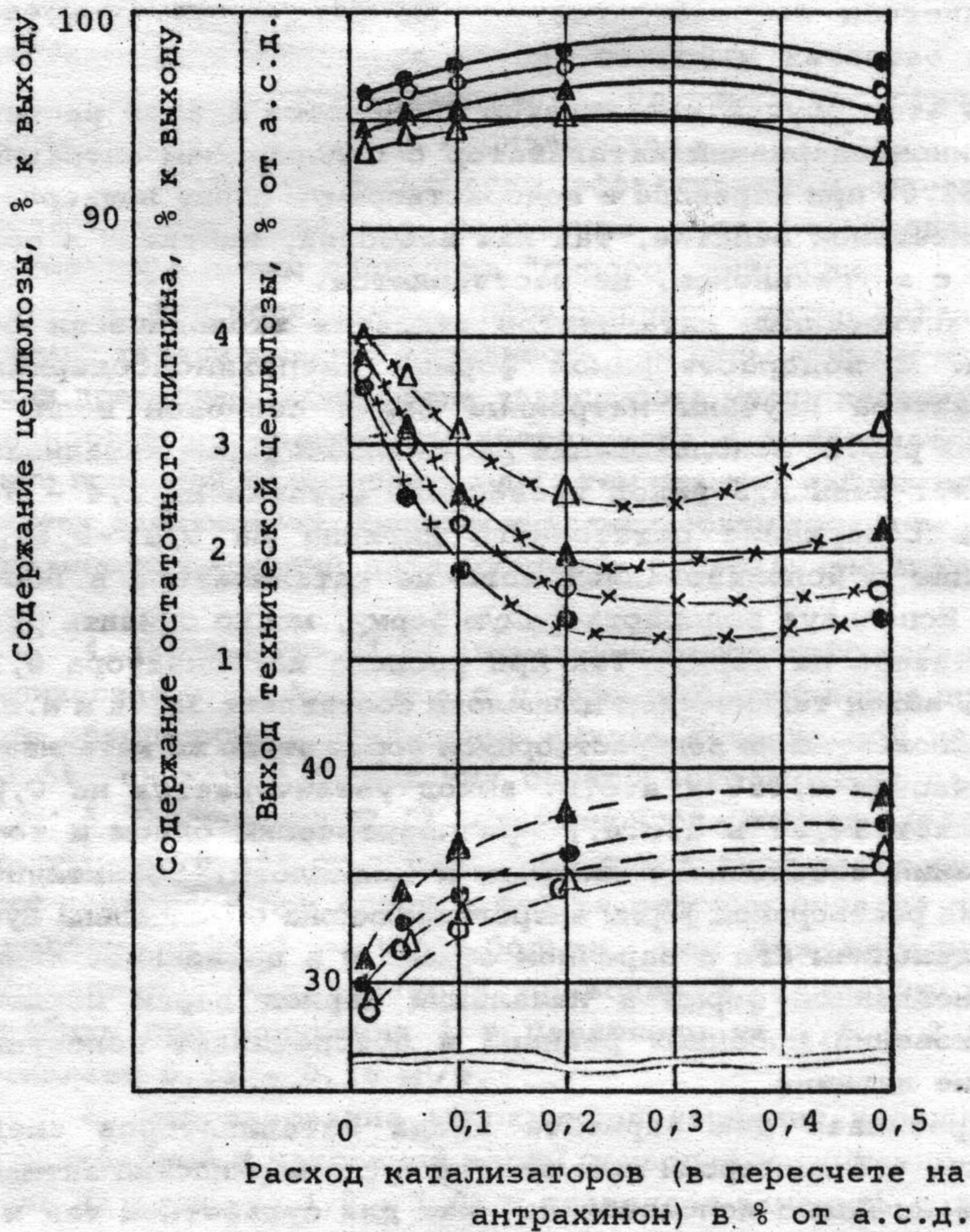
Таким образом, из трех рассмотренных добавок каталитическая добавка с содержанием антрахинона 92,0% является наиболее эффективным аналогом антрахинона.

При разработке способов введения антрахинона и антрахинонсодержащих катализаторов в варочный процесс рассмотрены следующие варианты - получение устойчивой дисперсии с помощью поверхностно активных веществ (ПАВ) и получение водорастворимой формы катализатора.

Для получения дисперсии катализатор смешивали с фторсодержащими, нетоксичными, высокоактивными и доступными ПАВ в количестве 1-5 весовых процентов. Модификация частиц катализатора поверхностно активными веществами перед подачей в варочный процесс повышает гидрофильность частиц и исключает образование комков и пыли по сравнению с вводом сухого катализатора. Данные реологических исследований подтвердили возможность образования и сохранения устойчивых суспензий при слабом перемешивании. Использование ПАВ позволяет максимально снизить кажущуюся вязкость дисперсии, тем самым снизить энергетические затраты при транспортировке суспензий по трубопроводам.

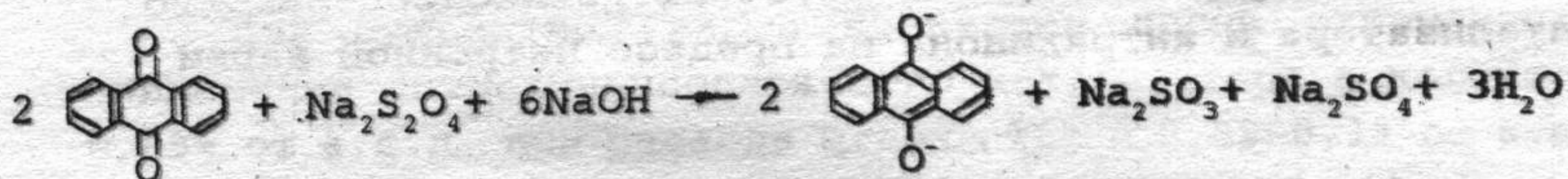
Задача введения катализатора может быть решена, если катализатор перевести в водорастворимую форму под действием дитионита натрия:

Влияние формы введения 68,5% антрахинонсодержащего катализатора и антрахинона на процесс натронной варки



----- выход технической целлюлозы;
 -x-x-x- содержание остаточного лигнина;
 _____ содержание целлюлозы
 (O - с сухим антрахиноном, ● - с водорастворимым антрахиноном, Δ - с сухим 68,5% катализатором, ▲ - с водорастворимым 68,5% катализатором.)

Рис. 2.



В этом случае катализатор дозируется в виде раствора. Антрахинонсодержащий катализатор с содержанием антрахинона менее 92,0% при переводе в водорастворимую форму подвергается дополнительной очистке, так как вещества, выпавшие в осадок вместе с антрахиноном, не растворяются.

Растворенный катализатор является экологически более чистым. С водорастворимой формой антрахинонсодержащего катализатора изучены натронные варки сосновой щепы. Как видно из рис. 2 использование растворимой формы катализатора позволяет повысить выход древесного остатка на 1,4 - 3,5%, снизить содержание остаточного лигнина на 0,2 - 0,6%, по сравнению с использованием того же катализатора в обычной форме. Используя водорастворимую форму, можно снизить расход катализатора на варку. Так при расходе катализатора 0,1% к а.с.д., выход технической целлюлозы составляет 33,7% к а.с.д., а при использовании водорастворимой формы этого же катализатора в количестве 0,05% к а.с.д. выход увеличивается на 0,8% и составляет 34,5% к а.с.д., при практически одном и том же содержании остаточного лигнина и целлюлозы. Эффективность действия растворимой формы антрогидрохинона обусловлена лучшим распределением его в варочном объеме и в древесине. Наличие восстановленной формы в начальный период варки исключает возникновение побочных реакций и обеспечивает селективное удаление лигнина.

Сравнивая два варианта ввода катализаторов следует отметить, что дисперсии катализаторов с поверхностно активными веществами можно использовать, как для сульфатной так и для натронной варок. Водорастворимую форму ввода катализатора можно рекомендовать для сульфатных варок, т.к. образующиеся в процессе восстановления антрахинона сернистые соединения не желательны для натронных варок.

В методической части приведены методики проведения опытов и анализов полученных продуктов.

По результатам работы сделаны основные выводы.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны научно обоснованные методы получения и применения антрахинонсодержащих катализаторов делигнификации древесины. Применение данных катализаторов позволяет без существенных капитальных затрат повысить качество и выход получаемой технической целлюлозы, улучшить экологические и экономические показатели производства.

2. Наиболее технически эффективным и экономически целесообразным является получение антрахинонсодержащего катализатора путем озонлиза "сырого" антрацена.

3. Все исследуемые антрахинонсодержащие катализаторы проявили каталитическую активность при сульфатных и натронных варках древесины. Обнаружена зависимость между каталитической активностью и содержанием антрахинона в катализаторе, чем больше примесей нехинонного типа, тем меньшей избирательностью обладает катализатор. Высоким каталитическим эффектом обладает антрахинонсодержащий катализатор с содержанием антрахинона 92,0%.

4. Применение 92,0% антрахинонсодержащего катализатора в количестве 0,1 - 0,2% от а.с.д. при натронной варке древесины сосны обеспечивает увеличение выхода технической целлюлозы на 3,5%, снижение содержания остаточного лигнина на 2,7%.

5. Применение 92,0% антрахинонсодержащего катализатора в количестве 0,15% от а.с.д. при сульфатной варке древесины сосны позволяет при одной и той же степени провара получить целлюлозу на 1,0 - 1,5% больше, чем без катализатора. Использование катализатора приводит к снижению расхода древесины при получении 1 т целлюлозы на 2,5 - 2,8%, что составляет 0,12 - 0,16 м³/т.

6. Использование антрахинонсодержащих катализаторов для сульфатной и натронной варки приводит к снижению расхода щелочи на варку на 1,0 - 3,0% и позволяет заменить сульфатную варку натронной, что существенно снижает загрязнение окружающего пространства.

7. Решена техническая задача подачи катализаторов в технологический поток в виде устойчивых дисперсий или истинного раствора.

Основные положения диссертации содержатся в следующих работах:

1. Меньшиков С.Ю., Петров Л.А., Вураско А.В., Волков В.Л., Новоселова А.А. Жидкофазное окисление антрацена пероксидом водорода в присутствии оксидных ванадиевых бронз $Cu_xV_2O_5$ // Нефтехимия. - 1992. - Т. 32. - № 2. - С. 162-164.
2. Меньшиков С.Ю., Петров Л.А., Вураско А.В., Волков В.Л. Жидкофазное окисление антрацена пероксидом водорода в уксусной кислоте в присутствии оксидных ванадиевых соединений меди // Тезисы доклада четвертой всероссийской конференции по химии 1990 органических пероксидов. Нижний Новгород. с.98.
3. Петров Л.А., Меньшиков С.Ю., Вураско А.В., Волков В.Л., Новоселова А.А. Бифункциональный катализ с соединениями ванадия, окисления антрацена пероксидом водорода // Тезисы доклада 1991 г. Донецк.
4. Вураско А.В., Меньшиков С.Ю., Петров Л.А., Соболев В.С. Получение антрахинонсодержащего катализатора делигнификации древесины. // Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений. Красноярск. - 1991. - с.169.
5. А.с. 1657225 (СССР) Способ получения катализатора для делигнификации древесины/Вураско А.В., Соболев В.С., Агеев А.Я., Меньшиков С.Ю., Петров Л.А., Черкасов И.Х., Теслер А.Г., Волков В.Л. Заявл.31.07.89. Оpubл.23.06.91.
6. А.с. 1693149 (СССР) Способ получения целлюлозы./ Вураско А.В., Соболев В.С., Агеев А.Я., Меньшиков С.Ю., Петров Л.А., Черкасов И.Х., Теслер А.Г., Волков В.Л. Заявл.31.07.89. Оpubл.23.11.91.
7. Вураско А.В., Меньшиков С.Ю., Агеев А.Я., Петров Л.А., Скобелева В.Д., Беляева Г.Ф., Кокшаров В.Г., Андрейков Е.И. Каталитическая делигнификация древесины // Изв. ВУЗов. Лесной журнал. - 1994.- № 3.- С.94-99.
8. Вураско А.В., Мозырева Е.А., Агеев А.Я. Использование ПАВ для ввода антрахинонсодержащих катализаторов в варочный процесс // Лесной журнал рег.№ 12251. - № 1,2. ПГНТП - 1996 .

