



И.А. Козлов, В.А. Пашинин

**Индикация в различных
природных средах
агрессивных и радиоактивных
химических веществ
и методы их утилизации
и конверсии**

Монография

Москва
ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ)
2022

УДК 614.8
ББК 68.9
И60

Рецензенты:

В.В. Герасимов — доктор технических наук, профессор;

Н.П. Валуев — доктор технических наук, профессор.

Козлов И.А., Пашинин В.А.

И60 Индикация в различных природных средах агрессивных и радиоактивных химических веществ и методы их утилизации и конверсии: Монография. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2022. 296 с.

ISBN 978-5-93970-245-4

В монографии изложены способы экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов и воды агрессивными аварийно химически опасными веществами и соединениями урана. Кроме того, приводятся системный анализ и синтез перспективных инженерных решений в области предупреждения техносферных аварий, связанных с оборотом опасных химических веществ. В книге развивается новое научное направление, связанное с разработкой базовых и критичных технологий при утилизации и конверсии опасных химических веществ.

Издание предназначено для специалистов аварийно-спасательных формирований Министерства обороны Российской Федерации, МЧС России, занимающихся вопросами радиационной, химической и биологической защиты населения, инженеров-химиков, ученых исследователей.

Монография будет полезна для курсантов и слушателей образовательных организаций высшего образования Министерства обороны России, МЧС России, обучающихся по программе дисциплины «Безопасность жизнедеятельности», студентов, слушателей, преподавателей вузов, читающих курсы химии и материаловедения, безопасности жизнедеятельности и занимающихся разработкой методов анализа загрязнения окружающей среды и методов утилизации опасных химических соединений.

**УДК 614.8
ББК 68.9**

© Авторы, 2022

© МЧС России, 2022

© ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2022

ISBN 978-5-93970-245-4

Содержание

Введение	8
ГЛАВА 1.	
Характеристика агрессивных аварийно химически опасных веществ и соединений урана	11
ГЛАВА 2.	
Аэрозольные устройства и технологии экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами	
2.1. Характеристика аэрозольного устройства, используемого для обнаружения агрессивных аварийно химически опасных веществ	41
2.2. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами щелочного характера	44
2.3. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами кислого характера	46
2.4. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов производными гидразина и аммиаком.....	48
2.5. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами окислительного характера	50
2.6. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов соединениями урана	53
2.7. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов неизвестными ААХОВ	55
2.8. Способ экспресс-обнаружения загрязненности воды различными ААХОВ и соединениями урана	56

ГЛАВА 3.

Портативная химическая экспресс-лаборатория модульного типа (ПХЛ МТ)

- 3.1. Устройство, состав и возможности портативной химической экспресс-лаборатории модульного типа (ПХЛ МТ) 62
- 3.2. Комплект аэрозольных устройств для обнаружения агрессивных аварийно химически опасных веществ (модуль 1) 69
- 3.3. Комплект аэрозольных устройств для обнаружения соединений урана (модуль 2) 71
- 3.4. Комплект аэрозольных устройств с имитационными рецептурами для обучения операторов работе с ПХЛ МТ и проверке ее работоспособности (модуль 3) 72

ГЛАВА 4.

Анализ и способы решения проблемы утилизации и конверсии гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина

- 4.1. Способы утилизации токсичных отходов производства гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина 77
- 4.2. Анализ методов обезвреживания (детоксикации) отходов существующих и вновь создаваемых гидразиновых производств 82
- 4.3. Обзор отечественного и зарубежного рынков обращения с химически опасными веществами (отходами) 95

ГЛАВА 5.

Роль каталитических технологий в решении проблем экологической безопасности при утилизации и конверсии ВВТ и получении продуктов двойного назначения..... 103

- 5.1. Современные представления о роли катализа в промышленных технологиях переработки стратегически важных возобновляемых альтернативных источников сырья и энергии 104
- 5.2. Промышленный катализ в решении экологических проблем: химическая и кинетическая модели процесса 129

ГЛАВА 6.

Критические отрасли отечественной промышленности

как возможные области конверсионного использования гидразина

и несимметричного 1,1-диметилгидразина 203

6.1. Способ получения промышленного катализатора из продуктов утилизации гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина 203

6.2. Катализ в промышленных технологиях переработки растительной биомассы и получении продуктов двойного назначения 208

6.2.1. Математические и химические модели промышленных процессов ... 210

6.3. Способ получения целлюлозы..... 237

6.4. Способ получения нитратов целлюлозы и порохов 244

6.5. Способ утилизации отходов нитроцеллюлозного производства 252

6.6. Способ утилизации полифенолов и получения нитролигнинов 257

6.7. Способ получения альтернативных топлив из возобновляемых источников сырья и энергии 262

Заключение 266

Список использованных источников 267

Список сокращений

АА	ароматические альдегиды
ААХОВ	агрессивное аварийно-химически опасное вещество
АГХ	антрагидрохинон
АК	ароматическое кольцо
АНП	антисептик нефтяной пропиточный
АСДНР	аварийно-спасательные и другие неотложные работы
АХ	антрахинон
АХОВ	аварийно химически опасное вещество
АЭС	атомная электростанция
ВВТ	вооружение и военная техника
ВНИИ ГОЧС	ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ): Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций МЧС России (федеральный центр науки и высоких технологий)
ВПК	военно-промышленный комплекс
ВС	вооруженные силы
ВСМК	Всероссийская служба медицины катастроф
Г	гептил
ГГ	гидразингидрат
ГЖ	горючая жидкость
ГПС	Государственная противопожарная служба
ГСМ	горюче-смазочные материалы
ДА	динатриевая соль 1, 4–дигидро–9, 10–дигидроксиантрацена
ДМДС	диметилдисульфид
ДМКА	диметилкетазин
ДМС	диметилсульфид
ДМСО	диметилсульфоксид
ДТС ГК	две-трети-основная соль гипохлорита кальция
ДЦ	древесная целлюлоза
ЗВХЗ	зона возможного химического загрязнения
КЖРТ	компоненты жидкого ракетного топлива
КМ	каменноугольное масло
ЛВГ	легкий вакуумный газойль
ЛВЖ	легковоспламеняющаяся жидкость
ММ	метилмеркаптан
МО	министерство обороны
МЧС России	Министерство Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий

НАСФ	нештатные аварийно-спасательные формирования
НДМГ	несимметричный диметилгидразин
НЦ	нитроцеллюлоза
ОХВ	опасное химическое вещество
ПОО	потенциально опасный объект
ПРХН	пост радиационного и химического наблюдения
ПУСО	пункт специальной обработки
ПХЛ МТ	портативная химическая экспресс-лаборатория модульного типа
РВ	радиоактивное вещество
РЗМ	радиоактивное загрязнение местности
РОО	радиационно опасный объект
РСЧС	единая государственная система предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций
РХБЗ	радиационная, химическая и биологическая защита
СВФ	спасательные воинские формирования
СИЗ	средства индивидуальной защиты
СИЗК	средства индивидуальной защиты кожи
СИО	система информации об опасности
СНЛК	сеть наблюдения и лабораторного контроля
СОП	санитарно-обмывочный пункт
ТВГ	тяжелый вакуумный газойль
УФС	узкая фракция светлых нефтепродуктов
ХОО	химически опасный объект
ХЦ	хлопковая целлюлоза
Ц	целлюлоза
ЧС	чрезвычайная ситуация

Введение

Проблема загрязнения окружающей среды является одним из ключевых факторов, определяющих развитие современной цивилизации. Уровень антропогенного воздействия на природную среду и человека в биосфере приближается к критическому — к ситуации экологической катастрофы. В этих условиях основные усилия ученых и практиков должны быть направлены на создание и совершенствование методов рационального природопользования, обеспечивающих исключение или сведение к минимуму воздействия экологически неблагоприятных факторов на окружающую природную среду.

В связи со значительным сокращением стратегических наступательных вооружений и реформированием ВС уже с начала 90-х годов одной из сложнейших проблем является поиск современных подходов в области индикации, утилизации и конверсии токсичных компонентов химических соединений (в первую очередь — гидразинсодержащих: 1,1-диметилгидразин, монометилгидразин, гидразин, их смеси) и агрессивных аварийно химически опасных веществ. Проводятся масштабные исследования по поиску способов утилизации и конверсии химически опасных веществ не путем их простого уничтожения, а с получением на их основе полезной продукции производственно-технического назначения с учетом современных требований экологии и экономической целесообразности.

Проблемами экологической безопасности обезвреживания отходов и особо опасных экотоксикантов активно занимаются в настоящее время как в Российской Федерации, так и в зарубежных странах. Можно назвать таких известных отечественных ученых, как: д. т. н. А. М. Чирков, д. т. н. В. Ю. Мелешко, д. х. н. А. Д. Зорин, д. х. н. С. С. Юфит, д. т. н. В. В. Середа, д. т. н. профессор Н. П. Кузнецов, д. т. н. М. А. Корепанов, д. х. н. В. Г. Петров, д. т. н. О. А. Алмазов, д. т. н. Е. П. Серегин, д. х. н. профессор В. М. Островская и многие др. Большое внимание решению экологических проблем, связанных с обезвреживанием и утилизацией отходов, уделяет академик РАН Л. М. Липанов.

Первая часть монографии посвящена современным методам и способам индикации — экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами

с помощью комплекта аэрозольных устройств, объединенных в состав портативной химической экспресс-лаборатории модульного типа ПХЛ МТ.

Агрессивные аварийно химически опасные вещества (ААХОВ) широко используются в химических производствах и быту, перевозятся в больших количествах железнодорожным транспортом.

При авариях на химически опасных объектах, объектах железнодорожного транспорта, связанных с хранением и перевозками ААХОВ, могут возникнуть чрезвычайные ситуации, связанные с проливом (просыпью) этих веществ. Это может привести к возникновению пожаров, взрывов и получению химических ожогов обслуживающим персоналом.

В методическом пособии проведен анализ существующих методов и способов обнаружения загрязненности поверхностей объектов ААХОВ, показаны преимущества применения для этих целей аэрозольных устройств.

Необходимость данного издания обусловлена отсутствием в настоящее время современных простейших методов и способов экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов капельно-жидкими ААХОВ. Внедрение таких методов и способов с помощью ПХЛ МТ с комплектом аэрозольных устройств обеспечит возможность экспрессного обнаружения загрязненности поверхностей различных объектов нештатными аварийно-спасательными формированиями химически опасных объектов и подразделениями радиационной, химической и биологической защиты аварийно-спасательных формирований МЧС России с целью своевременного принятия мер защиты и по их обеззараживанию.

В монографии описаны новые индикаторные составы для использования в аэрозольных устройствах с целью обнаружения утечек, проливов и просыпей агрессивных аварийно химически веществ окислительного, кислого и щелочного характера, производных гидразина, в том числе компонента ракетного топлива — несимметричного диметилгидразина (НДМГ); аммиака и аммиачной воды. Приведено описание состава и устройства портативной химической экспресс-лаборатории ПХЛ МТ, которая может быть использована для решения этих задач.

Во второй части монографии рассмотрены общие аспекты концепции утилизации и конверсии агрессивных аварийно химически опасных веществ и возможные пути их использования по новому назначению в критических областях народного хозяйства, например по утилизации

химических вооружений и боеприпасов. Эффективность процессов утилизации и конверсии определяется в основном экологическими аспектами. В качестве примеров таких публикаций можно указать работы Абалкина И. Л., Алениной М. А., Аликина В. Н., Алексева В. А. [1–4].

Решению этих вопросов и посвящена настоящая монография, состоящая из двух основных частей, каждая из которых имеет свое самостоятельное значение.

ГЛАВА 1.

Характеристика агрессивных аварийно химически опасных веществ и соединений урана

По физико-химическим свойствам аварийно химически опасные вещества могут быть разделены на четыре основные группы.

В качестве агрессивных химических веществ рассматриваются вещества кислого и щелочного характера, а также окислители и восстановители.

К веществам кислого характера относятся сильные (серная, азотная, соляная и другие) и слабые (уксусная, муравьиная и другие) кислоты.

К веществам щелочного характера относятся сильные (гидроокись калия, гидроокись натрия и другие) и слабые (гидроокись аммония и другие) основания.

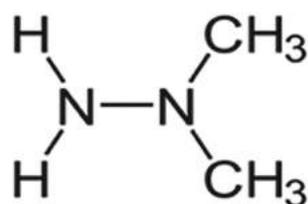
К восстановителям относятся гидразин и его производные, в частности: несимметричный диметилгидразин (гептил, НДМГ); органические амины; аммиак и другие.

К окислителям относятся азотная кислота, концентрированная серная кислота и другие.

Характеристика некоторых агрессивных аварийно химически опасных веществ приведена ниже.

Гидразин и его производные, такие как: метилгидразин, 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) и др., проявляют восстановительные свойства и широко используются в хозяйственной деятельности при производстве пластиков, красителей, гербицидов и лекарств [5–7]. Одной из важнейших областей применения гидразинов является ракетно-космическая деятельность, в которой данные соединения используются как компоненты высокоэффективного ракетного топлива [7]. Следует отметить, что в Российской Федерации (ракеты-носители «Протон», «Циклон», «Рокот», «Космос»), как и в Европейском Союзе («Ариан»), Китае («Великий поход») и Индии (ракета-носитель для запусков геосинхронных спутников, «GSLV Mk.3»), в качестве реактивного топлива используется несимметричный диметилгидразин [7].

НДМГ, 1,1 диметилгидразин — бесцветная или слегка желтоватая прозрачная жидкость с резким неприятным запахом, характерным для аминов (запах испорченной рыбы, схож с запахом аммиака, очень похож на запах шпрот). Температура кипения — 63 °С, температура кристаллизации — -57 °С, плотность — 790 кг/м³. Хорошо смешивается с водой, этанолом, большинством нефтепродуктов и многими органическими растворителями. Гигроскопичен, поглощает влагу из воздуха, что приводит к снижению удельной тяги ракетных двигателей (100 м/с на каждые 0,5% воды в составе смеси).



Несимметричный диметилгидразин, НДМГ

Самовоспламеняется при контакте с окислителями на основе азотной кислоты и тетраоксида диазота, что упрощает конструкцию и обеспечивает легкий запуск и возможность многократного включения ракетных двигателей.

Обладает сильным токсическим действием, вызывает: раздражение слизистых оболочек глаз, дыхательных путей и легких; сильное возбуждение центральной нервной системы; расстройство желудочно-кишечного тракта (тошнота, рвота); в больших концентрациях могут наступить потеря сознания и смерть.

Являясь чрезвычайно токсичным веществом первого класса опасности и обладая способностью накапливаться в природных экосистемах, а также давать при разложении другие высокотоксичные и канцерогенные продукты (гидразин, метилгидразин, нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен и др.), 1,1 диметилгидразин рассматривается как один из основных факторов, обуславливающих экологическую опасность ракетно-космической деятельности.

Кроме районов падения, проблема воздействия на окружающую среду ракетного топлива характерна также для стартовых комплексов космодромов и прилегающих территорий вследствие возможности утечек и проливов топлива в процессе заправки ракет-носителей. Исключительно важным аспектом данной проблемы является возможность возникновения экологических катастроф и чрезвычайных ситуаций

вследствие техногенных аварий в процессе предстартовой подготовки и запуска ракет-носителей, когда возможен выброс в окружающую среду большого объема сверттоксичного топлива. В связи с этим в настоящее время особую актуальность приобрели вопросы оценки воздействия на окружающую среду ракетно-космической деятельности и, как следствие, мониторинга содержания в природных объектах несимметричного диметилгидразина и продуктов его разложения. Это нашло отражение в Федеральной целевой программе «Развитие российских космодромов на 2006–2015 годы», предусматривающей: проведение экологического мониторинга в районах падения; нормирование допустимого воздействия объектов космодромов на окружающую среду; обследование мест падения отработанных частей ракет-носителей; инвентаризацию источников загрязнения; взятие и анализ проб загрязняющих веществ [7].

Агрессивные АХОВ окислительного характера

Крупнотоннажные и применяемые в различных отраслях народного хозяйства вещества окислительного характера по своим основным или смежным свойствам относятся к 5 классу опасных грузов — «Окисляющие вещества и органические пероксиды» (по ГОСТ 19433): серная кислота, азотная кислота, азотнокислые окислители, пероксид водорода, хлор, бром, кислородсодержащие соединения хлора и хрома (VI).

Основные проблемы, возникающие в процессе оборота таких окисляющих веществ, как: хлор, бром, серная и азотная кислоты, пероксид водорода, вызваны их высокой коррозионной активностью, способностью к воспламенению и детонации горючих материалов и взрывчатых веществ, токсичностью по отношению к человеку и объектам окружающей среды.

По своим смежным свойствам отдельные вещества могут быть отнесены и к 2, 7 и 8 классам опасности. Это означает, что при их производстве, хранении, транспортировке и применении необходимо соблюдение особых мер безопасности и использование в технологических процессах аппаратов, изготовленных из устойчивых к агрессивному воздействию материалов.

Важно отметить, что многие окислители, особенно такие, как пероксид водорода, серная и азотная кислоты, способны при определенных условиях поддерживать горение органических и неорганических веществ.

Хлор

Хлор широко используется в народном хозяйстве, в частности — при очистке воды. Хлор является сильнодействующим ядовитым веществом, оказывающим общетоксическое и раздражающее воздействие, а также вызывающим химические ожоги. Он может поступать в организм через органы дыхания и кожный покров. Чувствительность к хлору различна у разных людей и зависит прежде всего от концентрации хлора в воздухе и продолжительности пребывания в зараженной зоне. Хлор относится к удушающим ядам. Он вызывает резкое раздражение слизистых оболочек глаз, дыхательных путей и легких. Проникая в глубокие дыхательные пути, хлор поражает легочную ткань, вызывая отек легких. Отравление высокими концентрациями хлора приводит к смерти, наступающей через несколько минут после вдыхания газа. При поражении средними и низкими концентрациями хлора у человека может развиваться токсический отек легких; наблюдаются: слезотечение, жжение глаз, насморк, чувство сильного сдавливания в груди, одышка, непрерывный или приступообразный сухой кашель, синюшность. Отмечаются либо сильное возбуждение, либо подавленность.

Смертельная концентрация при нескольких глубоких вдохах достигается при концентрации хлора в 3 г/м^3 [8–10].

Хранение и перевозка хлора к местам потребления осуществляются только в сжиженном состоянии. В качестве сосудов для этого применяют: хлорные танки; железнодорожные хлорные цистерны; автоцистерны для хлора; хлорные контейнеры (бочки) и баллоны. Сосуды для перевозки хлора эксплуатируются под давлением более 70 кПа.

Хранение в одном месте больших масс хлора представляет высокую потенциальную опасность для работающих с ним, а также для жителей близлежащих территорий. Еще большую опасность представляет перевозка сжиженного хлора различными видами транспорта. Опасность хранения больших масс жидкого хлора связана с возможностью утечки хлора в газообразном и жидком состояниях при возникновении аварийных ситуаций. При сжижении хлора и на местах его потребления всегда стремятся к уменьшению объемов хранения.

Правилами безопасности установлены максимальные количества жидкого хлора на предприятиях: по производству хлора — не более трехсуточной выработки (не более 2000 т); для потребляющих предприятий — не более 15-суточной потребности [10].

Для перевозки больших масс жидкого хлора применяются железнодорожные цистерны моделей 15-1409 и 15-1556, грузоподъемностью 47,6 и 57, 5 т каждая.

Объем перевозок хлора железнодорожным транспортом в несколько раз превышает объем перевозок в контейнерах и баллонах (более 600 тыс. т/год к 100 тыс. т/год для последних).

Существуют два способа хранения сжиженного хлора: под высоким давлением и под небольшим избыточным давлением при низкой температуре.

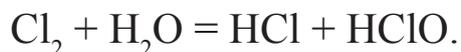
Хранение под высоким давлением осуществляют при температуре окружающей среды под давлением выше 70 кПа в механически прочных сосудах и емкостях. Как правило, при таком способе хранения применяемая тара не используется в качестве испарителя хлора и не имеет отвода для паров.

Изотермическое хранение при пониженной температуре осуществляют в хлорных сосудах при температуре, приближенной к точке конденсации хлора при атмосферном давлении. Хлор заливается в емкость предварительно охлажденным. При естественном нагреве изотермического сосуда часть продукта постоянно испаряется. Образующиеся пары должны непрерывно отводиться для повторной конденсации или производственных нужд. Такой способ хранения хлора представляет собой сложный технологический процесс. Однако утечка из таких хранилищ, оборудованных согласно требованиям безопасности, менее опасна, чем в случае аварийной ситуации с хлором под давлением.

При разливе хлора из сосуда под высоким давлением, протечке либо прорыве трубопровода под давлением происходят мгновенное его вскипание и мощный выброс в атмосферу, называемый «хлорной волной», представляющей крайне высокую опасность для персонала и населения близлежащих районов. Во втором же случае будут наблюдаться постепенный нагрев и испарение газа, если температура среды значительно выше температуры хранения. Кроме того, в большинстве случаев при аварии сосуда под давлением происходит выброс значительно большего количества продукта, чем при проливе охлажденного хлора. Поэтому большой объем хлора безопаснее хранить изотермическим способом при небольшом давлении. Особенно это актуально в густонаселенных районах, поблизости от школ, больниц, крупных магистралей [14].

При проектировании и эксплуатации объектов, задействованных в обороте хлора, крайне важно правильно выбирать конструкционные

и защитные материалы. Как очень реакционноспособное вещество, хлор может взаимодействовать практически со всеми металлами и большинством органических полимеров. В присутствии влаги химическая активность возрастает за счет частичного гидролиза:



Образующиеся в результате продукты — соляная и хлорноватистая кислоты — еще более агрессивны по отношению к металлическим поверхностям, а степень агрессивности, главным образом, определяется содержанием влаги в газообразном хлоре.

Коррозионное действие хлора на органические полимеры обусловлено, прежде всего, его способностью встраиваться в полимерную структуру с образованием хлорпроизводных. В зависимости от природы контактирующего с хлором материала на его поверхности может образовываться плотный слой продуктов хлорирования, затрудняющий дальнейший процесс хлорирования, либо наоборот — слой рыхлых продуктов, не препятствующих дальнейшему ходу реакции. Однако в обоих случаях пластические свойства материалов ухудшаются.

Из всех органических полимеров инертен по отношению к хлору только фторопласт-4 (политетрафторэтилен). Составы на основе полиэфирной смолы ПН-10, обладающие удовлетворительной стойкостью к сухому и влажному хлору, используют в качестве защитного покрытия. Другие эпоксидные смолы, как и каучуки, резины, эбониты, быстро подвергаются хлорированию и теряют свои свойства. Полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид относительно устойчивы как в сухом, так и во влажном хлоре, однако при длительном контакте происходит их деполимеризация, приводящая к повышению хрупкости. Стекланные, стеклоэмалевые, керамические, фарфоровые покрытия устойчивы к действию хлора [10].

Бром

Повышенная опасность брома обуславливается прежде всего его высокой летучестью, а главным фактором его вредного воздействия на человека и объекты окружающей среды считается сильная окисляющая способность, приводящая даже при небольших концентрациях

к раздражениям и ожогам дыхательных путей, слизистых оболочек, кожных покровов. Из-за легкой испаряемости в случае аварийной утечки допустимые нормы его содержания в атмосфере превышаются очень быстро.

При повышении концентрации брома в воздухе его действие резко усиливается и приводит к слезотечению, носовому кровотечению, удушью, отеку легких, желудочным болям, поносу и смерти. При попадании на кожу Br_2 вызывает ожоги с омертвением кожи (некрозы).

Поэтому проблемам безопасности производства, хранения, перевозки и применения несвязанного брома необходимо уделять большое внимание. В отдельных случаях стоимость специальной тары и транспортировки становится решающим фактором в общей стоимости продукта, так как бром очень агрессивен по отношению к большинству металлических изделий [11–13].

Обращение с бромом требует тщательной герметизации аппаратуры и емкостей, исключающей возможность попадания паров в производственные помещения или окружающую среду. Чаще всего нарушения герметичности происходят в результате коррозионных повреждений. Помещения для работы с бромом должны быть обеспечены надежной системой вентиляции. К местам потенциальных утечек, как правило, подводится местная вытяжная вентиляция.

Бром — негорючее вещество, однако, являясь сильным окислителем, контактируя с некоторыми органическими веществами или металлическими порошками, может вызывать их возгорание. В свою очередь, нагрев в окружающей среде ускоряет процесс испарения жидкого брома и выброс ядовитых паров. Кроме того, для избежания повышения давления в сосудах с бромом запрещается их нагревание до температур выше $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Небольшие партии, как правило, можно транспортировать в стеклянной таре. По ГОСТ 454-76 для этого используют чистые сухие оранжевые или бесцветные склянки со стенками толщиной не менее 3 мм, вместимостью 1 л с навинчивающейся крышкой из фторопласта. Склянки упаковывают по 4 или 6 штук в деревянные ящики. Пространство между склянками в ящике засыпают поглощающим материалом (вермикулит, трепельные глины), который должен обеспечивать полное поглощение Br_2 , если при перевозке склянка окажется разбитой [13].

Для перевозки больших партий применяется металлическая тара. При этом необходимо исключать возможность попадания влаги в металлические

емкости с бромом и обеспечивать максимальную осушку продукта перед погрузкой. В противном случае содержащаяся вода приводит к активной электрохимической коррозии внутренней поверхности металлической тары. В отдельных случаях применяется способ хранения брома подобно хлору — в стальных баллонах (24 л). Однако при этом наблюдается некоторое загрязнение продукта соединениями железа и образование пленки бромистых соединений на внутренней поверхности баллона. После его опорожнения, эти соединения, в силу своей гигроскопичности, активно поглощают атмосферную влагу, что в свою очередь приводит к ускорению коррозионного разрушения. Кроме того, масса стали в этом случае приближается к 50% от брутто-массы всего груза.

Широко применяют контейнеры для перевозки жидкого брома емкостью 320 л, изготовленные из стали СТ.3 с толщиной стенок 6 мм с внутренним свинцовым покрытием толщиной 1,5 мм. Контейнеры закрепляются на железнодорожной платформе в количестве до 38 штук. Подобным образом устроены и контейнеры на 400 л продукта с эмалевым покрытием вместо освинцовки [13].

Средства транспортирования и хранения хлора и брома представлены в табл. 1.

Таблица 1

Средства транспортирования и хранения хлора и брома

Продукт	Транспортирование		Хранение
	ЖДТ	Другими видами	
Сжиженный хлор под высоким давлением (более 70 кПа)	Цистерны 15-1409 (38 м ³), 15-1556 (46 м ³)	Хлорные танки, контейнеры (бочки), хлорные баллоны	Цистерны, танки, контей- неры, баллоны
Жидкий хлор под небольшим избыточным давлением и пониженной температуре	-	-	Изотермиче- ские сосуды
Бром	Склянки из темного стекла (1 л) в деревянных ящиках с засыпкой поглотителем, освинцованные или эмалированные контейнеры (320 и 400 л)		

Пероксид водорода

Пероксид водорода (H_2O_2) обладает высокой коррозионной активностью по отношению к большинству металлов. Его растворы могут вызывать ожоги кожи, слизистых оболочек, его пары — поражения дыхательных путей. Обладает способностью самопроизвольно разлагаться на кислород и воду, причем многие посторонние вещества и примеси каталитически ускоряют этот процесс:



Поэтому особое внимание следует уделять не только очистке производимого продукта, его стабилизации, но и чистоте используемой тары и ее устойчивости к действию перекиси, выделяющегося кислорода и возможному повышению давления вследствие его образования.

При хранении, наливке или перевозке продукта не допускается его контакт с железом, хромом, свинцом, серебром, марганцем и их солями, применение аппаратуры из нелегированных сталей, чугуна, меди, латуни, бронзы.

Особо чистый пероксид водорода транспортируют и хранят в виде 30% раствора, называемого пергидролем, в стеклянных и полиэтиленовых бутылках и канистрах объемом от 0,5 до 40 литров. Такие условия, а также отсутствие в растворе стабилизирующих разложение агентов, позволяют гарантировать сохранность продукта в течение 2–6 месяцев.

Самый значительный недостаток содержания в стеклянной таре — это ее хрупкость. Повреждение бутылки или трещина в ней сопровождается проливом агрессивного вещества, что в определенных условиях приводит к воспламенению соседствующих легковоспламеняющихся или химически активных материалов [13–15].

Полиэтиленовая тара более безопасна с позиций устойчивости к механическим повреждениям, однако, тем не менее резкое воздействие острых предметов может относительно легко привести к разрыву упаковки и утечке продукта. Кроме того, полиэтиленовые и стеклянные емкости должны закрываться пробками с устройствами для выпуска кислорода и предотвращения повышения давления в сосуде.

Технические растворы H_2O_2 , как правило, транспортируют и хранят в специальных алюминиевых бочках различного объема, контейнерах вместимостью 1,3 м³, сосудах типа ВЭЭ-1,6-1-М-01 объемом 1,6 м³

и цистернах объемом до 200 м³. Значительная часть технического пергидроля поставляется крупным потребителям в железнодорожных цистернах 15-1406, 15-1596 объемом до 35 м³.

Большие объемы используемой тары предполагают и большие сложности при очистке ее внутренних поверхностей или нанесении на них защитных покрытий. Также трудно реализуема тонкая очистка самих растворов от каталитических примесей. Потому перед наливом в транспортные емкости или отправкой на хранение в технические растворы пероксида водорода добавляют стабилизирующие составы, содержащие гидрофосфаты, пирофосфаты, метастаннаты натрия, нитрат аммония, органические кислоты, комплексообразующие агенты, связывающие каталитические примеси в неактивные соединения. С этой же целью стремятся использовать тару из высокоочищенного алюминия (содержание Al > 99,5%), содержащего минимум примесей железа и меди, которые, будучи растворенными с поверхности тары, ускоряют реакцию распада продукта. Растворение же самого алюминия не вызывает такого эффекта [13–15].

Несмотря на применение широкого спектра стабилизирующих добавок и высокочистых материалов, вся алюминиевая тара должна оснащаться воздушниками с фильтрами из стекловаты, обеспечивающими свободный выход кислорода и предохраняющими от попадания загрязнений из внешней среды.

Хранение больших количеств пероксида осуществляют в крупногабаритных горизонтальных алюминиевых цистернах объемом 50–200 м³ в условиях защиты от повышенных температур (до 30 °С) в закрытых складских помещениях или под тенью козырьками с обеспечением теплоизоляции. Должны обеспечиваться постоянный контроль температуры продукта в цистерне и система сигнализации о ее превышении [13–15].

Хранилище всегда должно быть оснащено системой подачи воды или располагать емкостью с достаточным ее количеством для сильного разбавления Н₂О₂ в случае аварийной ситуации с разливом [13].

Новую тару перед заполнением пергидролем подвергают тщательной промывке водопроводной, а затем дистиллированной водой и при необходимости процедуре пассивации внутренней поверхности. Емкости, используемые для хранения и транспортировки растворов перекиси водорода, нельзя использовать под другие продукты.

Возвратная тара перед наливом продукта должна быть осмотрена и проверена на отсутствие механических и значительных коррозионных

повреждений. При необходимости она промывается дистиллированной водой или паровым конденсатом, а при обнаружении коррозионных повреждений на поверхности алюминия должна быть подвергнута перепассивации. Средства транспортирования и хранения пероксида водорода представлены в табл. 2.

Таблица 2

Средства транспортирования и хранения пероксида водорода

Продукт	Транспортирование		Хранение
	ЖДТ	Другими видами	
Пероксид водорода (о.ч.)	Стеклянные (в обрешетках), полиэтиленовые бутылки и канистры (0,5–40 л)		
Технический пероксид водорода (стабилизированный)	Цистерны 15-1406, 15-1596, алюминиевые бочки, контейнеры	Алюминиевые бочки, контейнеры (1,3 м ³), сосуды ВЭЭ-1 6-1-М-01 (1,6 м ³)	Алюминиевые бочки, контейнеры (1,3 м ³), сосуды ВЭЭ-1,6-1-М-01 (1,6 м ³), цистерны (до 200 м ³)

Азотная кислота

Азотная кислота (HNO₃) является одним из самых крупнотоннажных продуктов химической промышленности. В высокой концентрации выделяет ядовитые газообразные оксиды азота коричневого цвета. Азотная кислота разрушает многие органические вещества: бумага и ткани разрушаются вследствие окисления образующих эти материалы веществ; на коже появляется устойчивое в течение нескольких дней пожелтение после кратковременного контакта с концентрированной азотной кислотой. Азотная кислота — одна из самых агрессивных, она действует на большинство металлов (за исключением золота, платины, родия, иридия, тантала и некоторых других) [16].

Дымящая азотная кислота при хранении под действием теплоты и на свету частично разлагается:



Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идет разложение. Поэтому хранят ее в прохладном и темном месте. Выделяющийся диоксид азота растворяется в кислоте и придает ей бурую окраску.

Разбавленную азотную кислоту хранят и перевозят в таре из хромистой стали, концентрированную — в алюминиевой таре, так как концентрированная кислота пассивирует алюминий, железо и хром из-за образования нерастворимых пленок оксидов:



Небольшие количества хранят в стеклянных бутылках. Азотная кислота сильно разъедает резину. Поэтому бутылки должны быть с притертыми стеклянными или полиэтиленовыми пробками.

Азотная кислота выпускается и применяется разных марок и сортов с разными концентрациями и добавками, в том числе — в качестве окислителя ракетного топлива.

Кислота азотная концентрированная (ГОСТ 701-89) выпускается двух марок — «А» и «Б».

Марка «А» (98,6 масс.%) применяется в: производстве изделий электронной и радиоэлектронной промышленности; процессах нитрования органических соединений; производстве взрывчатых веществ, при химической обработке металлов; в медицинской промышленности, производстве пластмасс.

Марка «Б» (97,5 масс.%) применяется: для гальванических работ в производстве химических реактивов; для растворения примесей промышленных продуктов; в процессах нитрования органических соединений; в производстве взрывчатых веществ.

Концентрированную азотную кислоту транспортируют железнодорожным транспортом в специальных цистернах из алюминия моделей ЖКЦ-34, ЖКЦ-35 и 15-1406 (ЖКЦ-39). По конструкции эти цистерны сходны между собой. Для защиты рамы вагона и оборудования от вредного воздействия груза на котле с двух сторон установлены предохранительные щиты. Перевозка автомобильным транспортом осуществляется в алюминиевых бочках. Хранение производят на складах в алюминиевых

хранилищах, оборудованных уровнемерами. Хранилища оснащены кислотоупорными поддонами, предназначенными для сбора аварийных проливов с последующей нейтрализацией.

Кислота азотная неконцентрированная (ОСТ 113-03-270-90) выпускается трех сортов: высший сорт (57,0 масс.%); 1 сорт (56,0 масс.%); 2 сорт (слабая, 46,0 масс.%). Предназначена для получения аммиачной селитры, сложных удобрений, для окислительных процессов при травлении металлов.

Железнодорожные перевозки осуществляются в цистернах моделей 15-1487, 15-1404, 15-1426.

Кислота азотная реактивная (56 масс.%, ГОСТ 4461–77) применяется в полиграфической промышленности, в производстве лекарственных веществ и для производства лабораторных реактивов. Выпускается следующих квалификаций: «чистая», «чистая для анализа» и «химически чистая».

Реактивную азотную кислоту заливают и транспортируют в 20-литровых стеклянных бутылках, помещенных в полиэтиленовые барабаны, а также в специальных цистернах 15-1406 (ЖКЦ-39), 15-1596. Для хранения оборудуются крытые складские помещения, не допускающие совместного хранения азотной кислоты с органическими веществами, ЛВЖ и горючими веществами.

Кислота азотная особой чистоты (70 масс.%, ГОСТ 11125-84) представляет собой продукт многоступенчатой перегонки технической концентрированной азотной кислоты и применяется при производстве полупроводников, радиоэлектронной аппаратуры, металлов и сплавов, катализаторов, ионообменных смол, лазеров, редких элементов, а также для точных научных исследований.

Транспортировка ее производится всеми видами транспорта в 20-литровых стеклянных бутылках, закрытых запорным устройством, помещенных в полиэтиленовые барабаны. Бутыли с азотной кислотой особой чистоты хранят в простых складских темных помещениях обособленно от других реактивов, при температуре не выше 30 °С [32–33, 36, 39–40]. Средства транспортирования и хранения азотной кислоты представлены в табл. 3.

Средства транспортирования и хранения азотной кислоты

Продукт	Транспортирование		Хранение
	ЖДТ	Другими видами	
Азотная кислота (конц.)	Цистерны ЖКЦ-34 (34,5 м ³), ЖКЦ-35 (34,5 м ³), 15-1406 (ЖКЦ-39) (39,5 м ³)	Алюминиевые бочки отправителя	Алюминиевые хранилища, бочки, стеклянные бутылки, канистры
Азотная кислота (неконц.)	Цистерны 15-1426 (48,8 м ³), 15-1487 (51,9 м ³), 15-1404 (46,9 м ³)	Стальные автоцистерны, бочки, полиэтиленовые канистры, стеклянные бутылки в обрешетке (20 л)	Бочки из нержавеющей стали, полиэтиленовые канистры, стеклянные бутылки в обрешетке (20 л)
Азотная кислота реактивная	Цистерны 15-1406 (ЖКЦ-39), 15-1596	Полиэтиленовые канистры, стеклянные бутылки в обрешетке (20 л)	
Азотная кислота (о.ч.)	Стеклянные бутылки в обрешетке (20 л)		

Серная кислота

Концентрированная серная кислота в отличие от разбавленной проявляет окислительные свойства.

Серная кислота H_2SO_4 и олеум (раствор триоксида серы SO_3 в концентрированной серной кислоте) широко применяются в промышленности и лабораторной практике. Представляют собой маслянистые бесцветные (в отсутствие примесей) жидкости почти в 2 раза тяжелее воды и смешивающиеся с ней во всех соотношениях с выделением большого количества тепла. По объемам перевозок они занимают ведущие позиции среди продуктов химической промышленности. Основные факторы опасности при обращении с серной кислотой обусловлены [17]:

ее крайне высокой гигроскопичностью — способностью поглощать влагу из атмосферы, жидкостей, влажных тел, в том числе животных и растительных объектов. Активное поглощение влаги при контакте

концентрированной кислоты или олеума с другими продуктами или природными объектами сопровождается сильным разогревом, иногда обугливанием тканей и воспламенением;

сильными окислительными свойствами триоксида серы, средне- и высококонцентрированной серной кислоты, проявляющимися в возможности разрушения многих, устойчивых даже в сильноокислых средах, металлов и сплавов, легком воспламенении многих горючих продуктов, детонации потенциально взрывоопасных веществ и др.;

кислотными свойствами разбавленной водой серной кислоты (и олеума, который при растворении в воде образует кислоту), способной активно разрушать большинство металлов и металлических сплавов с выделением взрывоопасного водорода, высокотоксичных сероводорода и сернистого газа.

Вдыхание паров кислоты или попадание ее на слизистые оболочки, кожу человека и животных вызывает: химические ожоги разной степени тяжести в зависимости от концентрации продукта и времени контакта; отек гортани; затруднение дыхания; кашель; заболевания легких. Смертельная доза серной кислоты при попадании в организм в жидком виде составляет 5–10 мл.

Попадание капель в глаза вызывает тяжелые поражения слизистой оболочки с возможной полной потерей зрения. При кратковременном действии на кожу проявляются покраснения, при длительном воздействии проникает вглубь тканей, образует струпья и глубокие язвы. Поражение большой поверхности кожи может приводить к смертельному исходу [17].

Как уже было отмечено выше, наиболее активное взаимодействие серной кислоты с металлами протекает, если она находится в разбавленном виде, а значит диссоциирована в достаточно высокой степени. Потому перевозка в больших объемах разбавленной кислоты невозможна. Концентрированная кислота и олеум образуют на многих металлических поверхностях плотную защитную пленку соединений, которая пассивирует металлы, что позволяет обеспечить одновременную перевозку больших объемов продукта.

Основным средством транспортировки концентрированной серной кислоты являются железнодорожные цистерны с котлами, изготовленными из легированных сталей различных марок, в зависимости от качества перевозимого продукта. Для перевозки улучшенной серной кислоты подают цистерны моделей 15-1548 и 15-1601, грузоподъемностью 67 и 77 т, соответственно, изготовленные из высоколегированных сталей. Под продукт более низкого качества используют цистерны 15-1401 и 15-Ц854.

Все эти модели оснащены однотипной арматурой, состоящей из: люка диаметром 570 мм; сливноналивного устройства с присоединительным фланцем; патрубка для отбора проб и подвода воздуха при сливе кислоты передавливанием; защитных козырьков (модель 15-1548) или заградительных желобов (модель 15-1601) для защиты рамы и автотормозного оборудования от разлившейся при сливноналивных работах кислоты.

Олеум в зависимости от содержания SO_3 имеет различные температуры кристаллизации, изменяющиеся в пределах от минус 11 до 33 °С. Поэтому его транспортируют в специализированных цистернах с паробогревательным кожухом: 15-Ц855, 15-Ц856, 15-Ц857, 15-1402 и 15-1424, налив и слив продукта из которых производится через люк сверху котла [17]. Средства транспортирования и хранения олеума и серной кислоты представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Средства транспортирования и хранения олеума
и серной кислоты [17–25]**

Продукт	Транспортирование		Хранение
	ЖДТ	Другими видами	
Серная кислота улучшенная, техническая	Цистерны 15-1548 (38,5 м ³), 15-1601 (46 м ³), 15-1401 (32,7 м ³), 15-Ц854 (32 м ³), стеклянные бутылки (1–20 л) с обрешеткой или полиэтиленовые канистры в крытых вагонах		Стальные бочки (50–275 л), стеклянные бутылки (1–20 л) с обрешеткой или поли- этиленовые канистры, емкости отправителя
Олеум	Цистерны 15-Ц855 (29 м ³), 15-Ц856 (26 м ³), 15-Ц857 (26 м ³), 15-1402 (32,7 м ³), 15-1424 (38,5 м ³)		

Серная кислота входит в состав электролита кислотных аккумуляторов, которые установлены на всех видах автомобильного транспорта.

Агрессивные АХОВ кислого характера

К агрессивным АХОВ кислого характера кроме описанных выше серной и азотной кислот, относятся также соляная кислота, уксусная кислота и другие продукты кислого характера.

Соляная кислота

Раствор хлороводорода в воде, сильная одноосновная кислота. Бесцветная, прозрачная, едкая жидкость, «дымящаяся» на воздухе. В концентрации около 0,5% присутствует в желудке человека. Соли соляной кислоты называются хлоридами [18].

Химическая формула: HCl .

Состояние: бесцветная жидкость.

Температура плавления: минус 30 °С.

Температура кипения: 48 °С.

Опасна, но необходима. Соляная кислота — составная часть желудочного сока. Именно он помогает переваривать пищу. В норме кислоты в желудке 0,3%. Этого достаточно, чтобы разрушить бритвенное лезвие. Нужно всего около недели. При попадании в желудок повреждает пищевод.

Свойства соляной кислоты

Формула соляной кислоты — это смесь воды и хлористого водорода. Соответственно, жидкость едкая, что и позволяет ей разрушать большинство веществ. На вид реагент бесцветный. Выдает его запах. Он кислый, удушливый. Аромат резкий и, скорее, характеризуется, как вонь. Если раствор соляной кислоты технический, в нем содержатся примеси двухатомного хлорида железа. Они придают жидкости желтоватый оттенок. В отличие, к примеру, от серной масса соляной кислоты в растворе не может превышать 38%. Это критическая точка, при которой вещество попросту испаряется. Улетучиваются и хлороводород, и вода. При этом, естественно, раствор дымится. Максимальная концентрация указана для 20-градусной температуры воздуха. Чем больше градусов, тем быстрее протекает испарение.

Плотность 38-процентной кислоты чуть превышает 1 грамм на кубический сантиметр. То есть, даже концентрированное вещество весьма водянисто. Хлебнешь такую жидкость, получишь ожоги. А вот слабый 0,4-процентный раствор можно выпить. Естественно, в небольших количествах. Разбавленная кислота почти не пахнет, а вкус у нее терпко-кислый.

Взаимодействие соляной кислоты с другими веществами во многом основано одноосновным составом реагента. В воде реагент диссоциирует, то есть растворяется полностью. Остальные вещества, как правило, растворяются уже в самой кислоте. Так, в ней распадаются все металлы, стоящие в периодической системе перед водородом. Растворяясь в кислоте, они связываются с хлором. В итоге получают хлориды, то есть соли. Реакция с соляной кислотой состоит у большинства оксидов и гидроксидов металлов, а также у их солей. Главное, чтобы последние были получены от более слабых кислот. Соляная считается одной из самых сильных, ставится в один ряд с серной. Из газов соляная кислота бурно реагирует с аммиаком. При этом образуется хлорид аммония. Он кристаллизуется. Частицы столь мелкие, а реакция столь активна, что хлорид устремляется вверх. Внешне это белый дым. Белым является и продукт реакции с нитратом серебра. Это взаимодействие относится к качественно определяющим соляную кислоту. Итог реакции — творожистый осадок. Это хлорид серебра. В отличие от хлорида аммония, он устремляется вниз, а не вверх. Реакция с нитратом серебра считается качественной, поскольку является специфической, не свойственной остальным однокомпонентным кислотам. Они игнорируют благородные металлы, к которым относится и аргентум. Серебро стоит в химическом ряду после водорода и, по идее, не должно взаимодействовать с растворенным в воде хлороводородом. Выделяется соляная кислота не только в лабораторных условиях, но и природе. Человеческий организм — ее часть. Однако это не единственный природный источник, причем в прямом смысле. Реагент встречается в некоторых гейзерах и прочих выходах воды вулканического происхождения. Что же касается отдельно хлороводорода, он входит в состав бишофита, сильвина, галита. Все это — минералы. Под словом «галит» скрывается обычная соль, которую употребляют в пищу, то есть хлорид натрия. Сильвин — это хлорид калия, его кристаллы по форме напоминают игральные кости. Бишофит — хлорид магния, в изобилии присутствует на землях Поволжья. Для промышленного получения реагента подходят все перечисленные минералы, но чаще всего используют хлорид натрия. Соляная кислота получается, когда на поваренную соль воздействуют концентрированной серной кислотой. Суть метода сводится к растворению газообразного хлороводорода в воде. На этом основаны еще два подхода. Первый — синтетический. Водород сжигают в хлоре. Вторым — абгазным, то есть попутным. Используется хлороводород,

попутно получаемый при работе с органическими соединениями, то есть углеводородами. Абгазный хлороводород образуется при дегидрохлорировании и хлорировании органики. Вещество так же синтезируется при пиролизе хлорорганических отходов. Пиролизом химики именуют разложение углеводородов в условиях дефицита кислорода.

Попутным сырьем для соляной кислоты бывает и при работе с неорганическими веществами, к примеру — с хлоридами металлов. Тот же сильвин идет на производство калиевых удобрений. Магний тоже необходим. Поэтому, используется и бишофит. В итоге, производят не только подкормки, но и соляную кислоту. Абгазный метод вытесняет остальные способы получения соляной кислоты. На «побочную» индустрию приходится 90% производимого реагента.

Применение соляной кислоты

Соляная кислота используется металлургами. Реагент нужен для декапирования металлов. Так называют процесс удаления окалины, ржавчины, окислов и просто грязи. Соответственно, кислоту применяют и частные мастера, работая с винтажными вещами, в которых есть металлические детали. Реагент растворяет их поверхность. От проблемного слоя не остается и следа. В металлургии кислоту начинают применять для извлечения из руд редких металлов. Старые методы основаны на использовании их оксидов. Но не все из них легки в обработке. Поэтому окислы стали переводить в хлориды, а после восстанавливать. Сейчас так получают, к примеру, титан и цирконий. Так как соляная кислота содержится в желудочном соке, а раствор малой концентрации можно выпить, значит реагент можно применять и в пищевой промышленности. Если на упаковке продукта приведена добавка E507, то это соляная кислота. Она придает ту самую кислинку и терпкость некоторым пирожным, колбасам. Но наиболее часто пищевой эмульгатор добавляют во фруктозу, желатин и лимонную кислоту. E507 нужна не только для вкуса, но и в качестве регулятора кислотности, то есть pH продукта. Соляная кислота может применяться в медицине. Слабый раствор соляной кислоты прописывают пациентам с пониженной кислотностью желудка. Она не менее опасна, чем повышенная. В частности, увеличивается вероятность рака желудка. Организм недополучает полезные элементы, даже если человек принимает витамины и правильно питается, так как для адекватного, полноценного всасывания полезных веществ нужна стандартная кислотность. Последнее применение реагента очевидно. Из кислоты получают хлор. Достаточно

выпарить раствор. Хлор идет на очищение питьевой воды, отбеливание тканей, обеззараживание, производство пластикаторов и каучука.

Уксусная кислота

Свойства и применение уксусной кислоты

Спиртовой, яблочный, бальзамический, винный, солодовый — все это пищевой уксус. Он является итогом деятельности уксуснокислых бактерий. Название образовано по аналогии с молочнокислыми. Как мы видим, микроорганизмы способны на многое. В Японии производят пшеничный, ячменный и рисовый настоек. В США изготавливают острый уксус из ореха Пекан.

Бальзамическая жидкость из белого винограда популярна в странах Средиземноморья. Основное содержимое продукта — уксусная кислота.

Свойства уксусной кислоты

Уксусная кислота относится к карбоновым. На это указывает карбоксильная группа COOH . Перед ней идет метиловый фрагмент CH_3 . Поэтому соединения называют еще и метановой кислотой. У нее резкий запах и кислый вкус. Поскольку карбоксильная группа одна, кислота считается одноосновной. Происхождение вещества органическое, то есть уксус формируется растениями и животными. Хотя есть и синтетический метод получения. Растворяет уксусную кислоту вода. Соединение так же легко смешивается с хлоро-, фторо-, бромоводородом и прочими газами. Легко проходит взаимодействие и с неорганическими соединениями, у которых нет углеродного скелета. Из веществ, в которых уксусная кислота не растворяется, упомянем сероуглерод. Это бесцветная жидкость с приятным ароматом. Уксус по сути является разбавленной уксусной кислотой. В пищевых целях ее разбавляют только водой. При этом сокращается объем раствора. То есть жидкость ужимается. Это указывает на увеличение плотности. Максимум для уксусной кислоты — 1,074 грамма на кубический сантиметр. Уксусом признают водные растворы 3–15%. Наиболее популярна уксусная кислота 9, то есть 9%-ная. Если же речь идет об эссенции, это 80%-ный раствор. Реже встречаются уксусная кислота 70 и 40. Из всех эссенций можно сделать столовую добавку путем разбавления [19].

Свойства соединения в чистом 100%-ном виде. Если нет сторонних примесей, растворителей, то это ледяная уксусная кислота. При низких температурах она преобразуется в массу, напоминающую лед. Если

градусы, напротив, зашкаливают, кислота самовоспламеняется. Достаточно 454 °С. Закипает же кислота при 118 °С. Это в случае, если давление держится на 10 мм рт. ст. Если отметка поднимется до 42 мм рт. ст., то температура кипения составит уже 42 °С, а при 100 мм рт. ст. процесс начнется при 62 °С. Из химических реакций для уксусной кислоты типична не только диссоциация, то есть растворение, но и взаимодействие с активными металлами. Так именуют элементы, проще остальных расстающиеся со своими электронами. Переходя к кислоте, отрицательные частицы преобразуют ее в ацетаты. Это соли уксусной кислоты. Применяясь в быту, уксусная кислота является опасным соединением. Не зря в пищу добавляют слабые растворы вещества, причем в малых количествах. 200 мм столового уксуса — смертельная доза. Ледяной кислоты достаточно 15 г. Эссенций требуется 20–40 мм в зависимости от концентрации. Речь идет о попадании реагента в пищевод. Соединение сжигает его стенки, приводя к нестерпимым болям и отказу функций органов. Ожог уксусной кислотой может быть и наружным. Он менее опасен, чем внутренний, есть шанс снизить вредоносное действие реагента в первые минуты его попадания на тело. Пораженный участок промывают проточной, холодной водой, натирая мылом. У него щелочная среда. Мыло впитает кислоту, свернувшись при этом в хлопья.

Добыча уксусной кислоты

Бактериальная закваска — не единственный ответ на вопрос, как получить уксусную кислоту. Кроме биогенного, есть синтетический способ. Это выделение реагента из древесины, или нефтепродуктов. Из них получают ацетилен, а из него — уксусный альдегид. В последнем на один атом кислорода меньше, чем в кислоте. Получается, что нужно окислить альдегид. Метод разработан русским ученым Михаилом Кучеровым. Этот химик работал в Лесотехнической академии Санкт-Петербурга в конце XIX–начале XX столетия. Что уксусную кислоту можно добыть из альдегида ученый догадался, изучая изменения ряда органических соединений под действием окиси ртути. В ряде реакций получался уксусный альдегид. В итоге Кучеров решил поместить в сосуд ацетилен и пропускать окись через него. Образование альдегида не заставило себя ждать. Нюанс состоит в том, что уксусная кислота образуется в природе, а ацетилен — нет. Тем не менее, добыча кислоты из него выгоднее, чем ее извлечение из растений, плодов. В США, Франции и Болгарии запрещено производство уксуса из искусственно

синтезированной кислоты. Ограничение прописано законодательно. Обоснование — недостаточные вкусовые качества и отсутствие дополнительных полезных веществ, образующихся при скисании винограда, зерновых, яблок. Хороший уксус приравнивают к вину, точно так же выдерживают и коллекционируют. Во Франции, к примеру, годовое потребление продукта на душу населения приближается к 4 л. В России годовая норма на человека — 200 мг.

Применение уксусной кислоты. В хозяйстве столовая уксусная кислота применяется не только для готовки. Соединение используют в качестве пятновыводителя, особенно хорошо оно устраняет следы от фруктов и ягод. Устранить реагент способен и неприятные запахи, в частности — затхлый. Такой может появиться в хлебнице. Если протереть ее стенки раствором уксуса, то избавишься от проблемы. Сделав уксус из уксусной кислоты, можно протереть им пятна на стеклах и зеркалах. Приятным бонусом станет особый блеск поверхностей. Приглядный вид реагент придает так же засаленным вещам из шерстяных нитей. Их протирают ватными дисками, смоченными в метановой кислоте. Жирность уходит, структура волокон восстанавливается. Эфир уксусной кислоты способен сделать нити и кожу более эластичными. Поэтому перчатки, шелковые и замшевые вещи вымачивают в метановой воде из расчета: 3 столовые ложки на 1 л жидкости. Если нужно счистить налет с душевой лейки, стоит опять же купить уксусную кислоту. Деталь помещают в ее раствор на ночь. Утром лейку промывают под сильным напором воды. Промыть, точнее — ополоснуть, уксусным раствором рекомендуют и волосы. Они становятся шелковистыми, приобретают бриллиантовый блеск.

Цена уксусной кислоты. В промышленных масштабах продают как ледяную кислоту, так и ее эссенции. Чистое соединение предлагают от 37 руб. за килограмм, но основной ценник — около 60 руб. Речь об оптовых поставках. 70%-ный раствор стоит столько же. По сути выгоднее брать ледяную и разводить уксус самостоятельно. Здесь уж, как говорится, вопрос времени, наличия оборудования и, главное — желаний. Теперь рассмотрим таблицу уксусной кислоты 9%-ной. Половина литра в стеклянной бутылке стоит всего 14–18 руб. Однако это ценник за продукт на основе синтетического соединения. Если рассматривать уксус яблочный, то 500 мл будут стоить уже 250–400 руб. За такой же объем винного уксуса просят около 100 руб., а половина килограмма бальзамического и вовсе 900–1500 руб. Порой полторы тыс. руб. стоит всего 250 мл продукта. Точный ценник

зависит от концентрации и производителя. Уксус из стран Евросоюза и США, как правило, дороже предложений из бывших республик СССР.

Как разбавить уксусную кислоту?

Во всех бытовых нуждах требуется раствор кислоты. В России в основном продают 70%-ную эссенцию. Уксус востребован 9%-ный. За одну часть принимает объем столовой ложки. Прибавить нужно 7 частей питьевой воды. Соответственно, чтобы получить уксус 9 из 70%-ной уксусной кислоты, нужно взять 10 мл реагента и 70 мл жидкости. Если нужно уксусную кислоту развести не до уксуса 9, а до 6%-ного, следует на 10 мл реагента взять 11 частей, то есть 110 мл, жидкости.

Иногда требуется 8%-ный раствор. Его создают из столовой ложки кислоты и 80-ти миллилитров воды. 90 мл жидкости идут на 7%-ный уксус. Наиболее редко требуются 10-ти и 30%-ные растворы. Первый складывают из 10 мл уксусной кислоты и 60 мл жидкости. 30%-ная эссенция составляется из столовой ложки реагента и всего 15-ти миллилитров воды. Последняя концентрация используется для очистки тканей и металлических деталей. 10%-ный уксус еще подходит для готовки. Жидкость нужна кипяченая, желательно очищенная, пропущенная через фильтры. Работать необходимо в резиновых перчатках, а в качестве емкостей использовать лишь керамическую или стеклянную посуду.

Агрессивные АХОВ щелочного характера

К агрессивным химическим веществам щелочного характера относятся: едкий натр, едкий калий, гидроксид аммония и другие.

Гидроксид натрия

(Пищевая добавка E524, едкий натр, гидроокись натрия, каустическая сода) — твердая сплавленная масса желтоватого или белого цвета [20–25].

По своим химическим свойствам гидроксид натрия относится к сильной щелочи. Едкий натр обычно выпускается в виде прозрачного бесцветного раствора или в виде пасты. Каустическая сода отлично растворяется в воде, выделяя тепло. При взаимодействии с воздухом это

вещество расплывается, поэтому в продажу оно поступает в герметически закрытой таре. В природных условиях гидроокись натрия входит в состав минерала брусита. Температура кипения гидроокиси натрия составляет 1390 °С, температура плавления –322 °С.

Гидроокись натрия — невероятно популярное и широко используемое химическое соединение. Ежегодно производится около семи-десяти миллионов тонн едкого натра. Каустическая сода используется в фармацевтической, химической, пищевой промышленности, а также в косметической и текстильной. Едкий натр применяют при изготовлении синтетического фенола, глицерина, органических красителей, лекарственных препаратов. Данное соединение может нейтрализовать содержащиеся в воздухе вредные для организма человека компоненты. Поэтому растворы гидроксида натрия нередко используют для дезинфекции помещений. В пищевой промышленности гидроокись натрия используется как регулятор кислотности, препятствующий комкованию и слеживанию. Пищевая добавка E524 поддерживает необходимую консистенцию продуктов при производстве маргарина, шоколада, мороженого, сливочного масла, карамели, желе, джема. Хлебобулочные изделия перед выпечкой обрабатывают раствором каустической соды для получения темно-коричневой хрустящей корочки. Кроме того, пищевую добавку E524 применяют для рафинирования растительного масла.

В то же время едкий натр — токсичное вещество, разрушающее слизистую оболочку и кожные покровы. Ожоги от гидроксида натрия очень медленно заживают, оставляя рубцы. Попадание вещества в глаза чаще всего приводит к потере зрения. При попадании щелочи на кожные покровы следует промыть пораженные области струей воды. При попадании внутрь организма едкий натр вызывает ожоги гортани, полости рта, желудка и пищевода. Все работы с гидроокисью натрия надо проводить в защитных очках и в спецодежде.

Гидроксид калия

(Лат. *Kalii hydroxidum*, англ. *Potassium hydroxide*) — неорганическое соединение с формулой KOH. Тривиальные названия: едкое кали, каустический поташ, а также гидрат окиси калия, гидроокись калия, калиевая щелочь, калиевый щелок. Это бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы, но гигроскопичность меньше, чем у гидроксида натрия.

Водные растворы КОН имеют сильнощелочную реакцию. Получают электролизом растворов хлористого калия, применяют в производстве жидкого мыла, для получения различных соединений калия.

Гидроксид калия является практически универсальным химическим соединением. Ниже приведены примеры материалов и процессы, в которых они используются:

- нейтрализация кислот,
- алкалиновые батареи,
- катализ,
- моющие средства,
- буровые растворы,
- красители,
- удобрения,
- производство пищевых продуктов,
- газоочистка,
- металлургическое производство,
- перегонка нефти,
- различные органические и неорганические вещества,
- производство бумаги,
- пестициды,
- фармацевтика,
- регулирование pH,
- карбонат калия и другие калийные соединения,
- производство мыла,
- синтетический каучук.

Гидроксиды натрия и калия входят в состав смесей для прочистки засоров в канализации и в таком виде находят широкое применение в быту.

Гидроксид аммония

Водный аммиак — прозрачная жидкость, представляющая не что иное, как раствор аммиака в воде, имеющая очень резкий запах нашатыря. Другое название раствора, который иногда может иметь желтоватый оттенок, — аммиачная вода [26].

Является трудновоспламеняемой жидкостью, не способной к самостоятельному горению. В замкнутых объемах над водными растворами

аммиака могут образоваться взрывоопасные смеси паров аммиака с воздухом.

Виды аммиака:

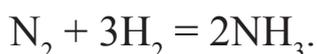
аммиак технический жидкий;
водный технический аммиак;
водный ЧДА (чистый для синтеза).

Химические свойства аммиака

Во время химических реакций во многих случаях благодаря имеющейся в составе неделимой электронной пары аммиак выступает в роли комплексообразователя. Аммиак относится к ряду реакционно способных соединений. За счет имеющейся в наличии той же неподеленной электронной пары (у атома азота N) для аммиака реакции присоединения являются особенно характерными. Они являются также и легкоосуществимыми.

Получение водного аммиака

Немецкий физик открыл физико-химическую основу метода получения аммиака в промышленности. Его именем и назван этот метод — процесс Габера. Этот промышленный способ получения аммиака основан на прямой реакции взаимодействия двух химических элементов: водорода и азота. Формула получения данного соединения при высокой температуре и давлении с использованием катализатора выглядит следующим образом:



Для того чтобы процесс получения аммиака по формуле прошел успешно, должны быть соблюдены следующие условия:

температура — 500 °С;

давление — 350 атм.;

при использовании катализатора выход аммиака составляет 3%.

В процессе реакции происходят выделение тепла и понижение объема. В условиях промышленности чаще используют принцип циркуляции, когда аммиак удаляется или изымается охлаждением. Оставшиеся вне реакции азот с водородом отправляются обратно (в колонку синтеза). Этот процесс более экономичен в отличие от аналогичного, с достижением более высокого выхода, с использованием высокого давления.

Применение аммиака

Аммиак водный очень широко применяется в химической промышленности, являясь одним из важных продуктов. Ежегодно в мире производится 100 млн тонн аммиака. Аммиачная вода используется для производства удобрений на основе азота: нитрата и сульфата аммония, мочевины. Также из нее производят азотную кислоту, кальцинированную соду и полимеры. Используется в процессах производства красителей, марганца, ферросплавов, прочих электролитов. Среди прочих азотных удобрений: аммиачная селитра, аммофоска, карбамид. Аммиачную воду используют для получения некоторых взрывчатых веществ и прочих химпродуктов, в фармацевтической и металлургической промышленности.

Жидкий аммиак употребляют в качестве растворителя. В холодильной технике участвует в качестве хладагента.

Аммиак водный ЧДА применяется в химических производствах для получения химически чистых веществ, а также в качестве реактива в аналитической химии и медицине.

Являясь слабым основанием при взаимодействии с кислотами, аммиачная вода оказывает на них нейтрализующее воздействие. Водный аммиак широко используют для холодильной техники и оборудования. Он является хладагентом (R717), также может применяться в качестве растворителя.

Нашатырный спирт (10%-ный раствор аммиачной воды) нашел широкое применение в медицинской сфере.

Аммиак ЧДА на водной основе служит в медицине в качестве реактива для проведения анализов. Применяют его и в аналитической химии, и на химических заводах для получения чистых химических продуктов.

Аммиачная вода нашла достаточно широкое применение в сельском хозяйстве в качестве удобрений и для аммонизации кормов в животноводстве.

Хранение и транспортировка

Перевозить аммиачную воду лучше в стеклянной либо стальной таре. В ней она может и храниться для удобства транспортировки. Жидкий аммиак перевозят в специальных химических цистернах, предназначенных для автомобильного грузового и железнодорожного транспорта, в стальных баллонах и танкерах, а также путем перемещения по трубопроводу.

Температура жидкого аммиака, охлажденного и готового в транспортировке, не должна превышать 31,5 °С. Измеряется она на фланце, который соединяет трубопровод танкера и загрузочной линии.

Водный аммиак транспортируют в герметичной таре на железнодорожном, автомобильном и водном видах транспорта в соответствии с правилами транспортировки грузов повышенной опасности, действующими на конкретном виде транспортных средств. Цистерны должны быть заполнены на 95%, не более. Люки обязаны пройти пломбировку и должны быть опечатаны.

Аммиак водный подразделяется на два вида. Продукт марки А транспортируют в аммиаковозах и железнодорожных цистернах. Марка Б перевозится в цистернах, имеющих нижний слив, и в аммиаковозах.

Меры предосторожности

При нормальных показателях температуры и атмосферного давления аммиак имеет газообразное состояние и относится к горючим газам. Аммиачный газ может самовоспламениться при температуре 650 °С, минимальная энергия зажигания составляет примерно 680 мДж.

Смесь аммиака и воздуха в соотношении долей 15–28 к 100 взрывоопасна, а жидкий аммиак относится к классу трудногорючих веществ.

Для тушения возгораний жидкого или газообразного аммиака используют автоматические установки пожаротушения, управляемые водой, негорючим газом или пеной.

Аммиак является токсичным соединением с предельно допустимой концентрацией активного вещества (ПДК) в воздухе рабочих зон производственных помещений 20 мг/м³.

Газообразный аммиак способен вызвать у человека слезотечение и удушье из-за острого раздражения слизистых оболочек горла, носовой и ротовой полости, глаз.

Если струя газа или капля жидкого аммиака попадет на кожу, может получиться сильный ожог. В этом случае область поражения следует немедленно промыть струей проточной холодной воды и наложить примочки (с содержанием 3–5%-ной лимонной или уксусной кислоты).

Если пострадавший надыхался воздухом с повышенным содержанием аммиака, ему нужно срочно выйти на свежий воздух, чтобы органы дыхания очистились.

В случае попадания жидкого аммиака на слизистую оболочку глаз следует быстро промыть глаза струей воды в большом количестве.

Предосторожности при работе с жидким аммиаком

Если ваша работа включает взаимодействие с данным веществом в любом виде, нужно соблюдать правила:

использовать индивидуальные средства защиты (противогаз, маску, защитный фартук или костюм;

руки следует обезопасить от обморожения: надевать утепленные резиновые перчатки;

для защиты ног зимой на производстве выдаются валенки на резине или войлочные сапоги с резиновой подошвой, летом обуваются резиновые сапоги или другая прорезиненная обувь.

Гарантийный срок хранения — 3 месяца со дня производства.

Гидроксид аммония известен в качестве пищевой добавки из группы эмульгаторов. Благодаря своим химическим свойствам гидроксид аммония используют в основном как регулятор кислотности. Гидроксид аммония представляет собой водный раствор аммиака. Раствор прозрачный с резким и едким запахом. Промышленным способом и в больших количествах получение гидроксида аммония возможно растворением в воде продуктов сжигания каменного угля. Как пищевая добавка гидроксид аммония имеет обозначение E527 и разрешен на территориях России и Украины. Его добавляют в конфеты из карамели, какао-продукты и некоторые виды шоколада. В этих продуктах гидроксид аммония поддерживает необходимое по рецептуре значение кислотности, играя роль буфера. Кроме пищевой промышленности, растворы гидроксида аммония широко используются в медицине, в домашнем обиходе. 10%-ный раствор этого вещества более известен как нашатырный спирт или аммиачная вода. При вдыхании его происходит стимуляция дыхательного центра, что применяют при потере сознания, обмороках и когда необходимо вызвать рвоту. Наружно благодаря своим антисептическим и охлаждающим свойствам гидроксид аммония подходит для обработки рук, царапин и ссадин, укусов насекомых. Кроме того, гидроксид аммония применяют в производстве соды и моющих средств, красок, удобрений.

Вред гидроксида аммония. Гидроксид аммония добавляется в пищевые продукты согласно технологическим инструкциям и рекомендациям, часто в комбинации с другими гидроксидами. Норма содержания этого вещества в шоколаде и какао не должна превышать 70 г/кг сухого вещества. Имеются сведения, по которым это вещество способно негативно

отражаться на здоровье человека, вызывая токсические поражения печени и кишечника. Вред гидроксида аммония заключается в том, что это довольно нестабильное вещество легко превращается в аммиак и воду. Аммиак раздражающе действует на слизистую оболочку пищеварительного тракта. Четких норм суточного потребления гидроксида аммония не разработано.

Обедненный уран и его соединения

Обедненный уран и его соединения, являющиеся компонентами отработанного ядерного топлива, образующегося при работе атомных реакторов в качестве твердых и жидких радиоактивных отходов, являются довольно сильными ядами и могут вызвать отравление организма [27–28].

Отработанное ядерное топливо перевозится на места постоянного складирования различными видами транспорта.

Последствия использования обедненного урана в артиллерийских боеприпасах, которые применялись войсками стран НАТО в Югославии и Ираке, еще до конца не установлены. Поэтому актуальной задачей является обнаружение наряду с высокорadioактивным ураном также и урана с относительно низкой радиоактивностью.

В настоящее время нельзя полностью исключить возможность использования террористами соединений урана и агрессивных химических веществ, обладающих низкой летучестью.

ГЛАВА 2.

Аэрозольное устройство и технологии экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами

2.1. Характеристика аэрозольного устройства, используемого для обнаружения агрессивных аварийно химически опасных веществ

Аэрозольные устройства, используемые для обнаружения агрессивных аварийно химически опасных веществ, выполнены в виде универсальных аэрозольных упаковок, заправленных индикаторными рецептурами, и обеспечивают визуализацию наличия жидких и твердых продуктов, содержащих агрессивные химические вещества, на различных поверхностях.

В качестве материала аэрозольного устройства использована смесь полиэтилена высокой плотности и полиэтилена низкой плотности в соотношении 1:1. Применение такого материала обеспечивает удобство литья флакона, достаточную его жесткость и сохранность индикаторных растворов при хранении.

Аэрозольное устройство отличается простотой и многократностью использования, возможностью контроля одной упаковкой больших, в том числе и труднодоступных, анализируемых площадей. Распыление индикаторной рецептуры осуществляется при многократном нажатии на головку распылителя аэрозольного устройства. Для обнаружения не требуется непосредственного контакта оператора с обследуемой поверхностью, так как распыление осуществляется на расстоянии 10–15 см от поверхности, с наветренной стороны.

Конструкции аэрозольного устройства и насоса-распылителя показаны на рис. 1, 2.



Рис. 1. Аэрозольное устройство: 1 — насос-распылитель; 2 — корпус

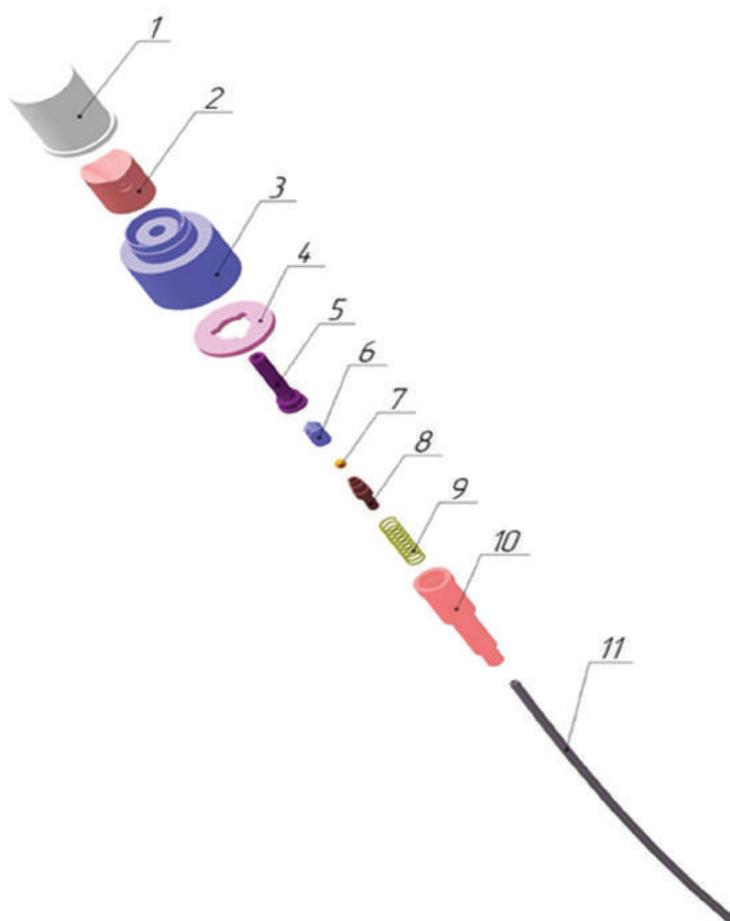


Рис. 2. Насос-распылитель (в разобранном виде):

- 1 — колпачок; 2 — кнопка; 3 — корпус насоса-распылителя; 4 — прокладка;
- 5 — поршень; 6 — корпус запорного устройства; 7 — шарик запирающий;
- 8 — основание запорного устройства; 9 — пружина; 10 — корпус клапана;
- 11 — трубка заборная

Аэрозольное устройство для обнаружения агрессивных химических веществ представляет собой баллончик объемом 150 мл, снабженный распылителем и заполненный индикаторной рецептурой на агрессивные аварийно химически опасные вещества.

Аэрозольное устройство (АУ), представленное на рис. 1, состоит из двух составных частей — насоса-распылителя 1 и флакона 2. В свою очередь насос-распылитель в соответствии с рис. 2 состоит из следующих деталей: колпачка 3, кнопки 4, корпуса насоса-распылителя 5, прокладки 6, поршня 7, корпуса запора 8, шарика 9, основания запора 10, пружины 11, корпуса клапана 12, трубки 13. Диаметр флакона и высота АУ выбраны с учетом антропометрических признаков мужчин в соответствии с ГОСТ В 21114.

Примененное АУ также удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51760, предъявляемым к таре потребительской полимерной. Аэрозольное устройство изготовлено из материалов, стойких к индикаторной рецептуре.

Преимущества применения способа с аэрозольным устройством перед известными способами, в частности — перед бумажкой индикаторной или салфеткой индикаторной, состоят в следующем:

- более долгий срок хранения индикаторной рецептуры (более 2-х лет);
- отсутствие необходимости использования дополнительных реактивов для проведения обнаружения;

- отсутствие необходимости непосредственного контакта оператора с анализируемой поверхностью;

- многократность использования одной упаковки (не менее 100 раз), что позволяет многократно определять загрязнение поверхности объекта;
- сохранение работоспособности в интервале температур от 0 до 40 °С;
- обеспечение большей площади контроля.

За счет подбора материала и взаимного расположения деталей относительно друг к другу обеспечивается орошение поверхности монодисперсной струей индикаторной рецептуры, что исключает размывание индикационного эффекта.

Проведенное опытное хранение показало стабильность индикаторных рецептур при хранении и сохранение работоспособности аэрозольного устройства в течение не менее 2 лет.

Внедренная в промышленное производство конструкция аэрозольного устройства имеет высокие эксплуатационные характеристики:

оптимальные массогабаритные характеристики, позволяющие при необходимости помещать АУ в карман обмундирования, что особенно удобно при работе в условиях пониженных температур окружающего воздуха;

малый удельный расход индикаторной рецептуры;

наглядность получаемого индикационного эффекта за счет оптимальной однородности факела аэрозоля.

На флакон аэрозольного устройства методом шелкографии нанесена вся необходимая информация, в том числе приведен эталон окраски получаемого индикационного эффекта.

2.2. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами щелочного характера

Для обнаружения веществ щелочного характера ранее использовались индикаторные бумажки и билеты [29–34]. Недостатком этого способа является то, что бумаги и билеты позволяют проводить обнаружение только непосредственно в месте их контакта с обследуемой поверхностью. При этом необходим непосредственный контакт оператора с анализируемой поверхностью; невозможно проводить обнаружение загрязненности поверхностей, к которым ограничен доступ руки оператора.

Для устранения этих недостатков используется способ аэрозольного распыления индикаторной рецептуры на анализируемую поверхность с помощью аэрозольного устройства АУ-2, приведенного на рис. 3.

При этом использовано свойство индикатора фенолфталеина мгновенно изменять окраску от бесцветной до малиновой в щелочной среде.

Исходя из этого, предложено в данном способе индикатор применять в виде аэрозоля, создаваемого с помощью аэрозольного устройства, причем индикатор представляет собой 0,5–1%-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте [35–38].

Индикационный эффект от агрессивных химических веществ щелочного характера приведен на рис. 4.



Рис. 3. Аэрозольное устройство для обнаружения агрессивных химических веществ щелочного характера (вид спереди и сзади)

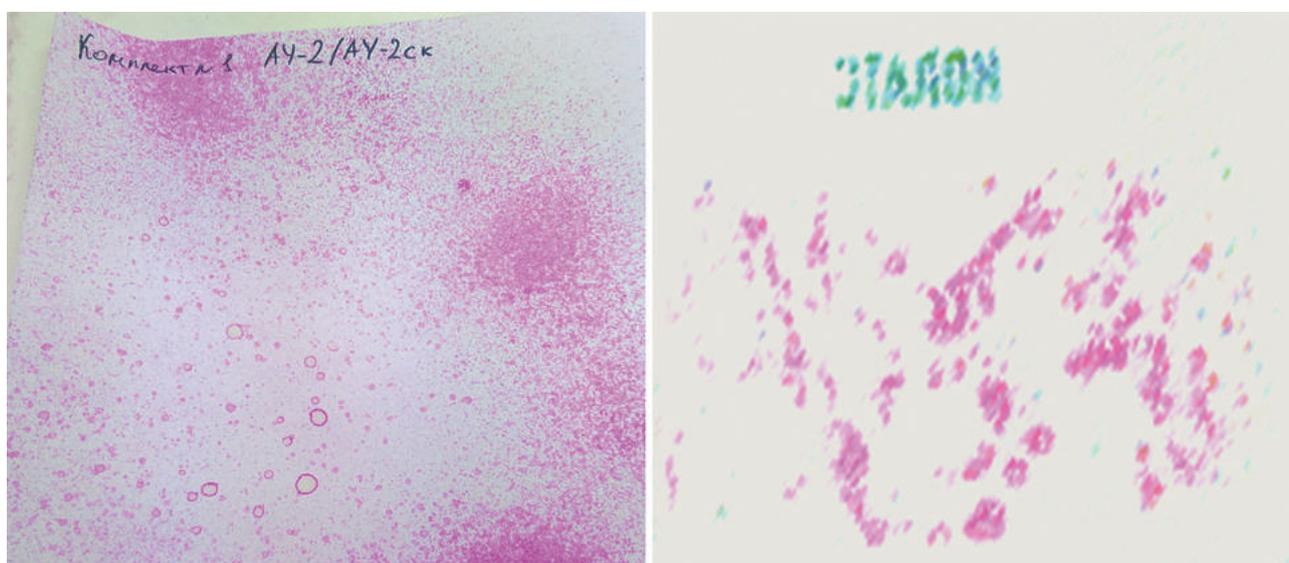


Рис. 4. Характер индикационного эффекта от агрессивных химических веществ щелочного характера

2.3. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами кислого характера

Для обнаружения веществ кислого характера применен способ аэрозольного распыления индикаторной рецептуры на обследуемую поверхность с помощью аэрозольного устройства АУ-3, приведенного на рис. 5.

При этом использована способность индикатора метилового красного мгновенно изменять окраску от желтой до красной при переходе от нейтральной до кислой среды (в интервале рН 4,4–6,2).

Индикатор метиловый желтый изменяет окраску от желтой до красной при более низких рН (в интервале рН 2,9–4,0). Учитывая то, что оба индикатора одинаково изменяют окраску от желтой до красной в кислой среде, используются спиртовые растворы как каждого из них в отдельности, так и их смеси в объемном соотношении 1:1 [38].

Исходя из этого, для обнаружения веществ кислого характера используется аэрозольное распыление индикаторной рецептуры, представляющей собой раствор одного или смеси двух индикаторов метилового красного и метилового желтого в объемном соотношении 1:1 в этиловом спирте с общей концентрацией индикатора 0,05–0,1 масс.%. Использование более разбавленного раствора индикатора приводит к ухудшению чувствительности и наглядности индикационного эффекта. Более концентрированный раствор не может быть приготовлен из-за ограниченной растворимости индикаторов в спиртовом растворе. Кроме того, наличие темной окраски индикаторного раствора в этом случае маскирует индикационный эффект.

Для повышения чувствительности, наглядности и достоверности обнаружения слабых органических кислот типа уксусной кислоты в качестве индикаторной рецептуры аэрозольного устройства используется 0,05–0,1%-ный раствор 4-диэтиламиноазобензола в этиловом спирте.

Индикационный эффект от агрессивных химических веществ кислого характера приведен на рис. 6.



Рис. 5. Аэрозольное устройство для обнаружения агрессивных химических веществ кислого характера (вид спереди и сзади)

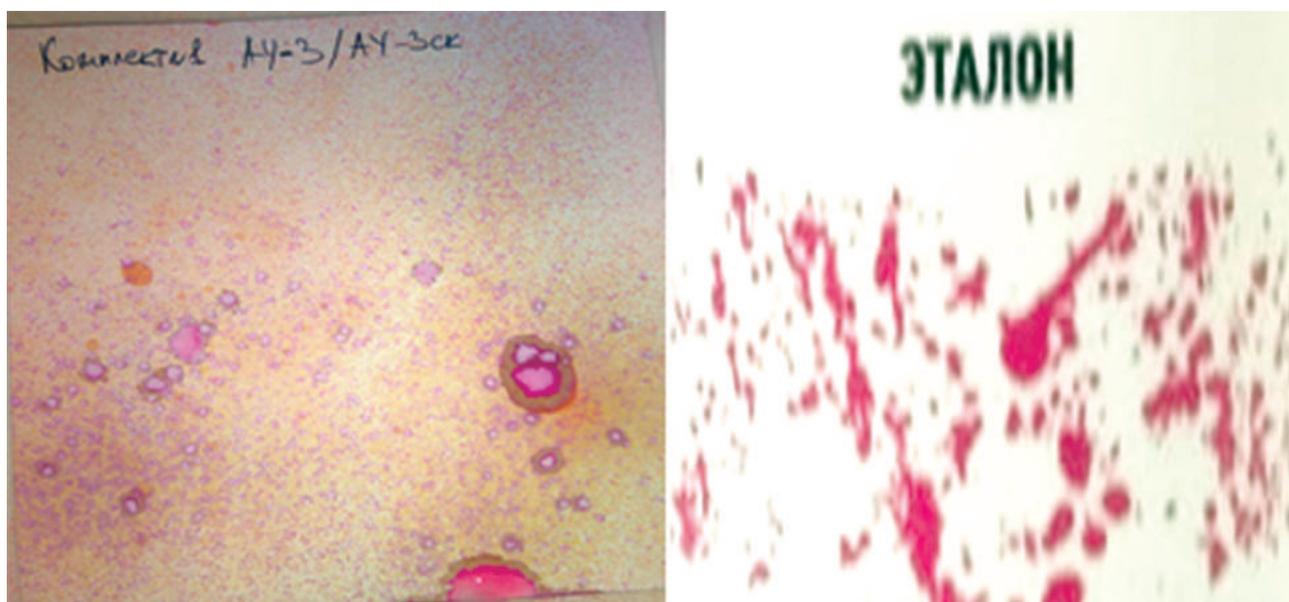


Рис. 6. Характер индикационного эффекта от агрессивных химических веществ кислого характера

2.4. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов производными гидразина и аммиаком

Определение наличия несимметричного диметилгидразина проводится путем индикации, включающей его контактирование с реагентом индикаторной рецептуры с переходом окраски. Контактирование осуществляют на поверхности путем распыления индикаторной рецептуры с использованием аэрозольного устройства АУ-5, приведенного на рис. 5, выполненного в виде герметичного корпуса, заправленного рецептурой, с распылительной головкой, а в качестве рецептуры используют растворы хлорида, нитрата или сульфата кобальта (II) в воде; при этом аэрозольное устройство можно было заправлять реагентом многократно [36–38].

Аэрозольное устройство АУ-5 приведено на рис. 7.

Как показали испытания рецептуры, с помощью последней могут быть обнаружены и другие восстановители, в частности — аммиак.

Недостатком применения хлорида, нитрата или сульфата кобальта является то, что в процессе хранения вследствие протекания процесса гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, выделяются сильные неорганические кислоты, соответственно: соляная, азотная и серная, что приводит к смещению рН раствора в кислую сторону, усилению вследствие этого коррозии и преждевременному приходу в негодность металлических элементов распылительного устройства.

Для устранения этого недостатка в качестве индикаторной рецептуры аэрозольного устройства применен раствор ацетата кобальта. При гидролизе данной соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, в процессе хранения образуется слабая органическая кислота — уксусная кислота, и слабое основание; рН раствора при этом меняется незначительно и рецептура обладает значительно меньшей способностью вызывать коррозию металлических элементов распылительного устройства.

Чувствительность и наглядность получаемого индикационного эффекта после 2 лет хранения аэрозольного устройства не ухудшаются, а распылительное устройство длительное время сохраняет свою работоспособность.



Рис. 7. Аэрозольное устройство для обнаружения агрессивных восстановителей (производных гидразина, НДМГ, аммиака (вид спереди)

Индикационный эффект от производных гидразина, НДМГ, аммиака приведен на рис. 8.

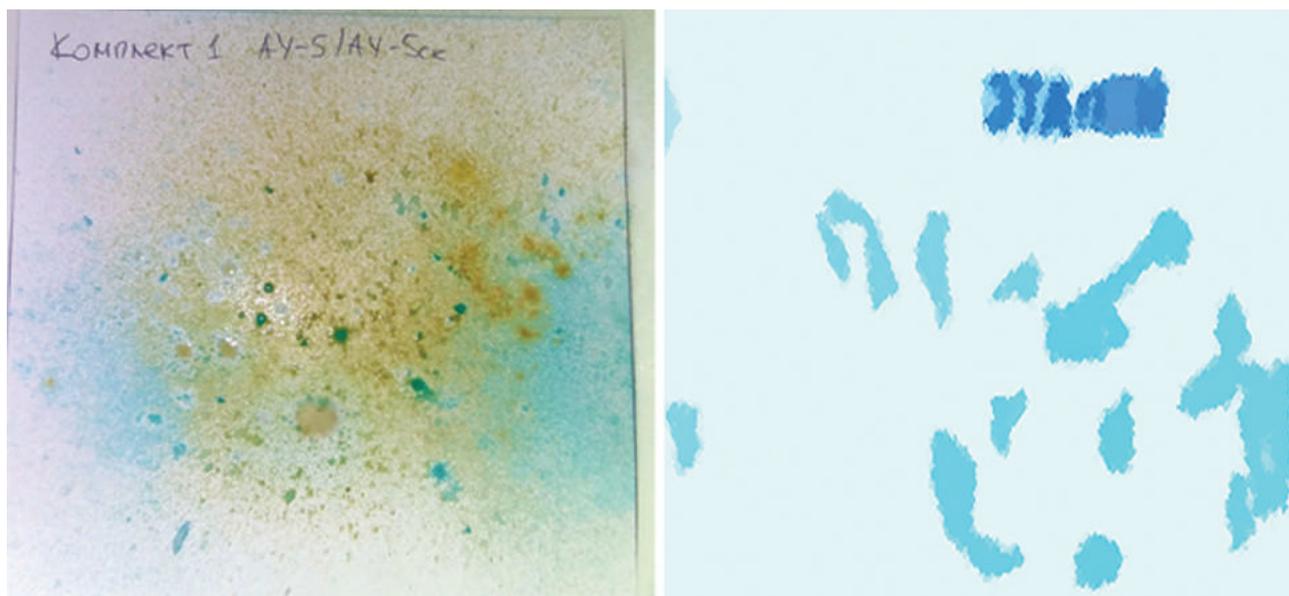


Рис. 8. Характер индикационного эффекта от производных гидразина, НДМГ, аммиака

2.5. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными аварийно химически опасными веществами окислительного характера

Экспресс-обнаружение дезинфектантов и аварийно химически опасных веществ окислительного характера на поверхностях объектов и выявление полноты дезинфекции осуществляют путем распыления индикаторной рецептуры на поверхность объекта с использованием аэрозольного устройства АУ-6, приведенного на рис. 6, выполненного в виде герметичного корпуса, заправленного реагентом, и насоса-распылителя. При этом о наличии химического вещества окислительного характера судят по характерному изменению окраски индикатора на поверхности обследуемого объекта в соответствии с эталоном на этикетке аэрозольного устройства.

Способ экспресс-обнаружения веществ окислительного характера позволяет проводить обнаружение на горизонтальных, наклонных и вертикальных поверхностях и основан на нанесении индикаторной рецептуры путем орошения на анализируемую поверхность с помощью аэрозольного устройства. В качестве индикаторной рецептуры используется состав, состоящий из следующих компонентов (в массовых процентах): йодид калия — 0,1–0,2; крахмал — 0,1–0,2; кислота уксусная — 1,0–1,5; ацетат натрия трехводный — 2,0–3,0; глицерин — 5,0–10,0; вода дистиллированная — до 100 [39].

С помощью данного способа можно проводить обнаружение полноты дезинфекции поверхностей, спустя не менее 0,5 ч и не позднее 2 ч после проведения дезинфекции, по появлению индикационного эффекта — синему окрашиванию поверхности объекта.

Недостатком данного способа является то, что в процессе хранения наблюдается выпадение крахмала в виде осадка, что в свою очередь снижает чувствительность обнаружения окислителей, ухудшает наглядность индикационного эффекта и приводит к засорению насоса-распылителя аэрозольного устройства, в результате чего аэрозольное устройство перестает распылять индикаторную рецептуру.

Для устранения недостатков существующего способа вместо обычного водорастворимого крахмала в способе обнаружения окислителей

применен водорастворимый крахмал, получаемый методом дополнительной его обработки. Данный метод заключается в том, что осуществляют нагревание и выдерживание крахмала в глицерине при температуре 190 °С в течение около 0,5 часа с периодическим отбором пробы на растворимость в холодной воде до отсутствия выпадения крахмала в осадок.

Результаты сравнительных испытаний известного и предлагаемого способов приведены в табл. 5.

Как следует из данных табл. 5, при применении способа с дополнительно обработанным крахмалом не наблюдается его выпадение из рецептуры в виде осадка в течение не менее 2 лет; отмечается сохранение чувствительности, наглядности индикационного эффекта и работоспособности аэрозольного устройства, что существенно улучшает характеристики предлагаемого способа.

Таблица 5

Результаты сравнительной оценки известного и разработанного способов обнаружения окислителей

Способ обнаружения	Наличие осадка после 1 года хранения	Работоспособность АУ после 1 года хранения	Наличие осадка после 2 лет хранения	Сохранение работоспособности АУ после 2 лет хранения
Способ с крахмалом без дополнительной обработки	Следы	Работоспособность сохраняется, но чувствительность к окислителям и наглядность ухудшаются.	Следы	Работоспособность утрачена
Способ с дополнительно обработанным крахмалом	Отсутствует	Работоспособность сохраняется	Отсутствует	Работоспособность, чувствительность и наглядность сохраняются

Аэрозольное устройство для обнаружения агрессивных химических веществ окислительного характера приведено на рис. 9.



Рис. 9 Аэрозольное устройство для обнаружения агрессивных химических веществ окислительного характера (вид спереди и сзади)

Индикационный эффект от агрессивных химических веществ окислительного характера приведен на рис. 10.

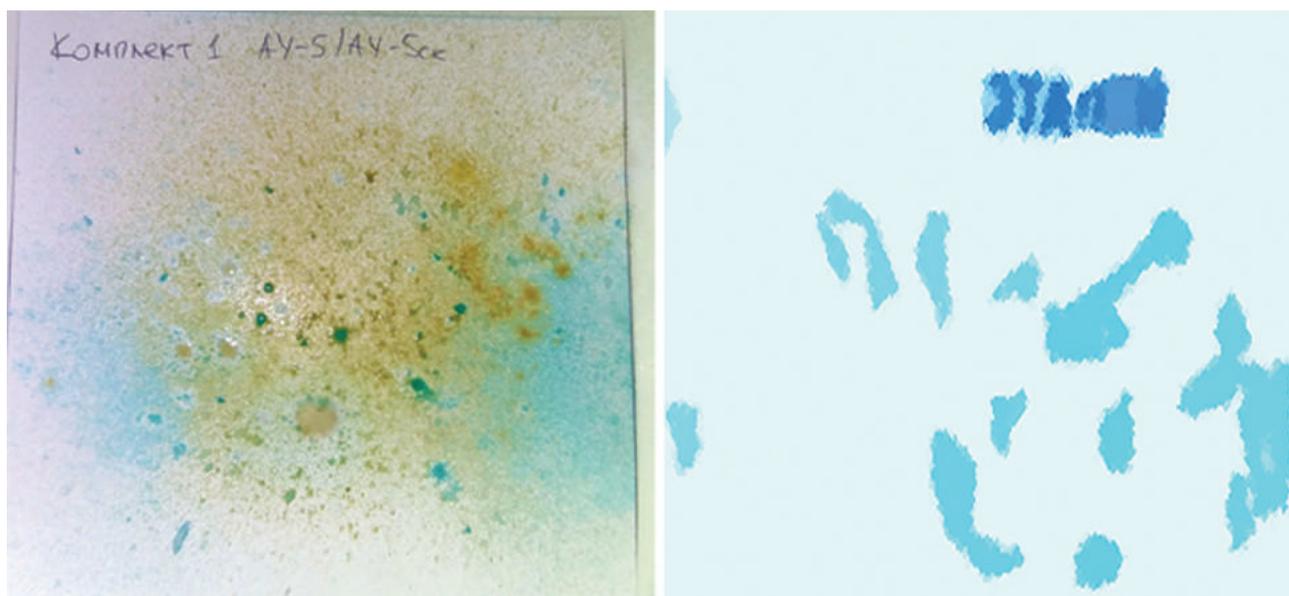


Рис. 10. Характер индикационного эффекта от агрессивных химических веществ окислительного характера

Помимо обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными АХОВ окислительного характера данное аэрозольное устройство может использоваться для контроля качества дезинфекции поверхностей при применении дезинфицирующих веществ окислительного характера, например, гипохлорита кальция, перекисных соединений и др. При этом, если спустя 0,5–1,0 часа после проведения дезинфекции поверхности с помощью АУ-6 будет обнаружено на ней наличие веществ окислительного характера (дезинфицирующих средств), то это может служить основанием для выдачи заключения о проведенной дезинфекции анализируемой поверхности.

2.6. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов соединениями урана

При авариях на объектах атомной энергетики, сопровождающихся выбросом ядерного топлива, выявление мест сосредоточения выбросов альфа-излучателей существующими приборами радиационного контроля затруднено вследствие сильного гамма-излучения.

Обедненный уран и его соединения, являющиеся компонентами отработанного ядерного топлива, образующегося при работе атомных электростанций в качестве твердых и жидких радиоактивных отходов, являются довольно сильными ядами и могут вызвать отравление организма.

Последствия использования обедненного урана в артиллерийских боеприпасах, которые применялись в Югославии и Ираке, еще до конца не установлены. Поэтому актуальной задачей является обнаружение наряду с высокорadioактивным ураном также и урана с относительно низкой радиоактивностью.

С целью обнаружения соединений урана разработан комплект аэрозольных устройств, также размещенных в кейсе [40]. В состав комплекта входит два аэрозольных устройства. Первое устройство (АУ-9/1) служит для перевода соединений урана в растворимую форму (рис. 11). Второе устройство (АУ-9/2) служит для обнаружения растворимых форм соединений урана (рис. 12).



Рис. 11. Аэрозольное устройство для перевода соединений урана в растворимую форму АУ-9/1 (вид спереди и сзади)



Рис. 12. Аэрозольное устройство для обнаружения соединений урана АУ-9/2 (вид спереди и сзади)

Характер индикационного эффекта от соединений урана приведен на рис. 13.



Рис. 13. Характер индикационного эффекта от соединений урана

2.7. Способ экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов неизвестным ААХОВ

В случае, если тип загрязнения поверхности известен, то для обнаружения установленной группы ААХОВ используют одно соответствующее аэрозольное устройство. Если же тип загрязнения неизвестен, то проводят обнаружение последовательно всеми четырьмя аэрозольными устройствами на различных участках обследуемой поверхности. Заключение о характере загрязнения делается в соответствии с рекомендациями (табл. 6).

Таблица 6

Характер загрязнения поверхности в зависимости от показаний АУ

№ п/п	Наличие характерного индикационного характера				Возможный тип загрязнителя
	АУ-2	АУ-3	АУ-5	АУ-6	
1	-	-	-	-	Загрязнение отсутствует
2	+	-	-	-	Присутствуют продукты щелочного характера за исключением аммиака и гидроксила аммония

3	-	+	-	-	Присутствуют продукты кислого характера (соляная, уксусная, фосфорная, разбавленная серная кислоты и др.)
4	-	-	+	-	Присутствуют производные гидразина (диметилгидразин, метилгидразин и др.)
5	-	-	-	+	Присутствуют продукты окислительного характера (хлор, бром, пероксид водорода, гипохлорит натрия, гипохлорит кальция и др.)
6	+	-	+	-	Присутствует аммиак или гидроксил аммония (большие концентрации определяются по запаху)
7	-	+	-	+	Возможно наличие азотной или концентрированной серной кислоты

2.8. Способ экспресс-обнаружения загрязненности воды известным и неизвестным ААХОВ и соединениями урана

Аэрозольные устройства с индикаторными рецептурами могут использоваться для обнаружения загрязненности воды различных водоисточников известным или неизвестным ААХОВ. В случае, если тип загрязнения воды известен, то для обнаружения установленной группы ААХОВ используют одно соответствующее аэрозольное устройство. Для этого в прозрачную стеклянную или пластиковую тару отбирают пробу воды объемом около 50 мл. Затем в отобранную пробу с помощью соответствующего аэрозольного устройства проводят кратковременное (3–4 нажатия на головку насоса-распылителя) распыление индикаторной рецептуры, раствор перемешивают и наблюдают появление характерного индикационного эффекта. Чувствительность обнаружения загрязнения воды ААХОВ составляет порядка $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл.

Характер индикационного эффекта от продуктов щелочного характера, продуктов кислого характера, производных гидразина и аммиака,

продуктов окислительного характера в сравнении с холостой пробой приведен на рис. 14–18.

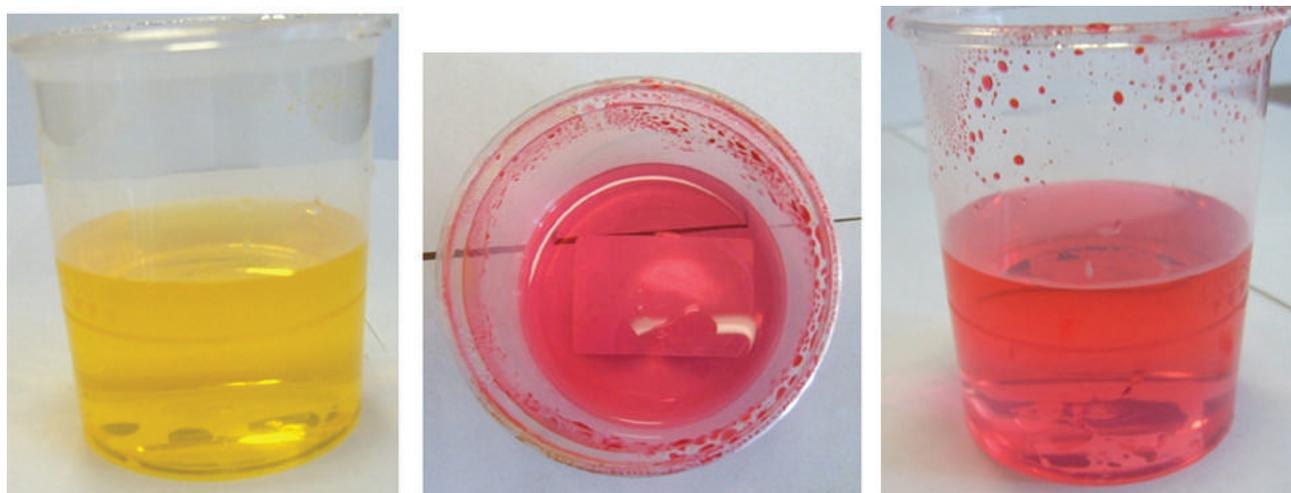


а

б

в

Рис. 14. Характер индикационного эффекта от химических веществ щелочного характера: а — холостая; б — со щелочью (вид сверху); в — со щелочью (вид сбоку)

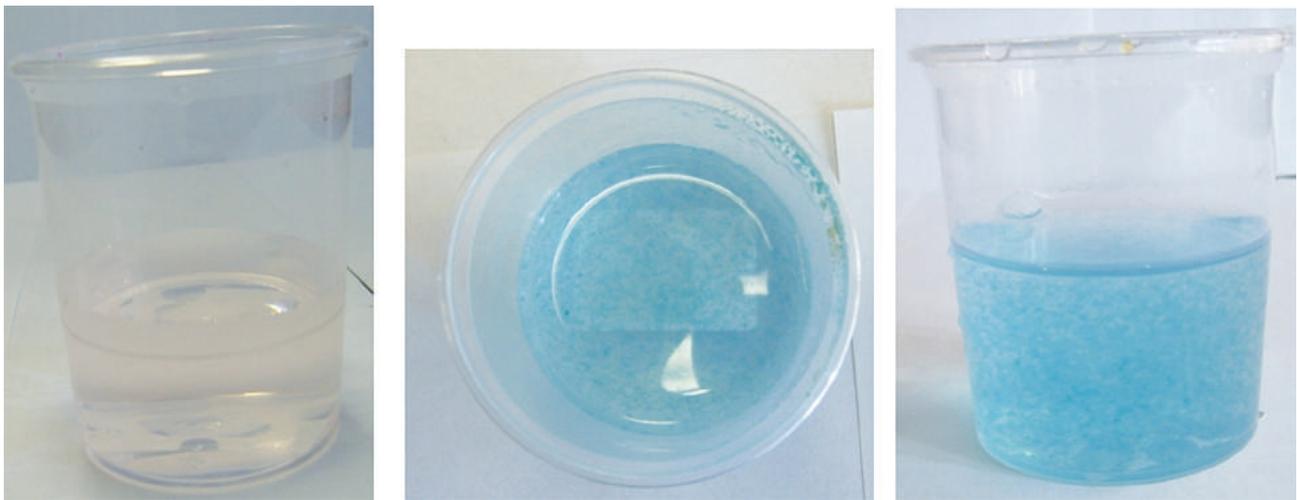


а

б

в

Рис. 15. Характер индикационного эффекта от химических веществ кислого характера: а — холостая; б — со щелочью (вид сверху); в — со щелочью (вид сбоку)

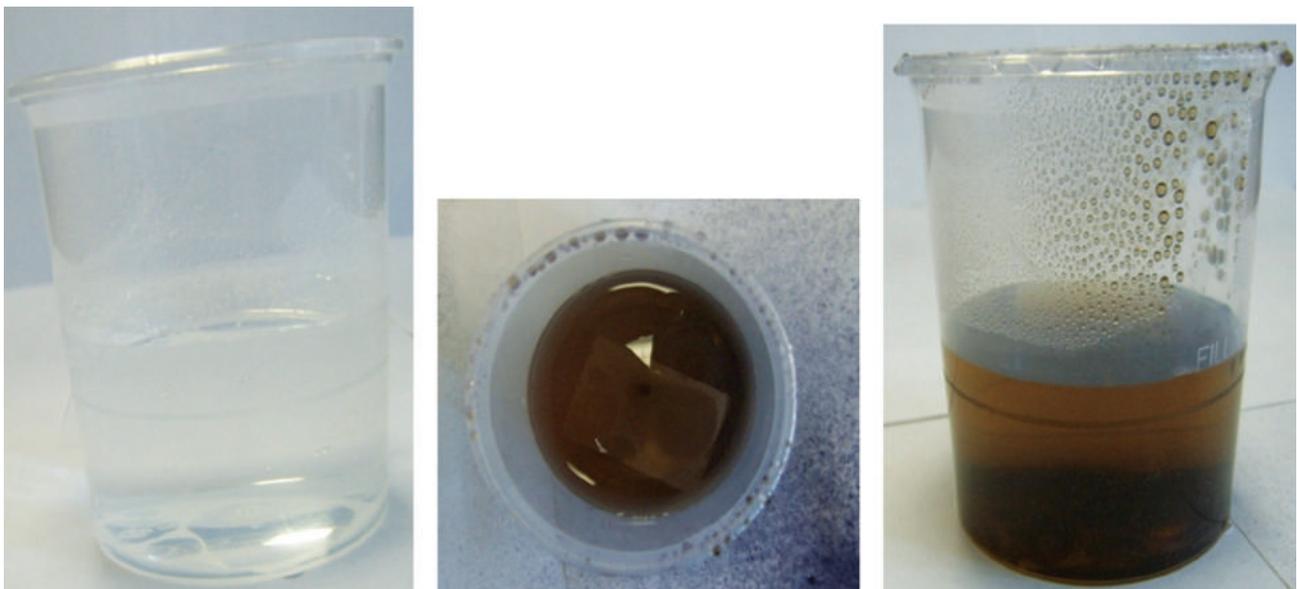


а

б

в

Рис. 16. Характер индикационного эффекта от производных гидразина и аммиака: а — холостая; б — со щелочью (вид сверху); в — со щелочью (вид сбоку)



а

б

в

Рис. 17. Характер индикационного эффекта от веществ окислительного характера: а — холостая; б — с веществом окислительного характера (вид сверху); в — с веществом окислительного характера (вид сбоку)

Как следует из рис. 14, 15, и 16, использование АУ-2, АУ-3, АУ-5 позволяет определить наличие в воде, соответственно: продуктов щелочного, кислого характера; производных диметилгидразина и аммиака. При этом появляется характерный индикационный эффект, как в случае

обнаружения загрязненности поверхностей объектов. В случае присутствия в воде продуктов окислительного характера при использовании АУ-6, спустя 3–4 мин., появляется индикационный эффект коричневого цвета, отличающийся от индикационного эффекта на загрязненных поверхностях (синего цвета). Это объясняется тем, что реакция окисления йодистого калия до свободного йода протекает в кислой среде, а вода имеет слабощелочную среду. Кроме того, в водной среде, имеющей слабощелочную среду, происходит частичное разложение крахмала индикаторного состава на глюкозу и фруктозу, которые с йодом дают коричневое окрашивание.

Поэтому для обнаружения в воде продуктов окислительного характера необходимо одну-две капли исследуемой воды нанести на фильтр, затем обработать этот фильтр содержимым АУ-3ск для создания кислой среды и потом провести распыление индикаторной рецептуры на окислители из АУ-6. В случае наличия в воде продуктов окислительного характера на поверхности фильтра спустя 1–2 мин. появляется характерное синее окрашивание (рис. 18).



а



б

Рис. 18. Характер индикационного эффекта от веществ окислительного характера, растворенных в воде: а — в воде присутствуют вещества окислительного характера; б — окраска эталона АУ-6

Если тип загрязнения ААХОВ неизвестен, то осуществляют отбор 4 проб воды и проводят обнаружение последовательно всеми четырьмя

аэрозольными устройствами (АУ-2, АУ-3, АУ-5 и АУ-6). Заключение о характере загрязнения делается в соответствии с рекомендациями табл. 7.

Таблица 7

Характер загрязнения воды в зависимости от показаний АУ

№ п/п	Наличие характерного индикационного характера				Тип загрязнителя
	АУ-2	АУ-3	АУ-5	АУ-6	
1	-	-	-	-	Загрязнение отсутствует
2	+	-	-	-	Присутствуют продукты щелочного характера за исключением аммиака и гидроксила аммония
3	-	+	-	-	Присутствуют продукты кислого характера (соляная, уксусная, фосфорная, разбавленная серная кислоты и др.)
4	-	-	+	-	Присутствуют производные гидразина (диметилгидразин, метилгидразин и др.)
5	-	-	-	+	Присутствуют продукты окислительного характера (хлор, бром, пероксид водорода, гипохлорит натрия, гипохлорит кальция и др.)
6	+	-	+	-	Присутствует аммиак или гидроксил аммония (большие концентрации определяются по запаху)
7	-	+	-	+	Возможно наличие азотной или концентрированной серной кислоты и других кислот, проявляющих окислительные свойства

Если цвет отобранной пробы воды маскирует индикационный эффект, то отбор пробы осуществляют с помощью обеззоленного фильтра, входящего в комплект ПХЛ МТ; обнаружение загрязненности воды осуществляют на этом фильтре.

Аэрозольное устройство АУ-9/2 может также использоваться для обнаружения загрязненности воды соединениями урана и солями железа. Для этого в пробу воды проводят распыление индикаторной рецептуры

из АУ-9/2 и наблюдают появление характерного индикационного эффекта в соответствии с рис. 19.

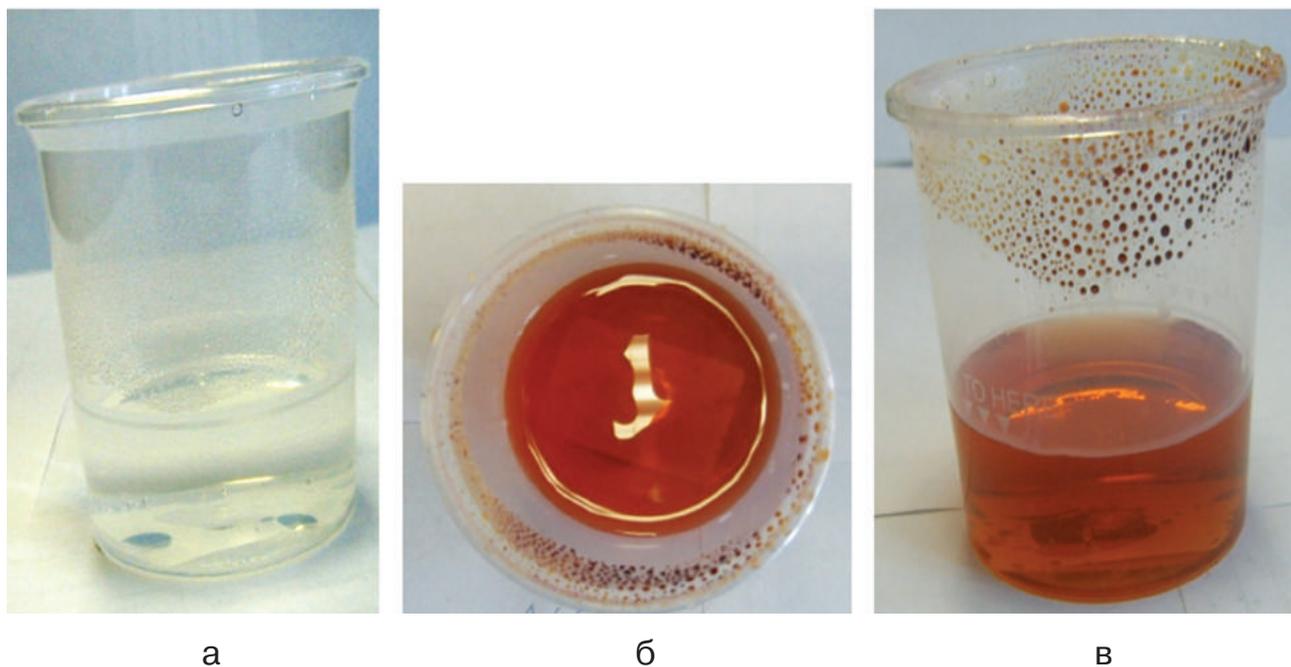


Рис. 19. Характер индикационного эффекта от соединений урана и железа:
а — холостая; б — с соединениями урана или железа (вид сверху);
в — с соединениями урана или железа (вид сбоку)

ГЛАВА 3.

Портативная химическая экспресс- лаборатория модульного типа (ПХЛ МТ)

3.1. Устройство, состав и возможности портативной химической экспресс-лаборатории модульного типа (ПХЛ МТ)

В числе актуальных задач по обеспечению мероприятий по РХБ защите населения является формирование приборного парка химико-аналитических лабораторий и приборов экспресс-анализа проб, основанных на новых технологических решениях, обеспечивающих проведение групповой индикации опасных химических веществ с последующей идентификацией обнаруживаемых веществ с помощью компьютерной обработки ее результатов.

Для оперативного и качественного выполнения стоящих задач подразделения и формирования МЧС России, занимающиеся вопросами РХБ защиты населения, должны иметь, в том числе, соответствующие средства экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов агрессивными химическими веществами, а также средства контроля качества обеззараживания объектов [41–42].

Одним из главных направлений работы является обеззараживание возникших очагов загрязнения путем проведения дегазации, дезактивации и дезинфекции (уничтожения в окружающей среде возбудителей инфекционных болезней). Обеззараживание можно осуществлять физическими, химическими, биологическими и комбинированными способами.

Согласно существующим требованиям дезинфекционная обработка поверхностей проводится с учетом установленных норм расхода рецептуры на единицу площади в зависимости от вида заражения: спорообразующими или неспорообразующими формами микроорганизмов. Невыполнение требований по нормам расхода дезинфектантов может привести к наличию остаточной обсемененности объектов, что может служить источником инфицирования.

Поэтому о полноте дезинфекции предлагается судить по наличию остаточного количества дезинфицирующих веществ на поверхностях объектов.

В связи с этим разработка средств экспресс-контроля наличия дезинфицирующих веществ на поверхностях объектов несомненно представляет собой актуальную задачу.

В настоящее время известны способы определения качества дезинфицирующих рецептур окислительного характера в растворах с помощью индикаторных бумаг (индикатор для полуколичественного определения активного хлора в дезинфицирующих растворах хлорной извести и гипохлоритов натрия и кальция).

Индикаторные бумаги и индикаторные салфетки типа «Дезиконт-хлор» могут использоваться и для качественного определения следов хлорсодержащих дезинфицирующих средств на поверхностях медицинского, пищевого оборудования и стенах помещений после проведения дезинфекции. Однако режимы их использования по данному назначению до настоящего времени не отработаны, перед проведением обнаружения они должны смачиваться водой, что вызывает необходимость доукомплектования их дополнительной капельницей. Работоспособность индикаторных салфеток сохраняется только при температурах выше плюс 5 °С. Срок их хранения в продажной упаковке составляет 12 месяцев, а во вскрытой упаковке они должны быть использованы в течение не более 3 суток.

Салфетки «Дезиконт-хлор» представляют собой полоски бумагоосновы размером 50×50 мм, пропитанные индикаторным составом и упакованные по 1, 3, 5 или 10 шт. в пакетики из металлизированной пленки.

Чувствительность индикаторной салфетки — 5.10–1 мг/л по активному хлору. Определение следов дезинфицирующих средств проводится визуально по появлению от бледно-розовой до коричневой окраски индикаторной салфетки после контакта с проверяемой поверхностью. Для проведения обнаружения салфетку необходимо предварительно смочить водой, а затем протереть ею обследуемую поверхность.

Салфетки изготовлены НПФ «ВИНАР» в соответствии с ТУ 2642-031-11764404-2003. Гарантийный срок хранения салфеток — 12 месяцев. Условия хранения: при температуре от плюс 5 до плюс 40 °С, относительной влажности 80%, исключая попадание прямых солнечных лучей,

воздействие паров химических веществ, воды, атмосферных осадков. Допускается транспортирование при температуре минус 15 °С.

В ПХЛ МТ реализованы способ и состав индикаторной рецептуры для экспресс-обнаружения различных веществ окислительного характера на поверхностях объектов с помощью аэрозольного устройства.

Основными источниками ЧС химического характера являются опасные техногенные происшествия, которые могут возникнуть на химически опасных объектах, а также при транспортировке агрессивных химических веществ.

Химически опасные объекты, а также объекты хранения запасов ракетных топлив, наличие более тысячи могильников с захоронением опасных химических отходов, масштабная транспортировка опасных химических веществ автомобильным, железнодорожным и трубопроводным транспортом, а также угроза террористических проявлений с применением опасных химических веществ создают существенные угрозы безопасности.

Одним из мероприятий, способствующих снижению риска проявления опасностей, является своевременное выявление нарушений в технологии хранения и перевозки опасных грузов, неисправностей в техническом состоянии подвижного состава и состоянии потенциально опасных объектов, примыкающих к транспортной инфраструктуре.

Другая немаловажная задача связана с определением масштабов загрязнения окружающей среды от эмиссии загрязняющих природную среду агрессивных химических веществ с подвижного состава, железнодорожного полотна и от аварий, сопровождающихся выбросами опасных и загрязняющих веществ в окружающую среду, а также степени загрязненности объектов и отдельных участков территорий до и после проведения специальной обработки.

В современной аналитической практике для экспресс-обнаружения выбираются методы, позволяющие при минимально необходимом количестве оборудования и материалов, минимальном количестве и сложности процедур обеспечить достаточную быстроту появления и контрастность возникающего индикационного эффекта в отсутствие фонового сигнала [31–34].

В настоящее время для экспресс-обнаружения агрессивных химических веществ разработаны аэрозольные устройства со специфическими индикаторными рецептурами, описанные выше [35–41].

Применительно к условиям ЧС требования к средствам обнаружения необходимо расширить. Метод должен обеспечивать обнаружение веществ на покрытиях различных типов и цветов, необработанных металлических поверхностях, в том числе и в присутствии продуктов коррозии и загрязнений. Кроме того, должны обеспечиваться проведение обнаружения в гетерогенных условиях на поверхности раздела фаз в случае работы с твердыми или газообразными дезинфицирующими веществами и широкий диапазон рабочих температур.

Наряду с аналитическими требованиями большое значение имеют эксплуатационно-технические требования, рассчитанные на применение средства работниками без специальной подготовки в области химического анализа. Поэтому создаваемые средства экспресс обнаружения агрессивных химических веществ, а также дезинфицирующих веществ окислительного характера для работы в условиях ЧС должны быть простыми, удобными в эксплуатации, позволять за короткое время проводить обнаружение без какой-либо специальной подготовки, а массогабаритные характеристики средств должны быть минимальными и применимыми в полевых условиях.

Такие средства должны быть изготовлены из материалов, устойчивых к влаге, органическим растворителям, топливам, тепловым воздействиям, коррозии; сохранять свою эффективность при эксплуатации в агрессивных условиях, при хранении и транспортировании.

Для обеспечения низкой стоимости изделия и себестоимости проведения одного анализа материалы и вещества, используемые при их изготовлении, должны быть доступны на отечественном рынке (желательно отечественного производства), нетоксичны для человека и окружающей среды. Технология изготовления должна быть приспособлена к производству с использованием серийно выпускаемой оснастки и оборудования [41].

Исходя из этого, были сформированы основные требования к портативной химической экспресс-лаборатории модульного типа (ПХЛ МТ), приведенные в табл. 8.

Основные требования к ПХЛ МТ

№ п.п.	Требования	Необходимое значение параметра
1	Необходимость непосредственного контакта оператора с обследуемой поверхностью	Нет
2	Обнаружение твердых и жидких дезинфицирующих веществ окислительного характера	Да
3	Контроль площади загрязнения	Да
4	Возможность работы с вертикальными и наклонными поверхностями из различных материалов	Да
5	Удобные антропометрические параметры	Да
6	Герметичность и пылебрызгозащищенность конструкции	Да
7	Применение нетоксичных веществ при изготовлении	Да
8	Применение коррозионно-активных веществ при изготовлении	Нет
9	Доступность компонентов, материалов и устройств на отечественном рынке	Да
10	Возможность быстрой подготовки устройства к работе	Да
11	Необходимость предварительного отбора и подготовки проб	Нет
12	Возможность дальнейшего лабораторного исследования объекта	Да
13	Сохранение свойств в присутствии загрязнений (топливо, масла, продукты коррозии)	Да
14	Возможность обнаружения окислителей при их разбавлении атмосферными осадками, поверхностными водами	Да
15	Возможность многократного использования одного устройства	Да
16	Срок хранения при температуре от 0 до 25°C, лет, не менее	2
17	Диапазон рабочих температур, °C	от 0 до +50
18	Время проявления индикационного эффекта, мин.	1

В настоящее время осуществлена разработка опытного образца портативной химической экспресс-лаборатории модульного типа (ПХЛ МТ) в составе трех однотипных модулей.

Модуль 1 предназначен для обнаружения с помощью аэрозольных устройств на поверхностях объектов в виде выседающего аэрозоля и капельно жидком состоянии агрессивных аварийно химически опасных веществ кислого и щелочного характера, окислителей и производных гидразина.

Модуль 2 предназначен для обнаружения соединений урана.

Модуль 3 содержит имитационные рецептуры для проверки годности аэрозольных устройств модулей 1 и 2 и обучения работе с ними операторов.

ПХЛ МТ будет предназначаться для экспресс-обнаружения наличия агрессивных химических веществ и соединений урана на поверхностях различных объектов.

Внешний вид типового кейса (модуля) приведен на рис. 20.



Рис. 20. Типовой модуль ПХЛ МТ в закрытом положении

Тип модуля обозначается в белом квадрате справа.

Основные характеристики типового аэрозольного устройства (АУ) [42]:

время обнаружения — не более 1 мин.;

кратность использования с одной зарядкой — не менее 50 раз;

масса АУ — около 150 г;

гарантийный срок хранения — 2 года;

интервал рабочих температур: от 0 до 50 °С.

Обнаружение загрязненности поверхностей объектов с помощью аэрозольных устройств осуществляется следующим образом:

на расстоянии 10–15 см от анализируемой поверхности проводят кратковременное распыление на нее индикаторной рецептуры из аэрозольного устройства путем многократного нажатия на насос-распылитель.

При наличии на поверхности объекта капель и аэрозолей агрессивных химических веществ или соединений урана появляется характерная окраска в соответствии с эталоном, нанесенным на каждое аэрозольное устройство. Загрязнение крупногабаритного объекта, например, железнодорожной цистерны, проводят не менее чем в 5 точках на поверхности объекта, обрабатывая индикаторной рецептурой площадь поверхности не менее 10 см².

Преимущества аэрозольного устройства:

малый удельный расход индикаторной рецептуры;

обеспечение требуемого порога чувствительности обнаружения агрессивных химических веществ с низкой летучестью и соединений урана;

обеспечение обнаружения агрессивных химических веществ, впитавшихся в лакокрасочные покрытия;

отсутствие необходимости в непосредственном контакте оператора с анализируемой поверхностью;

возможность использования для оценки качества обеззараживания поверхностей объектов.

Преимущества комплекта аэрозольных устройств, размещенных в кейсе, состоят в следующем:

удобство переноски и использования комплекта;

оптимальные массогабаритные характеристики;

обеспечение оперативного выявления агрессивных химических веществ на больших площадях поверхностей различных объектов.

Основные тактико-технические характеристики ПХЛ МТ:

рабочий интервал температур: от 0 до 50 °С;

появление наглядного индикационного эффекта, в соответствии с эталоном обеспечивается за время не более 1 мин.;

срок хранения ПХЛ МТ с индикаторными рецептурами — не менее 2 лет.

Особенности: ПХЛ МТ одной зарядкой рецептур обеспечивает многократное экспрессное проведение не менее 50 обнаружений загрязненности поверхностей различных объектов без непосредственного контакта с поверхностью, что позволяет оперативно принять решение на проведение необходимой специальной обработки поверхностей объектов.

Особую актуальность приобретает разработка ПХЛ МТ для ее использования в осенне-зимних и весенне-зимних условиях. В условиях отрицательных температур обнаружение загрязненности поверхностей объектов с помощью индикаторных трубок по паровой составляющей представляется затруднительным ввиду ограниченной летучести химических веществ. В данном случае необходимо проводить отбор проб с последующим их анализом в стационарных лабораториях, что значительно увеличивает время получения результатов анализа. Аэрозольные устройства, используемые в ПХЛ МТ, ввиду их небольших габаритов и применения нетоксичных рецептур перед проведением обнаружения могут размещаться во внутренних карманах обмундирования, вследствие чего они будут находиться в состоянии постоянной готовности к работе. В условиях более низких отрицательных температур с помощью входящих в состав ПХЛ МТ аэрозольных фильтров может быть произведен отбор проб протиранием обследуемой поверхности фильтров с последующим обнаружением загрязненности на фильтрах в обогреваемых палатках и других помещениях.

3.2. Комплект аэрозольных устройств для обнаружения агрессивных аварийно химически опасных веществ (модуль 1)

Модуль 1, содержащий четыре аэрозольных устройства (АУ), служит для обнаружения агрессивных аварийно химически опасных веществ (ААХОВ) щелочного и кислого характера, окислителей, производных гидразина, в том числе несимметричного диметилгидразина и аммиака.

В основу разработки были положены индикаторные рецептуры, описанные выше [39–41].

Данный модуль обеспечивает обнаружение практически всех типов агрессивных химических веществ, которые могут привести к получению химических ожогов, вызвать поражение органов дыхания, возгорание

и взрыв при проливе (просыпи) в случаях аварий и других нештатных ситуаций на химически опасных объектах. Для размещения и транспортировки АУ была предложена специальная конструкция кейса.

Внешний вид модуля № 1 в раскрытом положении приведен на рис. 21.



Рис. 21. Модуль 1 в раскрытом положении

Модуль 1 предназначен для обнаружения на поверхностях объектов в виде выседающего аэрозоля и капельно-жидком состоянии агрессивных химических веществ и состоит из 4-х типов аэрозольных устройств (АУ), в том числе:

АУ-2 для обнаружения веществ щелочного характера;

АУ-3 для обнаружения веществ кислого характера;

АУ-5 для обнаружения восстановителей: аммиака, несимметричного диметилгидразина (НДМГ), других производных гидразина;

АУ-6 для обнаружения веществ окислительного характера и осуществления контроля качества дегазации и дезинфекции поверхностей объектов при использовании дегазирующих и дезинфицирующих рецептур окислительного характера.

Модуль может использоваться также для обнаружения загрязненности воды ААХОВ в соответствии с разделом 2.8.

Кроме аэрозольных устройств в состав модуля входят запасные насосы-распылители, которые используются при выходе из строя основных насосов-распылителей, вставленных в аэрозольные устройства, а также фильтры для отбора проб протираемым анализируемой поверхностью площадью 10 см² в случаях сильноокрашенных поверхностей, затрудняющих обнаружение наличия индикационного эффекта.

Если цвет отобранной пробы воды маскирует индикационный эффект, то отбор пробы осуществляют с помощью обеззоленного фильтра, входящего в комплект ПХЛ МТ, и обнаружение загрязненности воды осуществляют на этом фильтре.

3.3. Комплект аэрозольных устройств для обнаружения соединений урана (модуль 2)

Модуль 2 предназначен для обнаружения соединений урана.

Модуль 2 с индикаторными рецептурами для обнаружения соединений урана в раскрытом положении приведен на рис. 22.

В его состав входят два аэрозольных устройства АУ-9/1, служащие для перевода соединений урана в растворимую форму, и два аэрозольных устройства АУ-9/2, служащие для обнаружения растворимых форм соединений урана. Кроме аэрозольных устройств в состав модуля входят также запасные насосы-распылители, которые используются при выходе из строя основных насосов-распылителей, вставленных в аэрозольные устройства, а также фильтры для отбора проб в случаях сильноокрашенных поверхностей.

В качестве ограничений работы модуля необходимо указать, что соединения железа могут вызывать аналогичное окрашивание. Поэтому проведение обнаружения соединений урана на железных поверхностях с помощью модуля 2 проводить нецелесообразно. При этом неметаллические поверхности, алюминиевые поверхности и поверхности из нержавеющей стали не вызывают появление аналогичного урану индикационного эффекта.

Модуль может также использоваться для обнаружения загрязненности воды соединениями урана и солями железа. Для этого в пробу воды проводят распыление индикаторной рецептуры из АУ-9/2 и наблюдают появление характерного индикационного эффекта в соответствии с рис. 19.



Рис. 22. Модуль 2 в раскрытом положении

3.4. Комплект аэрозольных устройств с имитационными рецептурами для обучения операторов работе с ПХЛ МТ и проверке ее работоспособности (модуль 3)

С целью проверки годности аэрозольных устройств и обучения операторов работе с аэрозольными устройствами используется модуль 3 в составе пяти аэрозольных устройств с имитационными рецептурами для всех аэрозольных устройств модулей 1 и 2.

Модуль 3 [39–43] с имитационными рецептурами в раскрытом положении приведен на рис. 23.

Модуль 3 содержит имитационные рецептуры в составе пяти типов АУ, в том числе на:

вещества щелочного характера АУ-2ск (рис. 24);

вещества кислого характера АУ-3ск (рис. 25);

производные гидразина и аммиака АУ-5ск (рис. 26);



Рис. 23. Модуль 3 с имитационными рецептурами в раскрытом положении

вещества окислительного характера АУ-6ск (рис. 27);
соединения урана АУ-9ск (рис. 28).



Рис. 24. АУ-2ск с имитационной рецептурой на вещества щелочного характера



Рис. 25. АУ-3ск с имитационной рецептурой на вещества кислого характера



Рис. 26. АУ-5ск с имитационной рецептурой на производные гидразина и аммиак



Рис. 27. АУ-6ск с имитационной рецептурой на вещества окислительного характера



Рис. 28. АУ-9ск с имитационной рецептурой на урансодержащие соединения

В качестве имитатора веществ щелочного характера использован 10%-ный водный раствор гидроксида натрия.

В качестве имитатора веществ кислого характера использован 10%-ный водный раствор соляной кислоты.

В качестве имитатора веществ восстановительного характера использован 10%-ный водный раствор аммиака.

В качестве имитатора веществ окислительного характера использован 3%-ный водный раствор перекиси водорода.

В качестве имитатора на соединения урана использован 1%-ный водный раствор хлорного железа.

ГЛАВА 4.

Анализ и способы решения проблемы утилизации и конверсии гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина

4.1. Способы утилизации токсичных отходов производства гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина

Экологические проблемы при использовании гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина возникли с появлением первых ракет. В настоящее время гидразин и несимметричный 1,1-диметилгидразин используются весьма широко на ракетах самого различного назначения. Чтобы понять значение этой проблемы для Российской Федерации и других регионов мира достаточно посмотреть масштабы использования гидразиновых горючих. Это космодром Байконур (Казахстан), космодромы Плесецк, Восточный, Капустин Яр (Россия). Космодромы для запусков ракет самого различного назначения имеют США, Франция, Япония, Китай, Индия, Италия, Израиль, Бразилия и другие страны.

Несимметричный 1,1-диметилгидразин широко применяется в ракетной технике и баллистических ракетах. В частности: на носителе «Протон» («Протон-К», «Протон-КМ»); на носителях «Днепр» (созданном на базе подлежащих ликвидации межконтинентальных баллистических ракет РС-20), «Циклон» («Циклон-2», «Циклон-3»), «Космос» («Космос-ЗМ»); на носителях «Зыбь» (разработана на базе морской ракеты Р-27), «Штиль-1,2, 2Р» (разработаны на базе морской ракеты Р-29), «Рокот», «Стрела» (разработаны на базе ракеты РС-18Б), «Прибой», «Риф-МА» также используют в качестве топлива несимметричный 1,1-диметилгидразин.

Несимметричный 1,1-диметилгидразин используется в двигательных установках пилотируемых кораблей и автоматических спутников (Фобос-Грунт — 7,5 тонн топлива), орбитальных и межпланетных станций; в многоразовых космических кораблях «Буран» (до 14 тонн топлива, горючее — «аэрозин»).

Широко используют гидразинные горючие и НДМГ и другие государства: это американские ракеты семейства «Титан» (LGM-25С (горючее — аэрозин), «Titan-IVA», «Titan-IVB» (первая и вторая ступени — горючее — «аэрозин»)); «Спейс Шаттл (специальная двигательная установка орбитального маневрирования корабля «Спейс Шаттл», состоит из двух ЖРД, работающих на монометилгидразине)», космический модуль, осуществивший высадку человека на Луну (1,1–диметилгидразин); китайские — семейства «Ветер Востока» («Дун Фэн-3,4,5», DF-3,4,5) (1, 1–диметилгидразин). Количество стран, использующих в качестве ракетного горючего 1,1–диметилгидразин, увеличивается (Северная Корея: ракеты «Тэпходон-1,2»; Иран: ракеты «Сафир»). Таким образом, можно утверждать, что использование гидразинных горючих, в частности, в ракетно-космической технике, обусловлено их особыми эксплуатационными свойствами и замены им, как горючему, в будущем не предвидится.

Проблема утилизации компонентов жидкого ракетного топлива (КЖРТ) очень остро встала в Российской Федерации в начале 90-х годов [44–56]. Это было вызвано подписанием Договоров об ограничении стратегических наступательных вооружений, модернизацией ВВТ и наметившейся тенденцией перехода от жидкостных стратегических ракет к твердотопливным. Кроме того, в результате распада СССР большое количество самых современных складов КЖРТ осталось за пределами России.

Необходимость утилизации в достаточно сжатые сроки большого числа таких образцов военной техники, как: ракетные комплексы подводного базирования; наземные подвижные ракетные комплексы; шахтные установки, привела к возникновению серьезных экологических проблем при их утилизации (уничтожении). Поэтому разработка экологически безопасных технологий утилизации ракетной техники и КЖРТ является весьма актуальной и сложной научно-технической задачей.

Основная проблема в утилизации ракетной техники состоит в высокой токсичности ракетных топлив и продуктов их сгорания. С другой стороны, их утилизация путем простого уничтожения является и экономически, и технологически несостоятельной. Ориентируясь на потребности МО РФ в утилизации КЖРТ, прорабатываются возможные направления утилизации гидразина и его производных не путем простого их уничтожения, а с получением на их основе полезной продукции производственно-технического назначения с учетом требований экономики и экологии.

Гидразин и его производные, кроме использования в качестве горючего для ракетного топлива, применяются также во многих областях техники, что открывает широкие возможности для утилизации вышедшего из кондиции продукта и некоторых отходов его производства непосредственно или после небольшой доработки. Возможные области применения [57–88]:

антиоксидант в воде для бойлеров и для прекращения коррозии;

источник энергии в топливных элементах;

восстанавливающий агент в технологиях регенерации металлов (меди, никеля и др.);

в качестве исходного или промежуточного соединения в производстве пестицидов, взрывчатых веществ, регуляторов роста растений, фармацевтике; в производстве красителей, антипиренов, катализаторов полимеризации и в производстве ряда других химических продуктов;

в качестве добавки к стеклянной массе для устранения ее тусклости;

в качестве реагента для улавливания диоксида углерода и меркаптанов из промышленных газов, чтобы предотвратить их выпуск в атмосферу;

в качестве удлинителя полимерной цепи при полимеризации уретанов и др.

Получение аммиака из некондиционного гидразина

Одним из способов утилизации гидразина, который оказывает минимальное воздействие на окружающую среду и в то же самое время приводит к получению ценных продуктов, является каталитическое гидрирование гидразина с получением аммиака. Показано, что катализаторы на основе благородных металлов весьма эффективны, поэтому для разложения окислитель не требуется.

Сравнительно недавно был предложен несколько модифицированный способ превращения гидразина в аммиак путем гидрирования раствора гидразина над платиновым или палладиевым катализатором при температуре 0–250 °С (предпочтительно при 100–150 °С) и давлении 345–3450 кПа в присутствии примерно 0,1–10 молей водорода на каждый моль гидразина.

В качестве катализатора обычно пригодны для гидрирования гидразина металлы VIII группы Периодической системы химических элементов, особенно Pt, Pd, Ni и Co. Металлы наносят на твердые носители, например: уголь, оксид алюминия, диоксид кремния, в количестве 0,5–5%. После выхода из реактора поток смешанных фаз поступает в сепаратор,

где удаляется избыток водорода, а жидкая фаза поступает во фракционирующую колонну для удаления аммиака. Водород возвращается в цикл. Этим способом можно превращать в аммиак как концентрированные, так и разбавленные растворы гидразина.

Использование гидразина для химической дезактивации оборудования атомных электрических станций

Не отвечающий требованиям технических условий после длительного хранения гидразин или его высококонцентрированные водные растворы могут быть использованы для дезактивации оборудования атомных электростанций, в частности — для удаления эксплуатационных радиоактивных отложений с поверхности оборудования первых контуров АЭС. После обработки оборудования кислыми растворами, содержащими перманганат калия, и водным раствором пероксида водорода проводят обработку водным раствором оксиэтилидендифосфоновой кислоты с гидразином или водным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты с ацетатом аммония и гидразином. Причем аммиак, который может содержаться в водном растворе гидразина, не мешает дезактивации, а иногда его надо вводить дополнительно. Приведенные способы позволяют: повысить эффективность дезактивации; снизить дозовые нагрузки на обслуживающий персонал АЭС; уменьшить количество радиоактивных отходов. Известно также об использовании водного раствора аммиака и гидразина для дезактивации оборудования ядерных паропроизводящих установок.

Гидразин может использоваться и в других областях атомной промышленности. Например, гидразин, как восстановитель, предложен для очистки урана от технеция [57–60] и плутония [61], для извлечения серебра из отработанных радиоактивных сорбентов. При этом достигается высокая очистка урана от технеция и урана от плутония. Водные растворы гидразина невысокой концентрации могут использоваться при переработке жидких радиоактивных отходов, образующихся при регенерации облученного ядерного топлива с целью повышения извлечения из растворов технеция и других трансурановых элементов [61]. Восстанавливающие свойства гидразина позволяют использовать его в способе концентрирования радиоактивного йода [62–66].

Использование отходов гидразина для получения благородных и других металлов.

Гидразин находит применение для извлечения платиновых металлов из шламов [64], в частности — из шламов, находящихся на поверхности аппаратов химических установок. Способ позволяет повысить степень извлечения платиноидов с поверхности аппаратов вплоть до их полного извлечения. Также с помощью гидразина из отработанных катализаторов получают палладий.

Отходы гидразина могут найти применение в способах добычи и извлечения благородных металлов — золота, серебра. Так, например, в гидрометаллургии предложен способ извлечения золота из содержащих хлор растворов подземного и кучного выщелачивания, а также гальваностокков. С учетом спецификации процесса и получения в растворах различных сопутствующих соединений способ позволяет использовать в качестве восстановителя отходы гидразина различной концентрации и чистоты.

С целью повышения извлечения золота и меди при флотации золотосодержащих и медных руд в процессе концентрирования предложено использовать разбавленные растворы солянокислого гидразина. Солянокислый гидразин может найти применение при регенерации железомеднохлоридного травильного раствора, используемого в производстве печатных плат химическим травлением. При этом используется 10–20 г солянокислого гидразина на 1 кг стравленной меди и 20–50 г на 100 л травильного раствора в сутки.

Предложены способы получения ультрадисперсного порошка меди восстановлением оксида меди гидразин-гидратом и снизить его расход [62], а также особо чистой порошковой меди.

Применение отходов гидразина в буровой технике

В качестве газовыделяющего вещества гидразин может использоваться во вспененных тампонажных составах при бурении нефтяных, газовых и геологоразведочных скважинах. Водные растворы солянокислого гидразина в смеси с хинолином предложено использовать в способе повышения продуктивности скважин для предотвращения водородного охрупчивания стали, увеличения межремонтного периода скважин.

Применение гидразина для предотвращения коррозии в котельных установках

Введение гидразина в воду бойлерных установок позволяет удалять растворенный в воде кислород до его содержания менее 10 частей на

миллион, что значительно снижает коррозию оборудования. Процесс происходит при температуре 20–40 °С и давлении 3,5–10,5 кг/см².

Использование гидразина для очистки газовых выбросов

В РНЦ «ГИПХ» разработан метод синтеза хемосорбентов, пригодных для очистки газовых выбросов от оксидов азота, в котором в качестве исходного соединения для получения сорбентов используется вышедший из кондиции гидразин. Использование гидразина в таком качестве позволяет наряду с решением задачи защиты окружающей среды от выбросов токсичных веществ частично решить и задачу утилизации гидразина.

Показано, что эти хемосорбенты эффективно извлекают оксиды азота из газовых выбросов (степень извлечения $\approx 96\%$). Установлено также, что образующиеся в результате процесса хемосорбции нитросоединения являются эффективными ингибиторами коррозии. Оптимальная концентрация ингибирующей добавки соединений в 10–20% HCl составляет 0,05%.

Рассмотренные варианты обезвреживания и утилизации гидразина и его органических производных имеют ряд ограничений и не используют в полной мере его термодинамические свойства (1,1–диметилгидразин = 47,4 кДж/моль) и не используются свойства как ценного химического вещества.

Одним из рациональных путей утилизации гидразина — это использование его в качестве селективного катализатора в промышленном крупнотоннажном производстве целлюлозы как для гражданских целей, так и с целью получения отечественных порохов. Кроме того, целесообразно использовать ценные продукты конверсии гидразина во вновь открывающихся малотоннажных производствах.

4.2. Анализ методов обезвреживания (детоксикации) отходов существующих и вновь создаваемых гидразиновых производств

В связи с непрерывно повышающимися требованиями по экологической безопасности гидразина и его производных на производстве и для окружающей среды проводится в РФ и за рубежом постоянный поиск более эффективных методов уничтожения, нейтрализации или утилизации отходов, образующихся при производстве или эксплуатации гидразина.

В последнее время в литературе, в том числе патентной, описаны новые исследования по обезвреживанию отходов гидразиновых производств, по способам утилизации самого гидразина, его растворов, а также по методам индикации гидразина в воздухе производственных помещений, в сточных водах и по новым методам анализа гидразина и сопутствующих ему соединений.

Целями данного раздела работы были проведение анализа существующих и вновь предложенных методов обезвреживания отходов гидразиновых производств и разработка рекомендаций по способам обезвреживания и утилизации отходов, образующихся при производстве и эксплуатации гидразина.

Кроме того, необходимо было провести исследования по методам определения гидразина, хлора и аммиака в гидразине и гидразинсодержащих продуктах.

Методы получения гидразина

При производстве и использовании гидразина в зависимости от способа и стадии получения гидразина, места проведения образуются различные виды отходов. В связи с этим необходимо рассмотреть основные производственные способы получения гидразина, а также пути его перемещения перед непосредственным использованием в качестве компонента ракетного топлива.

Основным способом получения гидразина является метод Рашига, по которому гидразин получают из хлорамина и аммиака. Реакция проводится при температуре 160 °С и давлении 2,5–3,0 МПа. В процессе могут протекать побочные реакции, снижающие выход гидразина. В щелочном растворе наблюдается также разложение хлорамина.

Весь процесс получения гидразина очень сложен, требует большого внимания к соблюдению режима регламента и должен протекать в жестко контролируемых условиях.

Некоторые другие производные аммиака, например, мочевины, также могут быть «окислены» до гидразина в условиях, весьма сходных с условиями, применяемыми в синтезе Рашига. Реакция проводится при температуре около 100 °С и атмосферном давлении. Выход составляет примерно 60–65% от теоретического значения при расчете на гипохлорит.

Таким образом, получаемый гидразин может содержать незначительные примеси аммиака, хлора, воды и нелетучий остаток.

Гидразин получают также из ацетона, аммиака и пероксида водорода в несколько стадий. В основу технологических решений принят метод получения гидразингидрата окислением аммиака перекисью водорода через диметилкетазин (ДМКА). Реакция ацетона с аммиаком приводит к образованию имиона, после окисления которого получают 3,3-диметиллоксазирин. После реакции последнего с ацетоном и гидролиза образовавшегося азина получают гидразин. Ацетон возвращается в цикл.

Синтез ДМКА проводится в жидкой фазе при температуре 80–110 °С и под давлением 0,5–1,0 МПа в среде этанола. В реакции окисления аммиака перекисью водорода участвуют также ацетон и ацетонитрил. Последний в результате реакции частично переходит в ацетамид.

Из реакционной смеси с помощью ректификации удаляются вначале избыточный аммиак, затем этанол и непрореагировавшие ацетон и ацетонитрил. Отогнанные продукты возвращаются в процесс. Из оставшейся смеси также с помощью ректификации отделяется азеотроп «ДМКА-вода» от водного раствора ацетамида, который выводится из процесса в качестве отхода. Полученный азеотроп «ДМКА-вода» направляется в колонну гидролиза, в которой ДМКА, взаимодействуя с водой, разлагается на гидразингидрат и ацетон. Ацетон в этой же колонне выделяется из смеси и возвращается в процесс. Процесс гидролиза ДМКА проводится под давлением 0,2–0,5 МПа, при температуре 155–165 °С в кубе колонны и 100–125 °С — в ее верхней части. Выводимый из куба колонны гидразин-гидрат концентрируется двухступенчатой ректификацией до товарных кондиций.

Технологический процесс получения гидразингидрата состоит из следующих основных стадий:

- приготовление смеси органических продуктов;
- прием, стабилизация и выдача перекиси водорода;
- прием и выдача аммиака;
- синтез ДМКА;
- отгонка и абсорбция аммиака;
- отгонка легколетучих;
- отгонка азеотропа «ДМКА-вода»;
- гидролиз ДМКА и отгонка ацетона;
- очистка гидразингидрата от высококипящих примесей;
- отгонка товарного гидразингидрата;
- дистилляция кубовых остатков.

Технологический процесс на всех стадиях проводится в непрерывном режиме. Для получения гидразина можно использовать также гидразин-гидрат, который производится на других производствах для обеспечения потребностей отраслей, не связанных с ракетной техникой. В этом случае принята технология, основанная на дегидратации гидразингидрата твердым едким натром с последующим расслаиванием смеси на гидразиновый и щелочной слои. Из гидразинового слоя с помощью вакуумной ректификации выделяется товарный гидразин (амидол). Из щелочного слоя и кубового остатка ректификационной колонны выделяется гидразингидрат, возвращаемый в процесс. Образующийся при этом раствор едкого натра, загрязненный гидразином, является отходом производства и направляется на захоронение.

Технологический процесс получения амидола включает в себя следующие стадии:

дегидратация при температуре 75–78 °С в аппарате с пульсационным перемешивающим устройством;

ректификация в насадочной колонне периодического действия, работающей под вакуумом;

дистилляция под вакуумом щелочных растворов с выделением из них разбавленного водой гидразина, который концентрируется до гидразингидрата с помощью ректификации.

В состав производства входят также вспомогательные системы, предназначенные для очистки сдувок и вентвыбросов и сбора дренажей. Все процессы проводятся по периодической схеме.

Таким образом, состав и количество отходов существенно зависят от выбранного способа производства и от предъявляемых требований к гидразину по содержанию примесей.

Ниже приведены основные требования к качеству гидразина, выпускаемого в Российской Федерации, согласно ОСТ 6-02-32-82:

массовая доля основного вещества, % — не менее 99,5;

массовая доля воды, % — не более 0,4;

массовая доля аммиака, % — не более 0,1;

массовая доля нелетучего остатка, % — не более 0,002.

массовая доля примеси растворенного железа, % — не более 0,00005.

В цехе получения гидразина отходы и их количества определяются неполнотой реакции, образованием побочных продуктов, необходимостью промывки аппаратуры, контрольно-измерительных приборов при

их ремонте и поверке, случайными или аварийными проливами и т. п., а также образованием абгазов, различных «сдувок», содержащих гидразин. При этом концентрация гидразина в отходах и абгазах может существенно меняться в зависимости от места и процесса их образования.

При использовании гидразина как компонента ракетных топлив также возникают отходы, связанные с необходимостью промывки и очистки транспортно-заправочных контейнеров, баков, трубопроводов и т. п., а также в результате образования «мертвых» остатков в баках, проливов. Образующиеся отходы отличаются по своему составу и концентрации содержащегося в них гидразина.

Возможные места образования отходов гидразина

В цехе-изготовителе:

при промывке аппаратуры;

при аварийных или случайных проливах при заправке в транспортные и транспортно-заправочные контейнеры;

при опорожнении контейнеров с остатком гидразина, не соответствующего требованиям ОСТ 6-02-32-82;

при очистке и нейтрализации бракованных контейнеров;

при очищении криогенных ловушек.

Таким образом, при производстве гидразина могут образовываться следующие основные виды отходов:

некондиционный гидразин с высоким содержанием гидразина;

водные растворы, содержащие от 1 до 40% едкого натра и до 1% гидразина;

водные растворы из адсорберов: содержащие в небольшом количестве аммиак и гидразин;

водные растворы гидразина, образующиеся при промывке аппаратуры;

отходы с высоким содержанием гидразина, образующиеся при аварийных или случайных проливах и собранные с места пролива.

На складе потребителя продукции:

образование некондиционного продукта при хранении;

проливы при заправке заправочных контейнеров.

Отходы, образующиеся при производстве гидразина, при его транспортировке в заправочных контейнерах, при заправке ракет, отличаются: по концентрации основного вещества, по примесям, по количеству.

В соответствии с этим необходимы разные методы обезвреживания и утилизации отходов гидразина.

Нейтрализация изделий, оборудования, средств хранения, транспортирования и заправки

Нейтрализация изделий, оборудования в зависимости от их назначения, конструкции и целей обезвреживания может осуществляться следующими методами:

- методом термовакuumной (вакуумной) нейтрализации;
- методом нейтрализации промывкой;
- комбинированным методом нейтрализации.

Остаточная концентрация паров гидразина в оборудовании, изделии после проведения нейтрализации должна составлять менее ПДК при полной нейтрализации.

Метод термовакuumной нейтрализации основан на испарении в вакууме гидразина с последующим удалением его паров, в том числе десорбирующихся с внутренних поверхностей оборудования или изделия.

Для улавливания паров гидразина на входе в вакуумную систему параллельно устанавливаются не менее 2 криогенных (азотных) ловушек, которые периодически очищают.

- Технология термовакuumной нейтрализации состоит из этапов:
 - нагрев изделия (желательно до температуры 50–60 °С);
 - вакуумирование внутренних полостей в течение 2–3 часов;
 - наддув азотом.

Цикл нейтрализации повторяют до получения требуемой остаточной концентрации паров гидразина.

Нейтрализация методом промывки:

- промывка этиловым спиртом;
- промывка водой;
- 2–3-кратная промывка при частичном, полном заполнении или промывка на проток.

Однако в этом случае возникает проблема уничтожения или нейтрализации, а может быть и утилизации промывных жидкостей.

Комбинированный метод нейтрализации

Метод основан на предварительной промывке изделия (оборудования) дистиллированной водой с последующим обезвоживанием этиловым или изопропиловым спиртом и осушкой термовакuumным (вакуумным) способом или отдувкой остатков воды или спирта азотом (воздухом).

Термическое обезвреживание металлических поверхностей

Металлические поверхности, загрязненные гидразином, эффективно чистятся обработкой высокотемпературной газовой струей с температурой 1300–1380 °С в избытке воздуха. Процесс чистки проводят в специально подобранных физико-химических условиях.

В ФГУП «ГНИИХТЭОС» была разработана установка УН 000.000 для обезвреживания и нейтрализации средств измерения (СИ) давления и разрежения, предназначенная для нейтрализации манометров, датчиков для измерения давления и разрежения от амила и гептила. Эта же установка может использоваться и для дегазации СИ от остатков гидразина. Обработка приборов в установке осуществляется с помощью нейтрализующих растворов и при действии ультразвуковых волн. В качестве нейтрализующего раствора можно использовать растворы пероксида водорода или гипохлорита натрия. Характеристики установки приведены:

объем нейтрализующего раствора в расходной емкости — 6 л;

давление воздуха в расходной емкости — до 0,7 кгс/см²;

остаточное давление в вакуумной системе — до 0,68 кгс/см²;

расход нейтрализующей жидкости на одну операцию — 0,07 л;

давление в системе подачи воды на охлаждение преобразователя МС — 1,5 кгс/см²;

напряжение питания ультразвукового генератора (УЗГ): ~220 В ±15 В;

напряжение питания вакуумного насоса: ~220 В ±15 В.

Технологическая схема работы установки состоит в следующем: нейтрализующий раствор под давлением $P_p \sim 0,7$ кгс/см² заполняет предварительно отвакуумированные полости коллектора, манометра и имитатора; на УЗГ включается работа магнитострикционных датчиков; через ~ 60 с УЗГ выключается. После выдержки 3–4 мин вновь включается УЗГ на 60 с. Количество циклов составляет 4–5. Затем раствор сливается из коллектора, манометров и имитатора в сливную емкость; система продувается сжатым воздухом и снова вакуумируется. По окончании цикла нейтрализации производится отбор проб для контроля достаточности очистки манометров.

Обезвреживание газовых выбросов, содержащих гидразин

Особенностью гидразина по сравнению с другими его производными, используемыми в ракетной технике, является его более быстрое разложение в воздухе, на открытых поверхностях, воде, почве. При окислении в воздухе и разложении в воде гидразин не образует особо токсичных

промежуточных продуктов. Конечными продуктами являются аммиак, азот и вода.

Несмотря на то, что гидразин не создает стойкого, длительного заражения местности, вследствие его чрезвычайной токсичности и очень активного воздействия на человека при работе с ним необходимы разработка и осуществление комплекса природоохранных мероприятий.

Кроме жидких отходов гидразина имеются и газовые отходы. Источниками образования газовых выбросов гидразина являются:

вентиляционные выбросы производственных помещений;

технологические сдувки;

дренажные газы при заправке емкостей, баков и сброс давления из систем гидразина после их наддува;

продукты неполного сгорания при работе испытательных огневых стендов;

выбросы при удалении продукта продувкой полостей азотом или эжектированием;

выбросы при аварийных проливах гидразина в закрытых производственных и складских помещениях.

Обезвреживание дренажных газов

Дренажные газы, образующиеся при заправке и опорожнении емкостей и стендового оборудования, содержат пары гидразина и аммиака.

Термическое обезвреживание

В настоящее время для обезвреживания дренажных газов используется метод термического обезвреживания в дожигающих стационарных или передвижных установках.

Для дожигания дренажных газов применяют керосины типа Т-1 или природный газ. При этом трубопровод подачи дренажного газа в дожигательную систему должен иметь огнепреградительный клапан, исключающий возможность распространения пламени из дожигателя в емкость с гидразином.

Основными условиями термического обезвреживания являются:

коэффициент избытка окислителя в камере сгорания: $\alpha > 1,2$;

температура в камере сгорания 1173–1473К (90–1200 °С).

Обезвреживание методом абсорбции

При незначительных концентрациях гидразина в дренажных газах допускается использование аппаратов абсорбционного типа с использованием в качестве абсорбента водных растворов азотной, щавелевой или

уксусной кислот (1–3%-ной концентрации). Степень очистки достигает $98 \pm 1\%$ масс.

Абсорберы могут быть использованы также для обезвреживания аварийных выбросов. Однако в случае абсорбционного метода с использованием разбавленных растворов кислот возникает задача по уничтожению (или утилизации) этих растворов, содержащих соответствующие соли гидразина, содержанием последних в растворе около 2–3%. Концентрирование их до получения раствора, пригодного для утилизации, требует больших затрат энергии и экономически не выгодно. Поэтому желательно использовать реагенты, разлагающие гидразин на безводные соединения. В частности, можно рекомендовать в качестве разлагающего гидразин абсорбента раствор пероксида водорода, при этом в результате реакции образуются азот и вода.

Обезвреживание вентиляционных выбросов

Одним из наиболее эффективных и экономичных методов обезвреживания выбросов с концентрацией паров гидразина до 3 г/м^3 является метод каталитического обезвреживания. В ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» разработана установка каталитической очистки вентиляционных выбросов, содержащих гидразин, производительностью $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Основные характеристики установки:

степень очистки: $99 \pm 1\%$;

исходная концентрация гидразина в вентиляционных выбросах — до 3 г/м^3 ;

температура процесса — 523К ;

катализатор — ГИПХ-105 (на основе оксидов переходных металлов);

объем катализатора — $1,25 \text{ м}^3$.

Обезвреживание технологических сдувок

Для обезвреживания технологических сдувок, содержащих пары гидразина, предложен абсорбционный метод с использованием в качестве абсорбента воды. При абсорбции применяют тарелочные абсорберы диаметром $0,4 \text{ м}$, с нагрузкой по газовому потоку $2 \text{ м}^3/\text{мин}$. Степень очистки составляет $99 \pm 5\%$. В зависимости от концентрации гидразина в технологических сдувках и расхода в системе очистки может быть установлено несколько абсорберов.

Очистка сточных вод

Сточные воды, содержащие гидразин, могут быть обезврежены химическим, сорбционным или термическим методами.

Выбор метода нейтрализации зависит от состава сточных вод и определяется конкретными условиями, существующими на данном предприятии.

Химические методы очистки

Химические методы очистки основаны на разрушении гидразина, находящегося в водных растворах, с помощью различных окислителей до нетоксичных продуктов.

В настоящее время разработано несколько методов химической нейтрализации водных растворов гидразина.

Хлорный метод очистки основан на применении гипохлоритов натрия или калия, а также газообразных хлора или хлорной извести. Продуктами окисления гидразина являются азот и вода.

Метод пригоден для водных растворов гидразина, в которых его концентрация не превышает 3 г/л. При этом массовое отношение доли активного хлора к гидразину составляет 5:1. Продолжительность процесса: от 2 до 3 часов. Избыточный хлор затем обезвреживается сульфатом натрия из расчета 1,8 масс. частей безводного Na_2SO_4 на 1 масс. часть активного хлора.

Переокисный метод очистки является, на наш взгляд, наиболее перспективным, т.к. при этом не образуются соли, которые в дальнейшем также надо уничтожать. В процессе отработки метода были найдены оптимальные условия процесса:

рН раствора: от 9,5 до 10;

концентрация катализатора (соль меди) — 0,3 мг/л, в пересчете на ион меди;

пероксид водорода добавляют в виде 10–15%-ного раствора, в пересчете на 100% H_2O_2 ;

при концентрации гидразина не более 0,1 г/л соотношение H_2O_2 : $\text{N}_2\text{H}_4 = 3,2:1,0$;

при концентрации гидразина более 0,1 г/л соотношение H_2O_2 : $\text{N}_2\text{H}_4 = 3,7:1,0$;

продолжительность процесса: от 2 до 4 часов.

Избыток H_2O_2 следует удалять нагревом сточной воды при рН = 11–12 до температуры 70°C в течение 4 часов.

Можно также нейтрализовать пероксид водорода сульфатом натрия (4,5 масс. части безводной соли на 1 масс. часть H_2O_2), но при этом

сточная вода содержит значительно больше солей, чем в случае пероксида водорода.

Окисление кислородом воздуха

Достоинством окисления кислородом воздуха являются:

доступность окислителя;

экономичность (самый дешевый окислитель);

простота проведения процесса и аппаратного оформления;

незначительная солевая масса в стоках.

Оптимальные условия проведения процесса:

начальная концентрация гидразина — не более 3 г/л;

pH раствора — 11–12;

концентрация катализатора (соль меди) — 10 мг/л (по Cu^{2+});

расход воздуха зависит от диспергирующего устройства и составляет 6 м³/ч·м² на 1 г гидразина;

продолжительность процесса — 5–6 часов.

Наряду с азотом и водой в процессе окисления гидразина образуется от 3 до 5% аммиака (в пересчете на исходный гидразин).

Обезвреженный раствор отделяют от катализатора, нейтрализуют до pH = 6,5–8,5 и направляют на биоочистку или на обработку хлорными окислителями для разрушения остаточного гидразина и аммиака. Применение кислорода воздуха позволяет сократить расход активного хлора на 95%.

Адсорбционный способ очистки

Для очистки сточных вод в РНЦ «ГИПХ» был разработан адсорбционный метод с применением в качестве сорбентов активных углей типа СКТ (ТУ 6-16-2477-81).

Оптимальные условия процесса:

скорость потока — 3–5 м³/м²·час;

температура очищаемых стоков — 35–40 °С;

температура активных углей — до 40 °С.

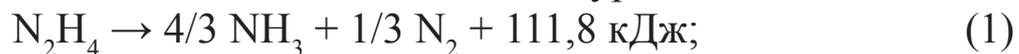
Процесс очистки заключается в разложении гидразина на активной поверхности сорбента на нетоксичные продукты — аммиак и азот.

Для очистки воды от образовавшегося аммиака технологическая схема должна быть дополнена адсорбером с ионообменной смолой КУ или хемосорбционными материалами ВИОН, ФИБАН. Повышение pH раствора в потоке за ионообменным адсорбером до pH = 5–6 (рабочий диапазон pH = 3–4) свидетельствует о необходимости регенерации смолы. Регенерацию смолы проводят 3–5%-ным раствором соляной или серной кислоты.

Применение сорбционного метода целесообразно при наличии большого объема очищаемых стоков — не менее 50 м³/сутки и концентрации гидразина в сточной воде до 5 мг/л. Срок службы активных углей без замены — 1 год.

Термический метод очистки

Гидразин термически малостабилен; температура разложения гидразина составляет ниже 200 °С. Распад его в жидком и газообразном состояниях происходит с выделением тепла по уравнениям:



При 200–300 °С в отсутствие катализаторов преобладает направление (1). Родий, Pt и Pd направляют процесс по реакции (2). В присутствии остальных металлов ее вклад составляет менее 10%.

Термическую нестабильность гидразина используют для уничтожения его отходов. Для обезвреживания сточных вод, содержащих значительное количество гидразина (до 10% масс.), разработан термический метод с применением штатных передвижных агрегатов обезвреживания паров и промстоков КРТ конструкции КБ ТХМ (Москва). Производительность агрегатов: от 0,1 до 1,0 м³/час (в зависимости от марки агрегата). Коэффициент избытка окислителя в камере сгорания — 1,2. Температура в камере сгорания — 900–1200 °С.

Ликвидация крупных проливов при аварийных ситуациях

Основными случаями аварийных проливов гидразина являются:

аварии на железнодорожном или автомобильном транспорте при транспортировке гидразина;

разрушение заправочного изделия или баков при падении или от механических нагрузок;

частичное или полное разрушение производственного оборудования, транспортных резервуаров с гидразином в хранилищах и при транспортировке различными видами транспорта.

Основными химическими реагентами для обезвреживания гидразина при авариях являются: при химической обработке — 20%-ный раствор извести или ДТС ГК (две трети — основная соль гипохлорита кальция); при выжигании грунта — керосин Т1 и ТС-1.

Обезвреживание мест пролива гидразина

Наиболее общими приемами для предотвращения последствий аварийных ситуаций при проливе гидразина на грунт являются: возведение

вокруг места пролива обваловки; воздействие на пролив реагентом с целью локализации и нейтрализации пролива.

Для сокращения числа операций, времени локализации и более эффективной нейтрализации в РНЦ «ГИПХ» разработан следующий способ, в котором в качестве реагента используется водный раствор, содержащий соли цинка и/или магния в количестве не менее 30% при объемном соотношении локализуемого гидразина и реагента 1: (1–1,5). Например, при проливе 100 л гидразина место пролива было обработано 100 л раствора, содержащего 17,5% $MgCl_2$, 23% $ZnCl_2$, 10% $CaCl_2$ и $NaCl$, остальное — вода. Глубина проникновения гидразина в почву составляла 0,1 м через 30 мин и 0,5–0,9 м — через 24 часа. После обработки глубина проникновения составляла 0,1 м. Содержание гидразина в атмосфере на высоте 0,5 м над местом пролива уменьшилось с 500 мг/л (до локализации) до 0,1 мг/л (после локализации).

Каталитическое разложение слабоконцентрированных водных растворов гидразина. Гидразин обладает сильными восстановительными свойствами и поэтому в присутствии определенных катализаторов может разлагаться или окисляться кислородом воздуха даже в мягких условиях, т. е. при невысоких температурах и давлении, в том числе в разбавленных водных растворах. Это свойство гидразина может быть использовано для разложения водных смывов от промывки аппаратуры и контейнеров, поглотительных водных растворов из скрубберов, содержащих небольшие концентрации гидразина.

В Институте катализа СО РАН были разработаны нетоксичные катализаторы, которые могут вводиться в дезактивируемые растворы в виде суспензии и обеспечивающие высокоэффективное окисление гидразина в условиях, не требующих подогрева дезактивируемого раствора и, соответственно, расходов топлива и/или электроэнергии.

Каталитическое разложение гидразина можно осуществлять путем пропускания паров гидразина над катализаторами на основе переходных металлов. Показано, что разложение гидразина на металлах является автокаталитическим и что реакция ускоряется образующимся во время разложения водородом.

Каталитическая активность металлов в разложении гидразина увеличивается в 1-м и 3-м переходных периодах в ряду: $Cr < Mn < Fe$ и $W < Re < Os$, соответственно.

Для разложения отходов гидразина могут быть использованы катализаторы, обычно предлагаемые для разложения гидразина в качестве ракетного горючего. Например, катализаторы на основе смеси иридия и рутения с добавкой платины или палладия на пористом носителе отличаются высокой активностью. Гидразин разлагается с высокой скоростью и образованием газов со сравнительно невысокой молекулярной массой.

Для нейтрализации возможных проливов гидразина описаны катализаторы на основе оксида меди. Реакция в этом случае протекает сравнительно медленно, что делает процесс безопасным.

Для обезвреживания сточных вод, содержащих гидразин, предложен метод хлорирования при действии ультрафиолетового света. Разложение протекает при температуре 40–125 °С и рН около 5. Аналогичные результаты были получены и при использовании йода вместо хлора.

Каталитические методы пригодны и для нейтрализации гидразина в водных растворах. В качестве катализатора хорошо себя зарекомендовали никель на подложке из оксид кремния/оксида алюминия или смесь никеля с оксидом никеля на том же носителе.

Очистка адсорбентами

Гидразин из водных растворов можно извлекать с помощью адсорбентов. В частности, в качестве адсорбента эффективно действует углерод-углеродный композиционный материал, полученный из карбида кремния, упрочненного пироуглеродом, имеющий общую открытую пористость не менее 80%, с объемом пор не менее 0,44 см³/см³. Способ позволяет очищать сточные воды гидразина до уровня ПДК и ниже.

4.3. Обзор отечественного и зарубежного рынков обращения с химически опасными веществами (отходами)

[Багрянцев Г. И., Черников В. Е. Термическое обезвреживание и переработка промышленных и бытовых отходов // Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки: Аналитические обзоры / Отв. ред. к. х. н. В.С. Кобрин. Новосибирск, 1995. Серия «Экология». 156 с.], [Протасов В. Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России: Учеб. и справ. пособие. М.: Финансы и статистика, 1999. 672 с.].

До 1990 г. в системе государственного снабжения существовала система учета и использования вторичного сырья. Считалось, что использование вторичных материалов является мощным фактором

ресурсосбережения. Для оказания эффективной научно-инженерной помощи в вопросах ресурсосбережения и использования вторичного сырья при государственной службе снабжения функционировал специализированный институт вторичных ресурсов (ВИВР).

За последние годы экономическая ситуация в России коренным образом изменилась, тем не менее нельзя игнорировать значительный опыт государственного контроля над системой управления отходами, который был накоплен в нашей стране в 1970–80-х годах. Руководство сбором и переработкой отходов (равно как ресурсосбережением в целом) осуществлялось тогда на федеральном уровне специальными подразделениями Госплана и Госснаба. Для информационного обеспечения государственного управления велась подробная и строго формализованная статистическая отчетность — как общая, так и по различным категориям отходов; кроме того, составлялась ведомственная статистическая отчетность по объемам образования и использования многотоннажных отходов добычи и обогащения полезных ископаемых.

Интенсивно применялись целевое планирование и нормирование уровня переработки и сбора важнейших видов вторичного сырья с помощью государственных программ по вторичным материальным ресурсам. Существовала крупная специальная производственная инфраструктура для сбора и промышленной переработки основных видов вторичного сырья по всей территории страны. Высокий уровень затрат на сбор и переработку «нерентабельных» отходов производства компенсировался практикой включения этих затрат в себестоимость основной продукции соответствующих отраслей промышленности.

С 1986 г. введено положение, согласно которому «организация, ответственная за разработку новых видов материалов или продукции, одновременно должна была разрабатывать технологию их повторного использования или переработки после истечения срока службы или эксплуатации, предусматривая создание соответствующих мощностей одновременно с созданием мощностей по производству материалов или продукции» (постановление Правительства, 1986).

Для решения инженерных проблем переработки отходов создавались специальные научно-технические программы. К разработке соответствующих технологий и оборудования привлекались специализированные научно-исследовательские институты. В 1975 г. учрежден ВИВР (ФГУ «НИЦПУРО»). НИИ страны было создано и внедрено

немало технологических линий для сбора и переработки макулатуры, текстильных, древесных и полимерных отходов, шин, стеклотары, нефтепродуктов, ртутьсодержащих приборов, теплоэлектроэнергетических и металлургических шламов и других отходов.

Перечисленные меры в 80-х гг. обеспечили сбору и переработке основных многотоннажных видов отходов промышленный масштаб, а заготовка и подготовка к производству некоторых видов отходов в ряде материалоемких отраслей были выделены в самостоятельные отрасли и подотрасли.

В системе Госснаба в 80-х гг. функционировало 527 предприятий вторресурсов и 5677 пунктов по заготовке вторичного сырья от населения, в том числе: по переработке макулатуры — 4; вторичного текстильного сырья — 80; полимерного сырья — 8; заготовительно-производственных предприятий — 471; из них с функциями переработки вторичного сырья — 32; переработки резинотехнических изделий — 44.

В области сбора и переработки отходов государственная политика предусматривала высокие темпы увеличения коэффициента их хозяйственного использования. При этом по большинству позиций использование отходов в качестве вторичных ресурсов росло более высокими темпами, чем их образование. [*Багрянцев Г. И., Черников В. Е.* Термическое обезвреживание и переработка промышленных и бытовых отходов. // Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки: Аналитические обзоры / Отв. ред. к.х.н. В.С. Кобрин. Новосибирск, 1995. Серия «Экология». 156 с.].

Было предусмотрено увеличение использования важных видов вторичных ресурсов в период с 1986 до 2000 гг. в среднем более чем в два раза. В соответствии с Комплексной программой научно-технического развития страны к 2010 г. уровень переработки большинства видов многотоннажных отходов должен был повыситься значительно — по некоторым видам отходов даже приблизиться к 100%. В первую очередь это относилось к лому черных и цветных металлов, отработанным нефтепродуктам, пиритным огаркам, шлакам черной и цветной металлургии, лигнину, макулатуре, текстильным, полимерным, кожевенным и древесным отходам производства. Уровень переработки зол ТЭС предполагалось поднять до 59%, ТБО — до 35–50%, изношенных шин — до 82–100%, фосфогипса — до 60–82%. Для достижения плановых показателей планировалось проведение масштабных ОКР и введение в строй

министерствами необходимых производственных мощностей. Однако, начиная с 1991 г. все созданные в 70–80-х гг. инструменты в области управления вторичными ресурсами были упразднены. Старые методы перестали работать, не были созданы условия, которые стимулировали бы сбор и использование вторичного сырья в новых условиях. Специализированные предприятия акционировались и частично перешли на другие виды деятельности, что привело к резкому уменьшению сбора и использования вторичного сырья.

Для сбора вторичных ресурсов, например, в Москве существовала система, которая включала в себя производственно-заготовительные предприятия, производственные участки и приемные пункты.

Значительную роль в обеспечении экологической безопасности играет решение вопросов хранения, переработки и утилизации отходов. Среди большинства проблем, связанных с утилизацией химических веществ, товаров и их отходов, главной является отсутствие качественной и количественной, статистически достоверной информации о размерах производства этих веществ и товаров, размерах поступления их отходов в окружающую среду, то есть о масштабах самой проблемы. Несвоевременное решение проблемы обращения с отходами создает отрицательные внешние эффекты для развития экономики, нейтрализация которых (как показывает опыт стран с развитой промышленностью) возможна только при активном вмешательстве государства.

Анализ опыта утилизации отходов за рубежом

[Багрянцев Г. И., Черников В. Е. Термическое обезвреживание и переработка промышленных и бытовых отходов // Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки: Аналитические обзоры / Отв. ред. к.х.н. В.С. Кобрин. Новосибирск, 1995. Серия «Экология». 156 с.], [Протасов В. Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России: Учеб. и справ. пособие. М.: Финансы и статистика, 1999. 672 с.].

В странах ЕС, начиная с девяностых годов, не только на государственном, но и на межгосударственном уровне, эти положения были приняты в качестве основополагающих для обеспечения охраны окружающей среды и устойчивого развития.

Западные страны пришли к заключению о необходимости усиления государственного регулирования в области сбора и переработки отходов и о том, что ответственность за управление отходами должна быть

сконцентрирована на национальном уровне. В структуре государственного аппарата стран ЕС имеются специально уполномоченные для этого органы. В России же вопросы организации сбора и переработки отходов остаются фактически бесхозными, поскольку не входят в перечень полномочий ни одного из федеральных ведомств. Ростехнадзор в соответствии со своим Положением контролирует только негативное воздействие отходов на окружающую среду. Органы местного самоуправления, на которые в законодательном порядке возложена вся ответственность за организацию сбора и переработки отходов, не в состоянии решить эту задачу в отношении «нерентабельных» отходов, пока не будет реформирована система государственного регулирования в этой области. Широкие масштабы в зарубежных странах принимает практика государственного нормирования уровня сбора и переработки наиболее распространенных видов отходов. Эта задача решается в рамках государственных (национальных) программ с выделением существенных финансовых ресурсов на эти цели. В соответствии с VI Программой действий ЕС в области окружающей среды, принятой в 2002 году, поставлена задача снизить к 2010 году количество захораниваемых отходов на 20% в сравнении с 2000 годом, а к 2020 г. — на 50%. В России же с 2005 г. полностью отменена подпрограмма «Отходы» Федеральной целевой программы (ФЦП) «Экология и природные ресурсы», в рамках которой хотя бы отчасти решались некоторые проблемы переработки отходов.

Методы экономического стимулирования сбора и переработки отходов получили широкое распространение за рубежом с помощью целевого субсидирования, льготного кредитования и налогообложения, предоставления льгот по транспортным тарифам, ускоренного списания амортизационных отчислений, использования залоговозвратных и других механизмов. Значительное внимание уделяется внедрению системы ответственности производителей продукции (предпринимателей) за сбор и переработку своей продукции и ее упаковки после использования. С 1994 года «ответственность производителей» в странах ЕС (на межгосударственном уровне) была введена в отношении отходов упаковки; с 2003 года началось постепенное внедрение принципа ответственности в отношении выведенных из эксплуатации автотранспортных средств; с 2007 года — в отношении продукции электротехнической и радиоэлектронной промышленности.

При этом необходимо отметить, что, с одной стороны, Россия обязана соблюдать установленные в странах ЕС требования по ответственности производителей при экспорте своей продукции в эти страны и российские экспортеры несут в связи с этим определенные затраты. Но, с другой стороны, Россия несет значительные финансовые потери при отсутствии механизмов использования аналогичной ответственности зарубежных поставщиков продукции из стран ЕС для организации сбора и переработки их продукции после использования на территории России. В особой мере это актуально для сбора и переработки ввезенных в Россию автомобилей, аккумуляторов, автомобильных шин, мобильных телефонов и другой продукции электротехнической и радиоэлектронной промышленности, а также для поступающей с импортируемой продукцией упаковки. Проблема ликвидации и утилизации отходов, ставшая в настоящее время мировой, имеет три составляющие: законодательную; техническую, оборудование, технологии и территории, на которых проводятся утилизация, захоронение и ликвидация химических отходов, и материальную. Решение этой проблемы напрямую зависит от отношения государства к этой сфере национальной экономики.

Меры контроля при обращении с химическими веществами, их утилизации и обработке:

1. При оценке работодателями должна учитываться утилизация химических веществ, которые больше не требуются, и связанные с этим риски. Химические вещества должны обрабатываться, очищаться или утилизироваться в порядке, который устраняет или минимизирует угрозу безопасности и здоровью, а также окружающей среде в соответствии с национальными законами и правилами. Контейнеры, которые были опорожнены, но которые могут содержать остатки опасных химических веществ, должны обрабатываться как опасные контейнеры.

2. Опасные химические вещества, которые считаются отходами, должны утилизироваться в соответствии с процедурами, основанными на критериях, разработанных компетентными органами или представленными в виде стандартов, кодексов или руководств, которые были одобрены или признаны компетентными органами для осуществления очистки и утилизации опасных химических отходов с целью обеспечения безопасности работников. Эти критерии должны согласовываться с охраной окружающей среды и широкой общественности.

3. Критерии, установленные компетентными органами, должны согласовываться с национальными или международными правилами, касающимися утилизации и обработки опасных отходов, и охватывают вопросы:

а) методы идентификации отходов. Отходы должны идентифицироваться в качестве отходов на основании их происхождения, а также по их основным компонентам, если они известны. Основные компоненты должны определяться на основе истории продуктов. В случае сомнения в степени опасности отходы должны классифицироваться как характеризующиеся самой высокой степенью опасности;

б) обработка загрязненных контейнеров. Пустые контейнеры, которые были опорожнены и больше не содержат опасных химических веществ, должны закрываться и храниться в ожидании утилизации или повторного использования. Они должны обрабатываться в таком порядке, как если бы они содержали опасные химические вещества. Пустые контейнеры должны сохранять средства их идентификации, маркировку и этикетки, говорящие об их предыдущем использовании;

в) идентификация, конструкция, характер, целостность и защита контейнеров, содержащих отходы.

Контейнеры, содержащие отходы, должны быть спроектированы таким образом, чтобы обеспечить защиту работников от опасностей, описанных в пунктах *(а)* и *(б)*, с учетом методов работы и утилизации, которые необходимо выполнять;

г) воздействие на производственные условия. Выбросы жидких отходов, утилизация и транспортировка отходов, а также выбросы дыма и химических веществ в атмосферу должны осуществляться в таком порядке, чтобы предотвратить или минимизировать риск для работников, или находиться в соответствии с национальными законами и методами для защиты общественности и охраны окружающей среды;

д) демаркация зон утилизации. Зоны утилизации и хранения отходов должны быть расположены отдельно. Должно быть обеспечено достаточное пространство на участке, чтобы предотвратить присутствие контейнеров с отходами вблизи мест, где осуществляются обычные работы, и складов;

е) обеспечение, обслуживание и использование средств личной защиты и одежды. Средства личной защиты должны обеспечиваться

в случаях опасных ситуаций, о которых идет речь в пунктах (а) и (б), в соответствии с методом работы;

ж) метод утилизации или обработки. Если на объекте нет безопасных средств для безопасной утилизации отходов, опасные отходы должны утилизироваться через специального подрядчика в соответствии с национальными законами и методами. Если работодатель утилизирует отходы (например, отработанные воспламеняемые сольвенты и остатки) путем сжигания, это должно производиться в специальной установке, предназначенной для безопасной утилизации, в соответствии с регламентом.

4. Руководящие принципы, касающиеся средств контроля в отношении трансграничного перемещения опасных отходов, можно найти в Безельской конвенции ЮНЕП по контролю трансграничных перемещений опасных отходов и их утилизации.

ГЛАВА 5.

Роль каталитических технологий в решении проблем экологической безопасности при утилизации и конверсии ВВТ и получении продуктов двойного назначения

Катализ — можно назвать эффективным сплавом высокой науки и практики; он всегда служил и будет служить не только самой науке, но и обществу. Главное, чтобы само общество понимало важность этой комплексной науки, позволяющей даже в сложной экономической ситуации находить пути для внедрения достижений фундаментальных исследований в практику (*академик РАН В. Н. Пармон*).

Научное открытие в 70-х гг. антрахинона, как промышленного катализатора делигнификации древесной биомассы, послужило отправной точкой для проведения ряда исследований по поиску новых каталитических систем и изучению их влияния на химизм протекающих при этом процессов. Наиболее ценными с практической точки зрения являются работы Холтона [*Pat. 4012280 USA, 4036680 USA*] и Номуры, Нокамуры и Нагано [*TAPPI, 1978, vol. 32, № 12*]. Холтоном с соавторами с целью поиска катализаторов для различного типа процессов исследовано около 300 органических соединений [*300 Alkaline Pulping Additives: Structure-activity Relationships/ 69th Annu. Meet. Techn. Sec. Can. Pulp and Pap. Assoc. Montreal 3–4 Febr. 1983*]. Наиболее эффективными оказались АХ и его алкилированные производные. Однако найденные катализаторы имели ряд серьезных недостатков. Поэтому исследования, направленные на поиск новых высокоэффективных катализаторов переработки растительной биомассы или по модификации уже известных катализаторов [*Вураско А.В. Технология щелочной варки целлюлозы с применением синтезированных антрахинонсодержащих катализаторов: дисс. д. т. н., СПб, 2008*], были продолжены.

5.1. Современные представления о роли катализа в промышленных технологиях переработки стратегически важных возобновляемых альтернативных источников сырья и энергии

Для обеспечения экономической безопасности России энергоносителям отводится особая роль. На первый план выдвигаются проблемы обеспечения и расширения сырьевых ресурсов за счет использования альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии. Та страна, которая первая осуществит переход на альтернативные источники сырья и энергии, будет иметь решающее стратегическое и экономическое преимущество. Биомасса является одним из самых перспективных возобновляемых источников энергии.

Каталитические превращения веществ, получаемых из биомассы [89–421]

Химические вещества, получаемые на основе биомассы, со временем могут заменить многие продукты нефтехимического синтеза. Как известно, промышленность органического синтеза в настоящее время базируется на семи исходных продуктах: этилене, пропилене, бутенах, бутадиене, бензоле, толуоле, ксилоле и метаноле. Из этих соединений производится около 50 продуктов, которые составляют 75% общего количества мировой химической продукции, выпускаемой в объеме 350 млн т в год. По мере исчерпания запасов нефти и природного газа в производство органических продуктов все шире будут вовлекаться биомасса, уголь и сланцы.

Общее количество известных в настоящее время продуктов переработки биомассы древесины превышает 2500 т. Основными из них являются: сахара, этиловый спирт, фурфурол, левоглюкозан, ксилит, многоатомные спирты, фенольные производные, органические кислоты, углеводороды парафинового ряда, биологически активные соединения и такие простые вещества, как H_2 и CO. Важно, что из растительного сырья могут быть получены не только традиционные углеводородные топлива, но и уникальные органические продукты, синтез которых из нефти является многостадийным и экономически не целесообразным. Ниже будут рассмотрены процессы получения органических продуктов

из жидкого и газообразного сырья угольного, сланцевого и растительного происхождения.

Получение органических соединений из жидких и летучих древесных продуктов

Все традиционные топливные нефтепродукты (бензин, дизельное топливо, турбинное топливо, масла и др.) можно получать из продуктов ожигения биомассы, угля и сланцев. Переработка «альтернативной» нефти требует решения двух основных проблем: обеспечения селективного крекинга высокомолекулярных полиядерных ароматических соединений и уменьшения содержания гетероатомных соединений. С этой целью необходимо использовать катализаторы.

Органические вещества растительного происхождения в основном представлены экстрагируемыми соединениями, смолами пиролиза и ожигения древесины и лигнина, побочными продуктами гидролизных и целлюлозно-бумажных производств. Экстрактивные вещества включают несколько групп соединений сходного химического строения: терпеноиды, жирноалифатические соединения, углеводы, фенолы и прочие вещества. Смеси терпеноидов составляют основную часть живицы и экстрактивных веществ коры и зелени, извлекаемых бензином и сжиженной углекислотой. В состав этих экстрактивных веществ входят воски, эфиры жирных кислот и высших спиртов, жиры (представлены эфирами жирных кислот и глицерина). Для живицы хвойной древесины наряду с этим характерно наличие значительных количеств терпенов (α - и β -пинены), терпеноидов (α -терпинол, борнеол и др.) и различных смоляных кислот.

Экстрагируемые соединения растений (масла, парафины, смолы) могут составлять до 40–50% биомассы. Они характеризуются сложным химическим составом. Алканы, изоалканы, нафтолы и сложные эфиры имеют различную степень ненасыщенности и замещения в ядрах полициклических соединений.

Сильнонасыщенные высокомолекулярные соединения (например, парафины) могут находиться в твердом состоянии. Соединения, содержащие атомы кислорода в углеводородном скелете, более растворимы в воде и обладают смолоподобными свойствами. Смеси жидких соединений в основном представлены триглицеридами, содержащими от 8 до 20 атомов углерода, а также насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами.

Можно ожидать, что широкое применение каталитических процессов позволит получать на основе экстрактивных веществ растительного сырья ценные продукты химии. Перспективно применение реакций каталитического синтеза в получении пиретроидов, феромонов, фунгицидов и других биологически активных веществ при переработке летучих монотерпеноидов, содержащихся в скипидарах, а также в эфирных маслах, получаемых из коры и зелени хвойных пород древесины.

Продукты, получаемые при ожижении древесины, распределяются между водной и органической фазами. Последняя, представляющая собой масло, может рассматриваться в качестве синтетического жидкого топлива (табл. 9).

Таблица 9

Данные по сжиганию жидких древесных топлив

Топливо	Избыток воздуха, %	Содержание оксидов в газообразных выбросах, ppm			Термическая эффективность, %
		NO _x	CO ₂	CO	
Котельное топливо № 1 (дистиллят нефти)	26,0	193	272	28	74,8
Котельное топливо № 2 (нефтяной мазут)	23,0	331	364	14	78,7
PERC					
дистиллят	22,5	258	196	32	75,9
масло	19,0	169	120	281	81,7

Она имеет низкое содержание азота и серы, но характеризуется повышенным, по сравнению с нефтяными топливами, содержанием кислорода. Древесные масла содержат: до 30% фенольных производных; до 4% легких кислородсодержащих соединений; менее 1% C₇-C₈ алкенов и C₁-C₄ алкилбензолов. Другие тяжелые компоненты представлены нафтолами и метилированными нафтолами, дибензофураном и метоксидиметилбензо-фураном. Состав продуктов зависит от условий процесса и типа исходной древесины, поскольку соотношение древесных компонентов (лигнина, целлюлозы, гемицеллюлоз) меняется для древесины различных пород. Проведенные эксперименты по использованию продуктов

ожижения древесины в качестве котельного топлива показали, что дистиллят масла технологии PERC хорошо заменяет нефтяное котельное топливо № 2. Масло технологии LBL близко по своим свойствам к котельному нефтяному топливу № 6.

Перспективным направлением использования древесного масла является выделение фенольных продуктов. Последние представлены широким набором соединений: от фенола и крезолов до C_5 -замещенных фенолов, в которых алифатические цепочки содержат до трех углеродных атомов. Компоненты древесного масла представляют практический интерес для использования в производстве пластмасс, антидетонационных добавок, антиоксидантов. Показано, что замена 50% фенола на фенольную фракцию древесного масла практически не влияет на процесс получения фенолформальдегидных пластмасс и не ухудшает качества полимеров. Такие соединения, как крезол, алкильные эфиры фенола, могут применяться в качестве антидетонаторов взамен тетраэтилсвинца. Предъявляемым к антиоксидантам требованиям удовлетворяют алкилзамещенные фенолы.

Одной из основных проблем, препятствующих широкой промышленной реализации процессов химической переработки древесного сырья с целью получения разнообразных органических продуктов, является низкая селективность процессов. Продукты переработки представлены широким набором различных соединений, и концентрация большинства индивидуальных компонентов, как правило, слишком низка для их выделения простыми методами. Выход некоторых продуктов переработки биомассы древесины можно существенно повысить применением соответствующих катализаторов.

Каталитические процессы все шире используются для вторичной переработки продуктов гидролиза, пиролиза, окисления и ожижения растительного сырья. Так, каталитический крекинг экстрагированного бензином латекса дает примерно эквивалентные количества газообразных (C_1 – C_4 насыщенные и ненасыщенные углеводороды) и жидких (C_5 – C_{15} насыщенные и ненасыщенные углеводороды совместно с ароматическими соединениями) продуктов. С целью получения дульцита, глицерина и гликолей используется каталитическое гидрирование водорастворимых углеводородов, содержащихся в предгидролизатах лиственницы. При концентрации катализатора 12–15% в расчете на массу абсолютно сухого вещества, pH 7,5, температуре 120–130 °C и давлении 8–10 МПа

образуется многоатомный спирт — дульцит. Гидрированием на катализаторе Ni/SiO₂ растворов пентозанов, полученных гидролизом буковой древесины, получается ксилитол с концентрацией 68–74%.

Метод каталитического гидрирования использовался для выделения сквалена (тритерпена C₃₀) из нейтральной фракции сульфатного мыла, получаемого при совместном гидролизе смеси биомассы древесины березы и сосны. Изучено действие различных катализаторов гидрирования, в том числе никелевых, алюмокобальтмолибденового, нанесенных на угольную подложку палладия и пластины, при температурах 150–380 °С и давлении H₂ 1⁻¹⁰ МПа. Сквален полностью гидрируется до сквалана на катализаторе Pd/C (5 % Pd). Применение других катализаторов менее эффективно.

При гидрировании основных компонентов индийской живицы (смолы) карена-3 и α-пинена на катализаторах CeO₂/Al₂O₃ (4–18 % Ce) и Pt/Al₂O₃ (0,1–1,4% Pt 4) образуются с выходом 82,5% мета-11 парацимолы. Последние используются в качестве сырья при получении фталевых кислот. Алюмоплатиновые катализаторы активны в дегидрировании карена-3 и α-пинена при более низких температурах, чем алюмохромовые. Выход цимолов, получаемых дегидрированием карена-1, выше, чем при конверсии α-пинена. Процесс изомеризации α-пинена в камфен осуществляется на титановом катализаторе. Его активность в значительной степени зависит от условий предварительной обработки и снижается после прогрева при температурах выше 110 °С. В этих условиях с поверхности удаляются адсорбированные молекулы воды, служащие источником протонных кислотных центров катализатора. Применение катализаторов эффективно и в процессах комплексной переработки скипидара. В частности, имеются сведения о получении дитерпенов и политерпенов при каталитических превращениях терпеновых углеводородов. Монохлоруксусная или фтористоводородная кислота является катализатором реакции полимеризации левоглюкозана в полилевоглюкозан, осуществляемой при 115–135 °С.

Исследован процесс дегидратации и окисления продуктов гидролиза целлюлозы в HCl, HBr и H₂SO₄ при 120–140 °С. Показано, что дегидратация частично ацетилированной целлюлозы в водном растворе катализируется кислотой и включает стадии гидролиза до гидрофильных углеводов со сложноэфирной группой и последующего их превращения в 5-оксометилфурфурол и затем в левулиновую кислоту. Соединение

5-оксиметилфурфурол является промежуточным продуктом, причем его выход больше при использовании HCl , чем H_2SO_4 . Образованию левулиновой кислоты благоприятствует более высокая концентрация кислоты, и в этом случае более селективным катализатором является H_2SO_4 . Увеличение температуры и времени реакции ускоряет в большей степени образование глуминовой кислоты по сравнению с левулиновой. Введение FeCl_3 в реакционную смесь, содержащую HCl , приводит к образованию фурфурола в условиях дегидратации целлюлозы и непрерывной отгонки. Выходы различных продуктов из целлюлозы достигают (% от теоретически возможных): 20–30 5-оксиметилфурфурола, 45–55 левулиновой кислоты и 3–4 фурфурола.

При получении фурфурола дегидратацией 2–5 %-ного водного раствора пентоз при 90–100°C эффективно применение закрепленных на полимерном носителе комплексов циркония. Для переработки целлюлозосодержащих отходов предлагается применять хлоридные катализаторы: HCl , BCl_3 , HgCl_2 , CuCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3 , NaCl и др. Это позволяет в мягких условиях гидролизовать часть целлюлозы до глюкозы, а оставшуюся часть превратить в древесный уголь. В присутствии титансульфатного катализатора конверсия ксилозы протекает с образованием фурфурола и различных кислот (муравьиной, пирогликолевой, гликолевой, глицериновой и янтарной). В этих условиях при распаде глюкозы получают левулиновую, муравьиную, глицериновую и янтарную кислоты.

Для получения оксиметилфурфурола из сахаров и глюкозы используются цирконилхлоридный катализатор, Al_2O_3 и ионообменные смолы. Применение ванадий-порфиринового комплекса в качестве катализатора позволяет повысить до 61% выход 5-оксиметилфурфурола в процессе гидролиза 3–5%-ного водного раствора сахарозы при 90–100 °C. Имеются сведения об использовании в реакции дегидратации ксилозы титан-порфириновых комплексов, иммобилизованных в полимерном геле.

Много работ посвящено катализу реакций превращения фурфурола, получаемого из пентозанов и полиуронидов в процессах гидролиза биомассы древесины. Фурфурол является ценным растворителем и исходным сырьем для синтеза многих органических соединений. Высокая реакционная способность фурфурола, позволяющая осуществить разнообразные химические реакции, делает его перспективным мономером для получения пластмасс и синтетических волокон, лаков и красок,

лекарственных препаратов, фурановых соединений и других продуктов органического синтеза [263].

Применение катализаторов позволяет значительно расширить области использования фурфурола. Каталитическим гидрированием фурфурола на платиносодержащем катализаторе при 220–240 °С получается силван с селективностью 96% при конверсии фурфурола 99,7%. Для получения тетрагидрофурфурилового спирта гидрогенизацией фурфурола применяется никельтитаноалюминиевый катализатор, позволяющий достичь количественного выхода продукта при температурах ниже 100°С. Высокой активностью и стабильностью в гидрировании фурфурольного конденсата и сырца отличаются многокомпонентные каталитические системы Ni–Al–Fe, промотированные Ti или W, а также Ti–Al–Ni, промотированные Cr. Эти четырехкомпонентные катализаторы проявляют повышенную избирательность по тетрагидрофурфуриловому спирту. Гидрогенизацией фурфурола с применением многокомпонентных сплавных катализаторов на основе меди, алюминия и ферросиликохрома получают фурфуриловый спирт. Высокоактивные и селективные катализаторы жидкофазного гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт получены введением ферротитана в медно-алюминиевый сплав. Катализаторы применяются в суспендированной форме и при температуре 170–180 °С по своей производительности и стабильности превосходят промышленный катализатор ГИПХ-105.

Перспективным соединением для синтеза различных органических продуктов из пентозанов биомассы древесины и сельскохозяйственных отходов является пятиатомный спирт — ксилит. Он обладает высокой реакционной способностью и может применяться для производства полиэфиров, поверхностно-активных и других веществ. Кристаллический ксилит используется для замены глюкозы в пищевой промышленности и в лечебных целях. Ксилит синтезируют каталитическим восстановлением ксилозы, содержащейся в гидролизатах растительного сырья, с выходом около 50% относительно ксилозы. В процессе применяются традиционные металлические катализаторы гидрогенизации, в первую очередь — никель Ренея. В присутствии никелевых катализаторов температура реакции составляет около 120 °С, давление — 3,5 МПа. При гидрировании водных растворов ксилозы на модифицированных добавками Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCl_2 никелевых катализаторах Ренея обнаружено, что активность проходит через максимум с ростом

концентрации промотора. Перспективным методом синтеза ксилита является ферментативная конверсия ксилозы, которая осуществляется в более мягких условиях. Показана возможность ферментативной переработки ксилозы в этанол. При этом получается 0,30–0,39 г спирта из 1 г ксилозы. Для получения ксилитола из гидролизатов лиственной древесины применен процесс гидрирования с использованием катализатора 70% никеля на SiO_2 при температурах 403–413 °С.

Катализаторы могут найти широкое применение при использовании левоглюкозана для получения различных ценных продуктов, в том числе для производства полимерных материалов и масел. Своеобразное химическое строение левоглюкозана, содержащего в своем составе напряженный, способный к размыканию ангидроцикл и три реакционно способные ОН-группы, позволяет этому мономеру вступать в реакции как по циклу, так и с участием ОН-групп. На основе левоглюкозана получают многие простые и сложные олиго- и полиэферы, хлор- и фосфорсодержащие производные. Синтезированы реакционноспособные олигомеры левоглюкозана и его эфиров, содержащие ненасыщенные связи и способные под действием инициаторов к трехмерной полимеризации.

В продуктах переработки биомассы древесины — талловых жирных кислотах — содержатся в большом количестве соединения с кратными двойными связями, являющиеся ценными веществами для органического синтеза. С использованием катализаторов можно селективно изменять степень насыщенности, положение двойной связи в цепи и получать соединения с сопряженными кратными связями. Катализаторы гидрогенизации, содержащие Pt, Pd или Ni, используются для жидкофазного гидрирования выделенных из таллового масла смеси этиловых эфиров линолевой, линоленовой и олеиновой кислот. В процессе гидрогенизации происходит изомеризация эфиров жирнонасыщенных кислот C_{18} с образованием сопряженных структур. Получаемые продукты состоят из смеси изомеров метилолеата с различным положением двойной связи.

Применение достижений органического катализа в переработке жидких и газообразных продуктов, получаемых из биомассы, позволит значительно повысить рентабельность процессов. К настоящему времени разработаны эффективные гетеро- и гомогенные, гетерогенизированные металлокомплексные и бифункциональные катализаторы для различных процессов превращения углеводородного сырья. В качестве эффективных катализаторов гидрирования органических соединений с кратными

связями целесообразно использовать высокодисперсные металлические катализаторы на носителях, получаемые методом ионного обмена или разложением закрепленных металлокомплексов. Для реакции селективного гидрирования эффективно применение гетерогенизированных на твердых носителях комплексов и кластеров таких переходных металлов, как палладий, кобальт, родий и др. Многообразные окислительные превращения органических молекул осуществляются в присутствии растворенных катализаторов на основе металлокомплексов, гетерополикислот и их солей.

Гетерогенизированные на оксидных и полимерных носителях металлоорганические катализаторы, разработанные в последнее десятилетие, ускоряют широкий круг разнообразных превращений органических молекул: метатезиса, димеризации, полимеризации, гидроксирования, гидрирования, стереоселективного гидрирования, гидроформилирования.

Высокодисперсные би- и полиметаллические системы на носителях позволяют с высокой активностью и селективностью катализировать процессы дегидрирования, гидрогенолиза, риформинга парафинов и нафтенов. Наиболее эффективны биметаллические катализаторы, полученные путем разложения закрепленных на твердой подложке металлокомплексов. Каталитические свойства металлов VIII группы (Pt, Pd, Rh, Ni) в реакциях превращения углеводородов можно эффективно регулировать изменением природы модифицирующего элемента, в качестве которых используются металлы IV–VII групп.

Для производства высокооктановых моторных топлив из древесного сырья необходимо осуществить гидрооблагораживание получаемых при пиролизе и ожигении смол и масел. Для их переработки в высококачественное топливо целесообразно использование катализаторов гидроочистки и крекинга нефтяного сырья. Наиболее эффективными из них являются бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе компоненты гидроочистки (металлы, сульфиды) и гидрокрекинга (цеолиты, алюмосиликаты).

Ультрадисперсные сульфидные катализаторы получают при обработке сероводородом закрепленных на твердой подложке комплексов Mo, W, Ni. Они содержат сульфидные ассоциаты металлов размером не более 1 нм, активность которых в реакциях гидрообессеривания значительно выше по сравнению с активностью сульфидов металлов.

Процессы селективного гидрокрекинга требуют применения бифункциональных катализаторов с оптимальным соотношением кислотной и гидрирующей активности. Новый класс этих каталитических систем разработан с применением синтетических цеолитов. Перспективно применение катализаторов на основе высококремнеземистых цеолитов для конверсии кислородсодержащих соединений, получаемых из биомассы, в жидкое углеводородное сырье. Известны эффективные цеолитные катализаторы, позволяющие синтезировать высокооктановый бензин из метанола, этанола, диметилового эфира и других кислородсодержащих соединений.

Получение органических соединений из синтез-газа

Газообразные продукты процессов газификации, пиролиза и ожижения биомассы, угля и сланцев представлены в основном оксидами углерода, водородом, метаном, углеводородами C_2-C_4 . Их состав изменяется в широких пределах в зависимости от условий процесса. Газ из угля и биомассы может применяться в качестве топлива (заменитель природного газа) и сырья для химической переработки. Оказалось возможным получать компоненты моторных топлив с высоким содержанием ароматических соединений из парафинов C_2-C_4 в процессе их окислительной конденсации на молибденсодержащих катализаторах. При температуре $550^\circ C$ удается достичь выхода бензола из этана, близкого к теоретически возможному (до 47% на превращенный этан). В процессе окислительной конденсации метана на катализаторах, содержащих оксиды основного типа (CaO, MgO, PbO и др.), образуется этилен.

Получаемый газификацией твердого топлива синтез-газ может служить исходным сырьем для синтеза разнообразных органических веществ и моторных топлив. Традиционными областями использования водорода и монооксида углерода являются каталитические процессы синтеза аммиака, метанола, гидроформилирования, гидрогенизации, карбоксилирования. В последнее время интенсивно проводятся исследования по разработке эффективных катализаторов синтеза органических продуктов из смеси CO и H_2 . Через газификацию твердого органического сырья можно получить почти любые органические продукты, производимые сейчас на базе нефтехимических синтезов. Важно то, что способы получения синтетических продуктов посредством газификации угля менее чувствительны к вариации химического состава исходного угля, чем способы его прямого ожижения.

Возможные пути получения химических продуктов при каталитической переработке синтез-газа иллюстрируются на рис. 29. Условия осуществления этих превращений уже известны, хотя эффективность многих процессов еще далека от желаемой.

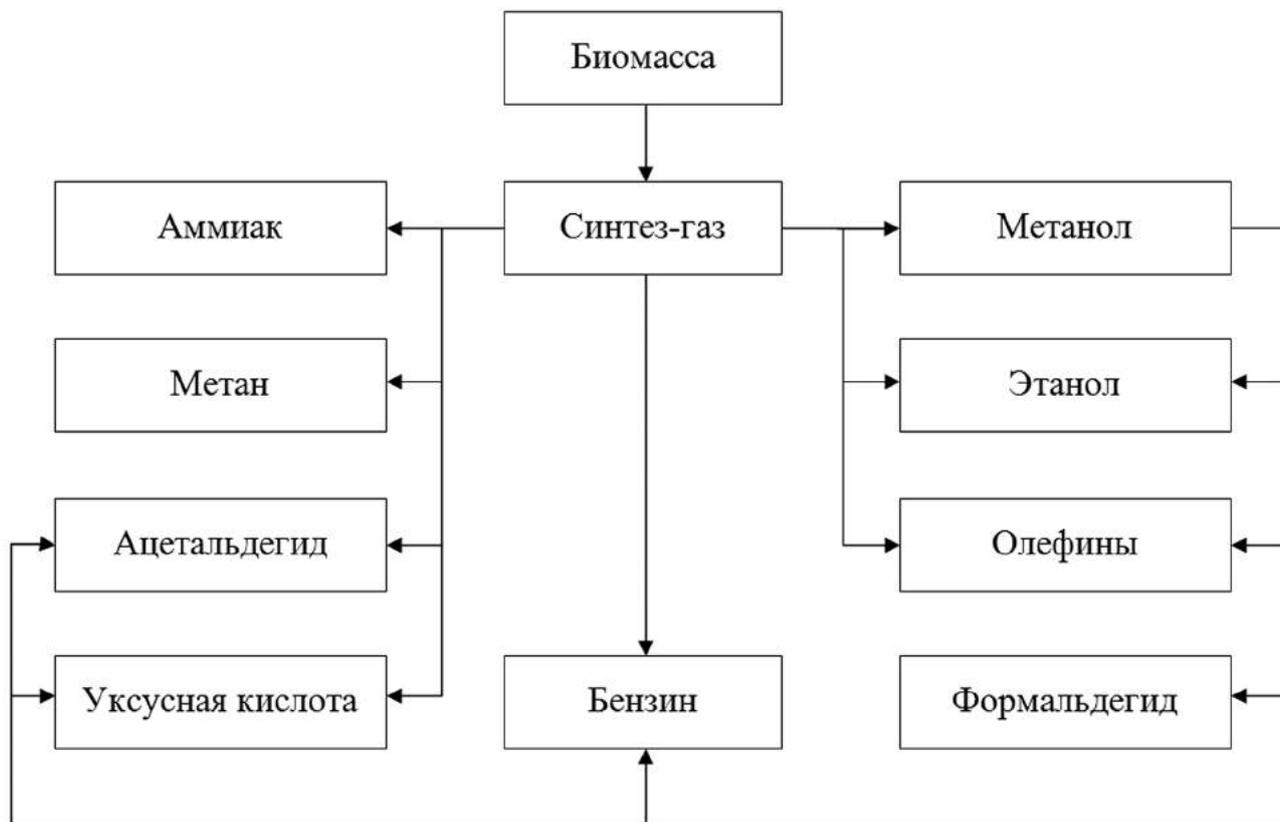


Рис. 29. Получение химических веществ путем каталитической переработки синтез-газа

Технологии промышленной переработки древесины

Рассмотренные выше примеры иллюстрируют широкие потенциальные возможности химического катализа для интенсификации известных и создания новых процессов химической переработки альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии — биомассы. Необходимость в комплексной, безотходной переработке растительного сырья обусловлена возрастающими требованиями к улучшению экономических показателей производств и охране окружающей среды и сокращением добычи нефти. Применение катализаторов позволяет реализовать безотходную переработку биомассы за счет следующих факторов:

повышения выхода целевых продуктов вследствие усовершенствования традиционных процессов химической переработки;

разработки принципиально новых путей переработки с минимальным выходом побочных веществ;

комбинации в едином комплексе эффективных каталитических процессов конверсии биомассы, жидких и газообразных продуктов ее переработки.

Традиционные способы получения целлюлозы существуют уже более 150 лет и не отвечают современным требованиям как в экологическом плане, так и в плане комплексного использования древесного сырья. Последнее делает необходимым применение сложных и дорогостоящих технологий регенерации химикатов, снижает качество получаемой целлюлозы, что, в свою очередь, требует многоступенчатой отбелки, являющейся достаточно сложным и дорогим процессом.

Основные направления развития технологии целлюлозно-бумажного производства в Японии предусматривают: экономию энергии в производстве древесной массы; повышение выхода целлюлозы для химической переработки; ферментативную делигнификацию; сокращение потребления свежей воды; утилизацию отработанных растворов и другие мероприятия по охране окружающей среды.

Важнейшим направлением в совершенствовании крупнотоннажных процессов целлюлозно-бумажных и гидролизных производств является оптимизация существующих и разработка новых эффективных методов делигнификации древесного сырья. Улучшение технологий натронной и сульфатной варки целлюлозы достигается путем ускорения процесса деполимеризации лигнина и подавления реакций растворения углеводной части древесины. В результате экономятся древесина и химикаты на стадии отбелки, а также снижается энергоемкость процесса и уменьшается количество сточных вод. Растворение углеводной части древесины подавляют введением в варочный щелок полисульфида или катализатора. Использование последнего вместо полисульфида является предпочтительным по многим причинам: ускоряется делигнификация, не требуется дополнительной стадии регенерации химикатов; не загрязняется окружающая среда. В связи с этим катализаторы вытесняют полисульфид в промышленных процессах щелочной варки целлюлозы. Промышленное применение катализаторов в процессе сульфатной варки позволяет реализовать следующие преимущества: выход беленой целлюлозы возрастает на 3,3%, а небеленой — на 6,8%; расход древесины на 1 т целлюлозы сокращается на 6,2%; сульфидность варочного щелока

снижается на 44–60%; расход активной щелочи — на 3,1%; продолжительность варки сокращается на 11%. Одновременно улучшаются свойства целлюлозы; уменьшаются расход пара и химикатов, количество серосодержащих выбросов и стоков. Себестоимость целлюлозы снижается при этом на 12%.

Сульфатный способ производства целлюлозы является неблагоприятным в экологическом плане вследствие выделения соединений восстановленной серы (сероводорода, тиоспиртов, тиоэфиров и др.) на стадии вскипания щелоков в процессе их отбора и выпарки, а также при сжигании черных щелоков, когда наряду с указанными соединениями образуются оксиды серы. Для снижения выбросов летучих соединений применяется окисление 40–50% сульфида натрия в белом варочном щелоке до тиосульфата и полисульфида натрия. Показано, что экологически чистым, дешевым и безопасным является способ окисления сульфида натрия воздухом в присутствии добавок черного щелока, который катализирует процесс окисления. Скорость окисления Na_2S возрастает в 20–30 раз при добавлении его в количестве 0,5–5,0% от объема белого щелока. Добавки черного щелока могут применяться для повышения выхода и качества целлюлозы, а также для замены дефицитного и дорогого катализатора антрахинона, ускоряющего процесс делигнификации.

Рентабельность любого процесса существенно возрастает, если обеспечивается утилизация отходов и побочных веществ с получением товарных химических продуктов или энергии. Наиболее крупнотоннажным остатком целлюлозно-бумажных и гидролизных производств является лигнин (природный полифенол), составляющий одну треть от всего перерабатываемого древесного сырья. Предложены различные способы его химической, биологической и энергетической переработки. Однако в промышленности проблема утилизации лигнина и целлолигниновых остатков окончательно еще не решена. Спрос на многие химические продукты, получаемые в настоящее время из лигнина (ванилин, модифицированные лигнины и т. п.), невелик. Производство ряда дефицитных продуктов (активных углей, удобрений и др.), использование в качестве различных добавок сдерживаются из-за отсутствия в достаточной степени проработанной технологии. Топливное применение лигнина также сталкивается с определенными трудностями и, кроме того, не является целесообразным из-за его ценности как потенциального источника разнообразного химического сырья.

При отбелке сульфатной и сульфитной целлюлозы большая часть лигнина превращается в соединения с молекулярной массой более 1000, которые окрашивают сточные воды и выпадают в осадок. Из низкомолекулярных соединений наиболее вредны хлорфенолы. Для очистки сточных вод наиболее эффективны электрохимическое окисление и отдельная обработка в анаэробных и аэробных условиях. Однако применение этих методов требует больших капитальных вложений. Исключить применение хлора и совместить регенерацию отходов варки и отбелки позволяет метод кислородной отбелки. Первая установка для кислородной делигнификации с MgO запущена на заводе сульфитной целлюлозы в г. Кельхайме (ФРГ) в 1981 году.

На заводах, производящих целлюлозу сульфатным или сульфитным способом, создание малоотходной технологии возможно либо путем сжигания щелоков и регенерации химикатов, либо получением наряду с целлюлозой товарных побочных продуктов на основе содержащихся в растворе органических веществ. Реализация первого варианта сталкивается с многочисленными техническими трудностями, в частности связанными с присутствием минеральных солей. Проблемы второго варианта связаны с отсутствием потребителей на некоторые виды побочных продуктов, получаемых в условиях сульфатной или сульфитной варки. Благоприятные предпосылки для организации безотходной технологии производства целлюлозы создаются на основе применения метода окислительного аммонолиза: минеральные вещества при этом не накапливаются, а растворенные азотсодержащие органические вещества могут найти неограниченное применение в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

В связи с обострением энергетических проблем за последние годы в мире возрос интерес к получению из растительного сырья газообразных и жидких топлив. Техничко-экономические оценки свидетельствуют об экономической целесообразности использования в некоторых странах жидких и газообразных топлив, полученных из растительных отходов, взамен нефтяного сырья, а также производства метанола на основе газификации биомассы. Проведено сопоставление экономических показателей шести процессов получения жидких топлив из древесины. Показано, что высокая техническая эффективность по жидким продуктам может быть достигнута при использовании как процессов гидролиза, так и ожижения под давлением. Наиболее перспективными для производства жидкого

котельного топлива являются процессы высокоскоростного пиролиза древесины и каталитического ожижения в водной среде под давлением СО или синтез-газа. Как ожидается, они позволят получать бензин по той же цене, что и в разработанном недавно процессе МТС производства высокооктанового бензина из метанола.

Выполнена технико-экономическая оценка различных способов ферментативной конверсии лигноцеллюлозной биомассы (отходов деревопереработки, сельского хозяйства и т. п.), учитывающая стоимость сырья, затраты на переработку, стоимость получаемых продуктов и другие показатели. Наиболее перспективными являются процессы получения спиртов (этанола, бутанола), которые могут использоваться во многих областях, в том числе — в качестве жидкого топлива. Для стран Западной Европы, не обладающих запасами природного газа, перспективен биологический процесс получения метана.

Сейчас целый ряд производств газообразных, жидких продуктов из растительного сырья проходит стадию технологических отработок. Фирмой «Райт-Малта» построены установки каталитической газификации мощностью 4 т/сут сухой древесины для получения газа состава (%): 2СО, 20Н₂, 25СО₂, 18СН₄, 8 этана и высших углеводородов. Отрабатывается технология ряда каталитических процессов получения синтетической нефти из растительного сырья. Функционирующая в Албани (США) установка позволяет превращать в жидкие продукты водную суспензию древесины в присутствии синтез-газа и Na₂СО₃. По способу, разработанному в университете Торонто (Канада), из 1 кг древесины можно получить в присутствии никелевого катализатора 0,4 кг древесного масла с теплотворной способностью 35–38 МДж/кг.

Для промышленного освоения предложены различные способы переработки гидролизного лигнина, существенная часть которых связана с термохимическими и химическими превращениями. Принципиально новые возможности в квалифицированном использовании гидролизного лигнина дает применение катализаторов. Способ каталитического ожижения лигнина метанолом позволяет получать из лигнина фенольные продукты и жидкое топливо. Перспективен также процесс деоксигенации древесного сырья металлическим железом, промотированным специальными добавками. При этом образуются жидкие продукты, которые могут использоваться в качестве топлива для тихоходных двигателей. Для термохимического превращения лигнина перспективно применение

методов каталитического окислительного пиролиза, разработанного для конверсии бурых углей.

Лигниновые отходы с трудом подвергаются ферментативной деструкции. Тем не менее, под воздействием ферментов может изменяться состав функциональных групп лигнина, что в ряде случаев повышает его реакционную способность. В силу этого, например, резко усиливаются связующие свойства лигносульфонатов, используемых для приготовления древесно-стружечных плит. Существенное повышение комплексности использования древесного сырья достигается при утилизации коры и зелени. Они образуются при переработке древесины в количествах, соизмеримых с количеством нефти, вовлекаемой в химическую переработку. На основе химической переработки коры и древесной зелени можно создать новые технологические процессы получения дорогостоящих органических соединений сложного состава. При этом существенный вклад в производство биологически активных и других уникальных соединений из этого сырья может внести органический катализ. Особое внимание при разработке новых процессов конверсии древесного сырья уделяется комплексным схемам, позволяющим достичь полной утилизации биомассы древесины. Варианты таких схем приведены на рис. 30.

Комбинация экстрактивных, ферментативных, химических и термохимических превращений позволяет получить набор ценных химических веществ и продуктов топливного назначения. Основная часть приведенных па схеме процессов осуществляется с помощью катализаторов различного типа: кислотного-основного, окислительно-восстановительного и ферментов.

Ранее было показано, что применение соответствующих катализаторов позволяет осуществить комплексную переработку жидких и газообразных продуктов, полученных при конверсии растительного сырья. Газовые и сточные выбросы, содержащие примеси вредных органических веществ, могут быть очищены пропусканием их через неподвижный или псевдооживленный слой катализатора дожигания. Применение методов каталитического дожигания не требует дополнительных энергозатрат, так как реакции окисления являются экзотермичными. В том случае, если концентрация органических примесей достаточно велика, появляется возможность дополнительного съема тепла с каталитического дожигателя в виде пара или горячей воды.

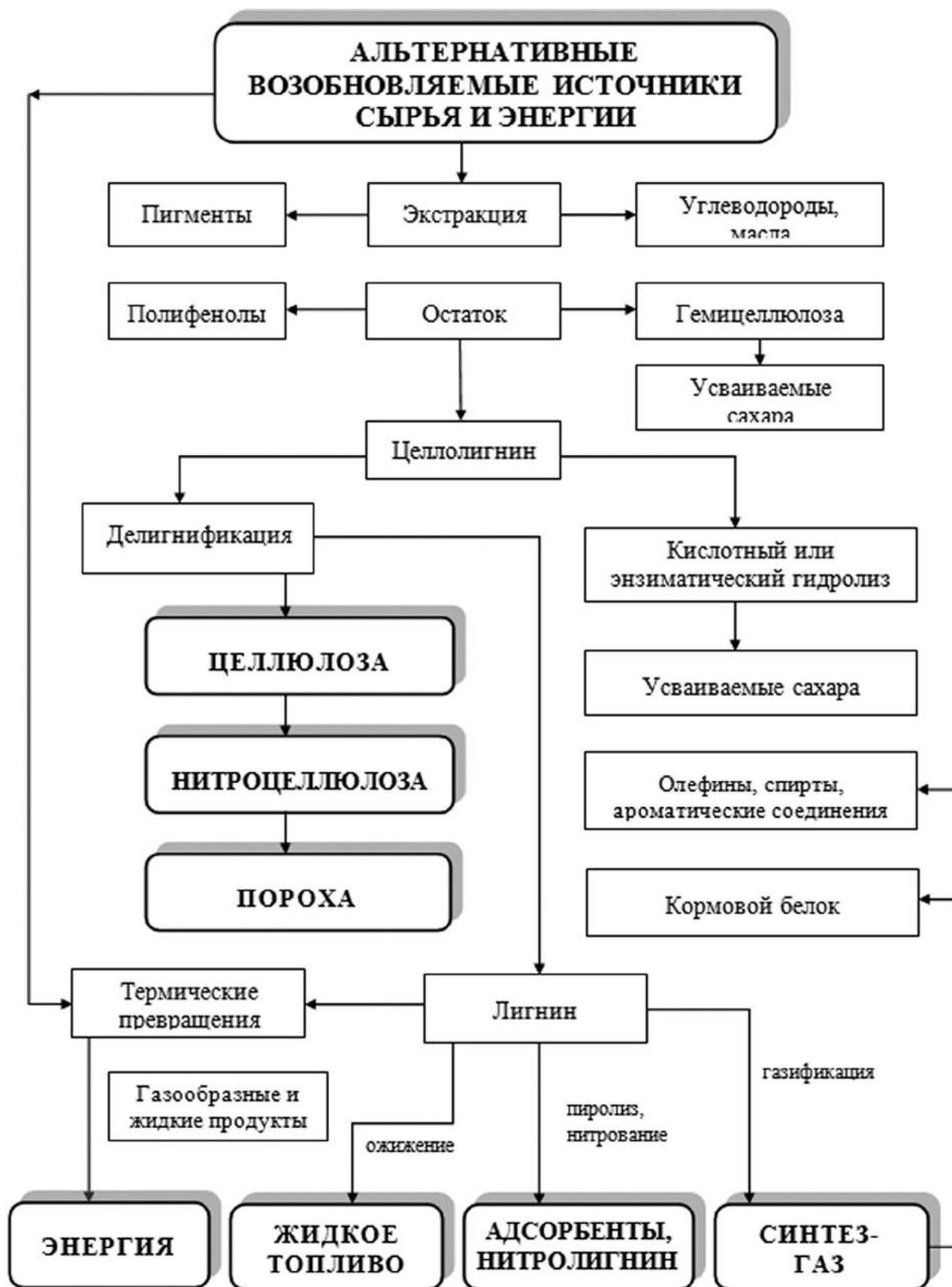


Рис. 30. Комплексная переработка растительной биомассы

Известно, что катализаторы окислительно-восстановительного типа могут эффективно использоваться для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств. Одной из наиболее острых является проблема обезвреживания фенолсодержащих стоков. Перспективно применение методов каталитического жидкофазного окисления для превращения растворенных в водных стоках лигносульфонатов в карбоновые кислоты. Растворы последних могут являться субстратами для выращивания дрожжей. Некаталитическое жидкофазное окисление трудно утилизируемых органических отходов протекает в довольно жестких условиях: температура — 300–375 °С, давление — 2–2,8 МПа. Имеются сведения о том, что применение некоторых катализаторов окисления позволяет осуществлять окисление лигносульфоната в водных растворах при гораздо мягких условиях.

С помощью катализаторов окисления на основе 0,01–0,05% щелочного раствора натриевых солей сульфопроизводных кобальта можно обеспечить регенерацию химикатов из дымовых газов сульфатно-целлюлозного производства. Для очистки выбросов серусодержащих газов сульфатно-целлюлозного производства применим метод адсорбционно-каталитического окисления в щелочном растворе в присутствии гомогенного катализатора — натриевой соли тетрасульфофталоцианина кобальта. В результате проведенных испытаний установлено, что при температуре щелока около 90°С и концентрации катализатора 15 мг/г степень очистки газовых выбросов от H_2S превышает 99,9%. Оптимальная концентрация катализатора для доведения содержания сернистых соединений до санитарных норм составляет 80–100 мг/л. Показана целесообразность применения алюмооксидных катализаторов (содержат Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 или Co_2O_3 , MnO_2 , CuO) для очистки от СО и органических соединений отходящих газов кислородно-щелочной обработки целлюлозы.

Катализаторы на основе соединений переходных металлов (например, железа) применяются в процессе утилизации щелока натронной варки. При добавлении в черный щелок Fe_2O_3 (в соотношении Fe_2O_3 : Na_2CO_3 , равном 1:0,8) достигается высокая степень каустизации белого щелока. Оптимальная продолжительность процесса составляет 2 ч, при этом степень каустизации равна 91,9%. Оксид железа после отделения от белого щелока, промывки, сушки и измельчения не теряет своей химической активности и может повторно использоваться в системе автокаустизации

отработанного натронного щелока. Показана возможность регенерации NaOH из черных щелоков натронной варки методом автокаустизации с применением в качестве катализатора промышленного гематитового концентрата.

Для каталитической интенсификации процесса восстановления Na_2SO_4 в Na_2S в сульфатном регенерационном котле целесообразно использовать часть осадка, образующегося при осветлении зеленого щелока. Этот осадок, содержащий FeS, подается в отработанный черный щелок, который поступает на регенерацию. Концентрация железа в нем составляет 0,05–5%, и этого достаточно для снижения температуры в регенерационной печи с 810–820 до 650 °С. Каталитическое окисление белого щелока кислородом воздуха перед его использованием в процессе сульфатной делигнификации древесины позволяет усовершенствовать технологию сульфатно-целлюлозного производства. При этом повышается выход целлюлозы, сохраняются ее товарные свойства и снижается на 50–60% образование дурнопахнущих соединений восстановленной серы.

Для решения проблемы утилизации твердых отходов биомассы используется ее анаэробное разложение до метана и диоксида углерода. Технология процессов освоена в промышленном масштабе в реакторах емкостью от 500 до 4500 м³. Теплотворная способность биогаза может варьироваться в широких пределах, но обычно достаточна для его использования в модифицированных бойлерах, дизельных и карбюраторных двигателях.

Для повышения экономической эффективности в ряде случаев целесообразна совместная переработка различных видов органического сырья. Например, известно, что каталитическая гидрогенизация бурого угля в жидкое топливо ускоряется при добавлении гидролизного лигнина. Положительный эффект достигается в других процессах, связанных с термохимической переработкой угля и лигнина. С учетом большого объема отходов гидролизного лигнина и других побочных продуктов химической переработки древесины, а также перспектив промышленного освоения процессов энергохимической переработки бурых углей и сланцев может быть предложена схема комбинированной переработки углей, лигнина и других древесных отходов, представленная на рис. 31. Эта схема безотходной переработки угля и лигнина включает в качестве основных звеньев новые способы каталитического пиролиза, ожижения

и газификации угольного и древесного сырья, а также процессы каталитической конверсии жидких и газообразных продуктов угольного и древесного происхождения.

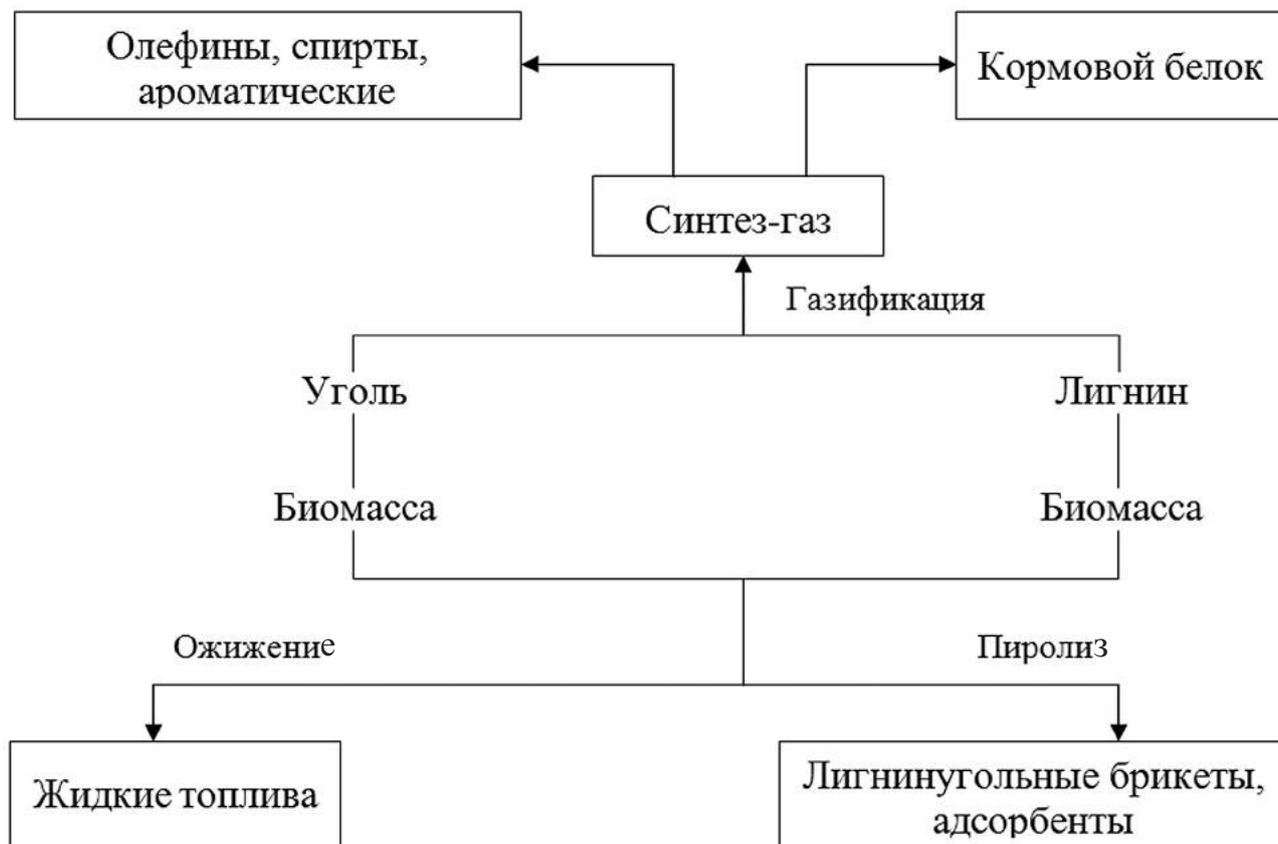


Рис. 31. Схема совместной переработки угля, лигнина и биомассы

Выводы

Необходимость постепенного вовлечения в энергетику и химию нефтяных источников органического сырья и энергии обуславливает резкое возрастание интереса к энергохимической переработке угля и растительной биомассы. Перерабатывать твердое органическое сырье гораздо труднее, чем жидкое и газообразное. Применение высоких температур и давлений требует больших капитальных затрат. Поэтому получение синтетических топлив и химических продуктов из угля и биомассы экономически оправдано лишь для регионов с дешевыми источниками этого сырья.

Применение эффективных катализаторов и новых каталитических процессов позволяет преодолеть многие недостатки, присущие традиционным способам переработки твердого органического сырья. Несомненно, что катализ может внести в эту область такие же коренные преобразования,

какие были осуществлены в нефтепереработке в 40-е годы этого столетия благодаря применению соответствующих катализаторов.

Использование катализаторов в переработке твердого органического сырья имеет свои специфические особенности, что требует разработки оригинальных методов введения катализаторов в сырье, новых способов реализации каталитических процессов и эффективных технологических решений. К настоящему времени предложены и реализованы различные приемы, позволяющие достичь эффективного контакта катализатора с твердым сырьем. К ним относятся способы введения катализатора в твердый материал за счет взаимодействия с реакционноспособными группами последнего; применяются растворенные и расплавленные каталитические системы.

Большие потенциальные возможности заложены в методах опосредованного катализа, которые позволяют воздействовать на превращение угля или биомассы путем ускорения жидко- и газофазных реакций, протекающих в реакционной среде одновременно с конверсией твердого материала. В последнем случае могут применяться традиционные катализаторы, разработанные для процессов нефтепереработки и нефтехимии.

К настоящему времени наиболее подробно изучены только каталитические процессы ожижения угля. В результате подбора эффективных катализаторов удалось понизить давление в процессе гидрогенизации угля с 30–70 до 10–15 МПа и улучшить качество образующихся жидких продуктов. Наиболее интенсивное протекание процесса наблюдается в присутствии Н-донорных растворителей. В этом случае реализуется опосредованный механизм ожижения: деполимеризация угля осуществляется за счет передачи водорода от Н-донорного растворителя; затем последний гидрируется молекулярным водородом, активированным на катализаторе.

Применяются различные катализаторы гидрогенизации угля, начиная от традиционных алюмокобальтмолибденовых катализаторов нефтепереработки и кончая рудными материалами, содержащими железо в качестве основного компонента. В процессе гидрогенизации происходит дезактивация катализаторов за счет коксования, осаждения различных металлов в его порах и химического отравления. Для исключения дорогостоящей стадии регенерации активного компонента целесообразно применять дешевые катализаторы. В условиях опосредованного катализа процессов ожижения угля эффективность рудных материалов

часто сопоставима с эффективностью синтетических катализаторов, содержащих такие дорогие металлы, как молибден, кобальт, никель.

С практической точки зрения большой интерес представляют процессы каталитического ожижения угля синтез-газом в присутствии паров воды. Применение синтез-газа вместо чистого водорода позволяет значительно снизить затраты на процесс за счет исключения стадии выделения CO и H₂, очистки и конверсии CO. В связи с этим весьма перспективны исследования по подбору эффективных каталитических систем гидрогенизации угля синтез-газом.

В присутствии монооксида углерода, воды и щелочных катализаторов можно превратить в смесь жидких и водорастворимых продуктов биомассу растений. Применение для этих целей дорогого водорода менее целесообразно, чем CO, вследствие его больших затрат на удаление кислорода из растительного сырья в виде H₂O. В процессе ожижения монооксидом углерода кислород биомассы удаляется в виде CO₂. Применение процессов каталитического ожижения с целью получения моторных топлив может быть экономически оправдано в местах большого скопления растительных отходов.

Воздействие катализаторов на термическое превращение твердого органического сырья, осуществляемое в инертной атмосфере, исследовано в меньшей степени, чем в среде H₂ и CO. На примере термических превращений древесины и ее компонентов (целлюлоза, лигнин) установлено, что, применяя соответствующие катализаторы, можно регулировать выход и состав твердых, жидких и газообразных продуктов. Принципиально новые возможности в термической переработке открываются при использовании аппаратов с кипящим слоем катализатора окисления. В условиях окислительного пиролиза катализатор, способствуя окислению выделяющихся из угля летучих веществ, позволяет осуществлять с высокой эффективностью переработку пылевидного бурого угля в обогащенное твердое топливо, полукокс, дешевые угольные адсорбенты. При каталитическом пиролизе древесины в присутствии металлического железа протекают процессы крекинга высокомолекулярных соединений. В результате с повышенным выходом образуются жидкие продукты с низким содержанием кислородсодержащих соединений и тяжелых углеводородных фракций.

Одним из наиболее перспективных направлений химической переработки твердого органического сырья является его газификация.

В зависимости от условий газификации можно получать топливный газ, заменитель природного газа и синтез-газ, являющийся сырьем для каталитического синтеза разнообразных органических соединений и моторных топлив. Применением катализаторов удастся снизить температуру газификации при сохранении высокой скорости процесса и регулировать состав образующихся продуктов.

За последние 10 лет выполнен большой объем исследований по подбору катализаторов газификации угля и выяснению их роли в газификации углерода кислородом, водяным паром, диоксидом углерода и водородом. В парокислородной газификации угля и биомассы, используемой для получения синтез-газа, эффективно применение катализаторов на основе соединений щелочных металлов.

При газификации угля водородом с получением так называемого синтетического природного газа наиболее эффективны катализаторы, содержащие соединения переходных металлов. Предложены различные механизмы каталитической газификации углерода в синтез-газ, многие из которых объединяются в рамках циклической схемы, предполагающей чередование стадий восстановления и окисления катализатора в результате взаимодействия с углеродом, кислородом и водяным паром. Для промышленного освоения процессов каталитической газификации предстоит разработать оптимальные приемы использования катализаторов. Как показывают результаты выполненных исследований, хороший эффект достигается при применении расплавленных катализаторов и катализаторов, способных возгоняться в условиях процесса. Для того чтобы исключить стадию регенерации катализатора, изучается возможность применения дешевых каталитических систем на основе природных материалов.

При каталитическом окислении угля, древесины и лигнина в мягких условиях образуются смеси ароматических и алифатических кислот, состав которых может изменяться при вариации режимов осуществления реакций.

Для повышения эффективности процессов гидролиза целлюлозосодержащего сырья применяются катализаторы кислотного-основного типа (минеральные и органические кислоты, основания, хлориды металлов). Скорость гидролиза и состав образующихся продуктов (сахаров, фурфурола и др.) можно регулировать природой катализатора, способом его применения, условиями осуществления каталитического превращения. Проводятся широкие исследования по разработке эффективных

и доступных каталитических систем гидролитического расщепления целлюлозо-содержащих материалов на основе ферментов.

Процессы делигнификации древесины при сульфатной, сульфитной и других типах щелочного гидролиза значительно ускоряются в присутствии различных катализаторов, среди которых широко применяются антрахинон и его производные. Механизм каталитического действия антрахинона достаточно хорошо изучен, и это позволяет прогнозировать подбор других катализаторов окислительно-восстановительного типа для процессов каталитической делигнификации лигноцеллюлозных материалов. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по совершенствованию процессов кислородно-щелочной делигнификации древесины и отбеливания целлюлозы, а также повышению их экологической чистоты. С этой целью применяются разнообразные катализаторы, участвующие в реакциях радикального типа, различные окислители (O_2 , H_2O_2 , O_3), ингибиторы и органические растворители. Новым способом делигнификации древесины является гидрогенолизная варка, осуществляемая в атмосфере водорода в присутствии катализатора гидрирования.

Заслуживает особого рассмотрения область каталитических превращений жидких и газообразных продуктов, получаемых из угольного и растительного сырья. Основное количество этих веществ представлено продуктами ожижения и смолами пиролиза, синтез-газом, а также смесями органических веществ с невысоким молекулярным весом. В процессах вторичной переработки веществ угольного и растительного происхождения могут успешно применяться катализаторы, разработанные для процессов нефтепереработки и нефтехимии. Однако в ряде случаев специфика химического состава угольных и древесных продуктов требует модификации свойств традиционных каталитических систем. Это относится, например, к переработке продуктов ожижения твердого органического сырья. Наличие в жидких «угольных» продуктах конденсированных ароматических соединений, остатков минеральной части углей и прочих примесей предъявляет особые требования к устойчивости катализаторов к отравлению. Специфической особенностью органических смесей, получаемых при ожижении или пиролизе биомассы, является присутствие значительных количеств кислородсодержащих соединений кислотного и фенольного типа. Наличие этих веществ требует усиления декарбоксилирующих свойств катализатора.

В настоящее время интенсивно развивается каталитическая химия C_1 -молекул, включающая реакции превращения синтез-газа, метанола и метана. Достижения в этой области рассмотрены в ряде недавно опубликованных монографий и могут использоваться при разработке процессов синтеза органических продуктов из твердого органического сырья через стадию его газификации.

Успешное развитие органического катализа за последние 10–15 лет привело к созданию новых классов эффективных каталитических систем. К ним относятся: гомогенные и гетерогенизированные системы; ультрадисперсные нанесенные катализаторы на основе соединений переходных металлов; полифункциональные и ферментативные каталитические системы и др. При использовании этих катализаторов в процессах угле- и лесохимии существенно возрастут рентабельность и экологическая чистота производств, комплексность переработки органического сырья.

Применение катализаторов в процессах химической модификации целлюлозы, древесины и лигнина позволяет получать новые материалы с разнообразными свойствами. Имеются многочисленные примеры использования катализаторов различного типа (кислот, оснований, ионов переходных металлов) для осуществления реакций этерификации целлюлозы, превращения ОН-групп целлюлозы, древесины, лигнина (алкилирование, ацетилирование и др.), привитой сополимеризации с различными мономерами.

Каталитические процессы позволяют реализовать комплексную утилизацию органического сырья за счет: повышения выхода целевых продуктов, разработки принципиально новых путей утилизации твердого сырья с минимальным выходом побочных веществ; комбинации в едином комплексе эффективных каталитических процессов конверсии твердого органического сырья, жидких и газообразных продуктов его переработки. Затраты на катализатор, как правило, в каталитических процессах не превышают нескольких процентов от общих затрат на производство целевых продуктов.

Среди процессов каталитической переработки углей и биомассы наиболее высокий уровень промышленной апробации получили процессы, в основе которых лежат способы ожижения, в частности — процесс Эйч-Коул. Способы каталитической газификации и пиролиза угля, переработки синтез-газа в моторное топливо проходят технологическую отработку в масштабе пилотных установок.

Трудно переоценить роль катализа в решении проблем промышленной переработки древесины и прежде всего в таких крупнотоннажных отраслях, как гидролизная и целлюлозно-бумажная. Для повышения экологической чистоты и комплексности утилизации целлюлозосодержащего сырья: отрабатываются новые методы каталитической делигнификации древесины и отбелики целлюлозы; совершенствуются процессы гидролиза в плане применения новых каталитических систем и оптимальных технологических режимов; осваиваются каталитические методы очистки газовых выбросов, сточных вод, утилизации лигнина, регенерации химикатов. Интегрирование каталитических процессов обеспечит безотходную утилизацию древесины, а также позволит осуществить эффективную переработку различных видов органического сырья, например угля и лигнина.

5.2. Промышленный катализ в решении экологических проблем: химическая и кинетическая модели процесса

Основные положения молекулярной теории делигнификации. Механизм превращений компонентов древесной биомассы при получении целлюлозы для отечественной пороховой промышленности.

В настоящее время назрела необходимость обобщения новейших экспериментальных данных в области каталитической конверсии твердого органического сырья для того (растительной биомассы, угля, сланцев), чтобы усилить интерес к этой перспективной области исследований и стимулировать ее целенаправленное развитие.

В первую очередь должны быть упомянуты щелочные процессы с применением восстановителей и окислителей. Сильными (восстановительными) свойствами обладает боргидрид натрия NaBH_4 ; даже очень небольшая добавка боргидрида вызывает восстановление концевых карбонильных групп полисахаридов в первичные спиртовые и в заметной степени препятствует развитию реакции отщепления. Что касается выхода целлюлозы из древесины, то добавка 1,0% боргидрида к массе хвойной древесины увеличивает его примерно на 5%.

Иллюстрацией могут служить данные Г. С. Косой [165], показывающие, что при увеличении расхода боргидрида до 4,0% к массе древесины

сосны выход целлюлозы увеличивается на 7,0%, при увеличении степени провара — на 8 перм. ед. Как показал Диаконеску, при варке сосновой древесины увеличение выхода целлюлозы при добавке к щелоку боргидрида является результатом лучшего сохранения глюкоманнана, тогда как выход клетчатки возрастает незначительно (примерно на 1,0%). Сульфатная целлюлоза, получаемая после боргидридной варки, отличается по сравнению с обычной лучшей размалываемостью.

Большой интерес представляет метод натронной варки с добавкой в качестве восстановителя гидразина $\text{NH}_2\text{-NH}_2$. В России способ натронно-гидразинной варки был разработан проф. Д. В. Тищенко и Г. С. Чиркиным [253]. Эти исследования позволили установить, что при расходе гидразина 10–15% к массе а. с. древесины выход целлюлозы повышается примерно на 10%, причем получается совершенно светлая целлюлоза, белизной порядка 75%.

Оценивая экономические возможности этого метода, надо принять во внимание, что расход активной щелочи на натронно-гидразинную варку, как и на боргидридную, значительно сокращается ввиду меньшего содержания кислых карбоксильных групп в продуктах разрушения углеводов. При сульфатной варке добавка гидразина дает вполне определенный положительный эффект в приросте выхода целлюлозы при высоких физико-механических показателях.

Г. А. Пазухина [190] в своих исследованиях, кроме боргидрида и гидразина, испытала действие добавок ряда других восстановителей: оксима ацетона, станнита натрия, металлического цинка. При этом было выяснено, что присутствие в натронном варочном щелоке различных по своей природе восстановителей не только позволяет повысить общий выход целлюлозы из древесины, но в известной степени влиять на углеводный состав.

В качестве окислительных реагентов при натронной варке наибольшее значение имеют сера и полисульфиды, которые переводят концевые альдегидные группы полисахаридных молекул в карбоксильные. Благоприятное действие серы объясняется ее химическим растворением в натронной щелочи с образованием полисульфидов. Следовательно, сера как окислительный реагент проявляет свое влияние через полисульфиды и в этом отношении варка древесины с добавкой элементной серы является разновидностью полисульфидного процесса.

Полисульфидный способ варки целлюлозы [243, 255] впервые был осуществлен в промышленном масштабе в 1964 г. Полисульфиды натрия представляют собой соли слабой полисульфидной кислоты Na_2S_x , где $x = 2, 6$. Замечено, что повышение выхода и изменение свойств полисульфидной целлюлозы зависят от метода приготовления полисульфидного щелока. Различают два основных метода получения полисульфидного щелока. Первый метод сводится к добавке в щелок элементной серы, которая, растворяясь в смеси при температуре до $100\text{ }^\circ\text{C}$, дает смесь полисульфидов. Второй метод получения полисульфидного щелока состоит в окислении белого сульфатного щелока кислородом воздуха в присутствии специальных катализаторов.

Увеличение выхода целлюлозы по сравнению с выходом при сульфатной варке, по различным данным, составляет от 1 до 2% на каждый процент полисульфидной серы к массе древесины. Наибольший прирост выхода наблюдается в пределах расхода серы от 1 до 4% к массе древесины. По своим физико-механическим показателям полисульфидная целлюлоза характеризуется более высоким сопротивлением разрыву по сравнению с сульфатной. Размалывается полисульфидная целлюлоза значительно легче, чем сульфатная: расход энергии на размол сокращается примерно на 15–30%.

В 1975 г. Холтон [337–339] сделал крупное открытие, обнаружив каталитически ускоряющее действие на процесс щелочной делигнификации очень небольших (0,01–0,1% к массе древесины) добавок в варочный щелок антрахинона (АХ). На сегодняшний день антрахинон является одним из немногих катализаторов, существенно ускоряющим щелочную варку. Сокращение продолжительности варки при получении целлюлозы одинаковой степени провара при добавках антрахинона для сульфатного способа составляет 15–30%, для натронного может достигать 50%. Повышение выхода целлюлозы является прежде всего следствием сокращения продолжительности варки, т.е. продолжительности воздействия на углеводную часть древесины щелочью. Увеличение выхода целлюлозы при сульфатной варке хвойной древесины до одинаковой степени провара может составить 1,5–2,0%, при натронном способе — до 3,0–5,0%. У натронных целлюлоз, полученных варкой с добавкой антрахинона, механическая прочность существенно улучшается и приближается к прочности сульфатной целлюлозы.

В последние годы исследуются новые окислительно-восстановительные катализаторы хиноидного типа. Существует принципиальная возможность получения таких катализаторов из природных полифенольных веществ — лигнинов. Болгарскими исследователями при использовании в качестве добавки древесной смолы, полученной пиролизом древесины, достигнуто увеличение выхода сульфатной целлюлозы из соломы до 7% при улучшении ее физико-механических показателей. Щелочная варка древесины тополя с добавкой продуктов сухой перегонки древесины в количестве 3,0% к массе древесины позволяет увеличить выход целлюлозы на 2,0%.

Таким образом, открывается возможность использования модифицированных препаратов лигнина в качестве добавок при щелочных варках древесины.

Австралийские исследователи запатентовали способ варки лигно-целлюлозного материала с добавками, ускоряющими делигнификацию и являющимися ингибиторами окисления (Патент № 529777, Австралия). Добавки представляют собой: хиноны; гидрохиноны; 9,10-дикетогидрохиноны; 9,10-дигидроксигидроантрацен и их производные. Расход добавок составляет 0,01–5,0% к массе древесины. При сульфатной варке древесины бука с добавками выход целлюлозы возрос на 2,0% при неизменной жесткости.

Исследовано каталитическое действие металло-органических комплексов, которые представляют собой тетрасульфоталоцианины кобальта, марганца, меди, железа. Выход натронной целлюлозы, как и при применении антрахинона, повышается на 1,5–2,0%.

Таким образом, использование различных добавок в качестве катализаторов делигнификации древесины щелочным способом позволяет решать ряд проблем, связанных с охраной окружающей среды и получением продукта с большим выходом и более высокого качества.

Щелочная делигнификация древесины, ее назначение и механизм конверсии компонентов древесины

Щелочной варочный процесс представляет собой довольно сложный комплекс различных процессов, на которые оказывают влияние многие факторы — физические и химические, такие как: морфологическая структура волокна; локализация лигнина в древесной ткани; проникновение химикатов; набухание и термическая коалесценция лигнина; разрыв лигнин-углеводных связей; химическая деградация макромолекулы

лигнина; способность ее фрагментов вступать во вторичные реакции конденсации; стабилизация фрагментированных молекул за счет сольватации и сил электростатического отталкивания; удаление продуктов реакции из реакционной зоны за счет диффузии, и многие другие.

Связь между лигнином и полисахаридами, распределение лигнина в древесной матрице

Наличие лигноуглеводных связей долгое время было дискуссионным вопросом. Их изучению посвящено большое количество исследований, которые систематизированы в ряде монографий. Одни исследователи считали, что связь лигнина с полисахаридами ассоциативна и осуществляется за счет хемосорбции, водородного связывания, силами Ван-дер-Ваальса. Другие приводили достаточно веские экспериментальные доказательства о наличии химических связей между лигнином и полисахаридами. Последняя точка зрения все более находит подтверждение. Сложность изучения лигноуглеводных связей заключается в отсутствии избирательных методов воздействия на них. Все химические методы приводят не только к деструкции лигноуглеводных связей, но и самой молекулы лигнина. Бьеркман при разработке метода получения лигнина механического размола (MWL) исследовал так называемый лигнино-сахаридный комплекс, который удается извлечь из измельченной древесины диметилформамидом. Подобным образом Браунелл исследовал прочность, размер и форму молекул, характер замещения лигнино-сахаридных комплексов MWL ели. Его результаты свидетельствуют об устойчивости связи лигнина с сахарами к действию щелочи при температуре ниже 100 °С. Выделение лигнина и неустойчивого к щелочам лигно-сахаридного комплекса является результатом известной реакции отщепления гемицеллюлоз (peeling), а не гидролиза сложноэфирной связи.

Сравнение молекулярного веса и состава лигнино-сахаридного комплекса с молекулярными весами выделенных из него лигнинов и полисахаридов показало, что этот комплекс состоит из простых молекул гемицеллюлоз со степенью полимеризации 18, связанных со сравнительно простыми молекулами лигнина, имеющими молекулярный вес (среднечисловой) 3500. В неизмельченной древесине ели приблизительно одна лигнино-полисахаридная связь приходится на 44 гемицеллюлозные сахаридные единицы.

Параллельное исследование на модельных соединениях показало, что основная часть лигнина в таком комплексе связана фенилглюкозидными

связями с сахаридом и, возможно, сложноэфирными связями между лигнином и уроновыми кислотами.

В настоящее время предполагают возможным существование следующих типов связи:

простая эфирная связь в альфа-положении боковой цепи лигнина. Эта связь легко гидролизуется кислотами, но устойчива к щелочному гидролизу;

сложноэфирная связь в альфа-положении боковой цепи лигнина. Эта связь гидролизуется даже при мягком щелочном гидролизе;

фенилгликозидная связь. Связи такого типа гидролизуются кислотами; полуацетальные связи.

В заключение следует сказать, что нет сомнения в существовании связи между лигнином и сахарами. Неизвестно, весь ли лигнин связан с полисахаридами и, наоборот, насколько полно полисахариды связаны с лигнином.

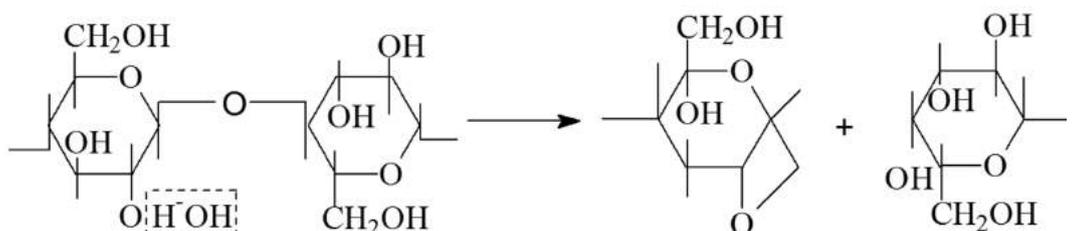
Распределение лигнина в тканях древесины в зависимости от строения клеток изображено на рис. 32.

Распределение лигнина по сечению трех слоев вторичной оболочки (S_1 , S_2 , S_3), срединной пластинки (M) и первичной оболочки было установлено при помощи УФ-спектроскопии. Содержание лигнина меняется от характера тканей, растительных органов, возраста растения и ряда других факторов.

Механизм конверсии биомассы в присутствии катализаторов

При щелочных варках древесины происходит разрушение макромолекулы лигнина, переход его в раствор и частичное разрушение полисахаридов.

Разрушение углеводной компоненты древесины в щелочной среде включает несколько механизмов. К первому относится гидролитическая деструкция: протон гидроксила в положении С-2, как обладающий наиболее кислыми свойствами, легко отщепляется под действием гидроксильных ионов, чем активирует распад β -гликозидной связи:



YMNOSPERMAE

ANGIOSPERMAE

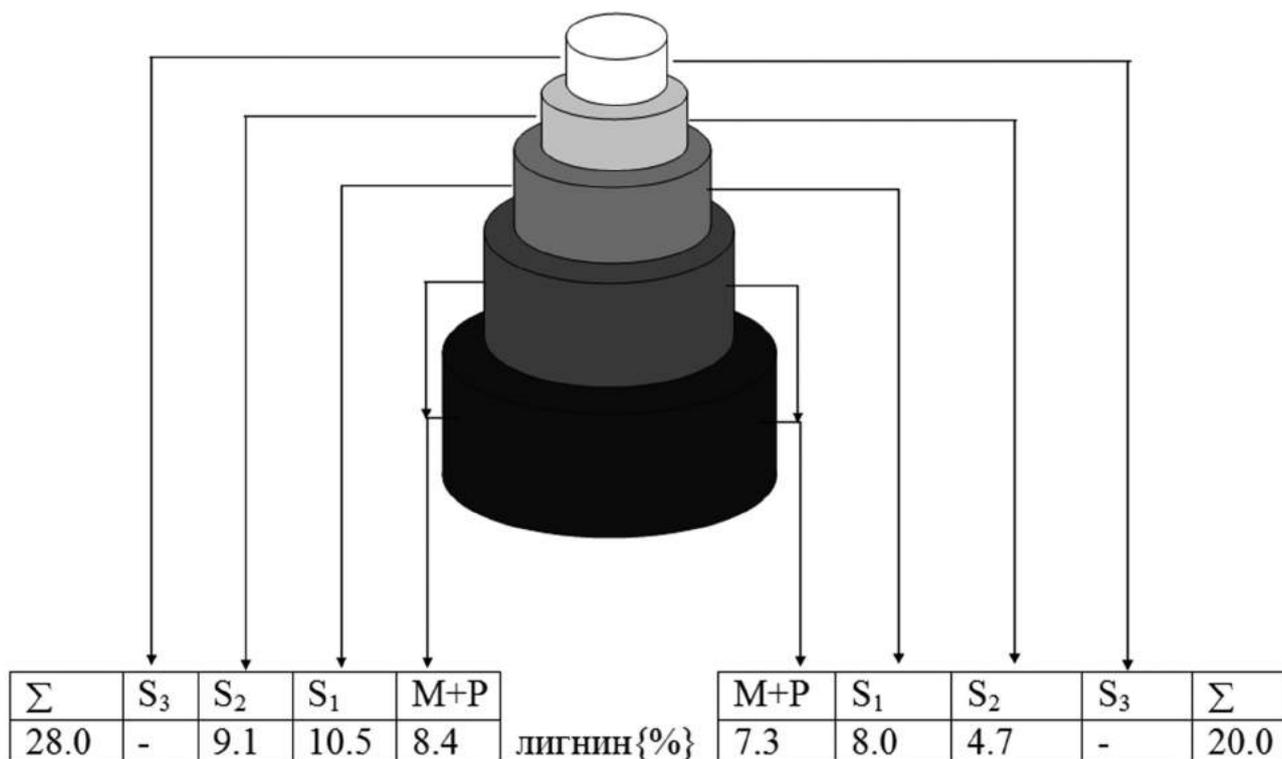
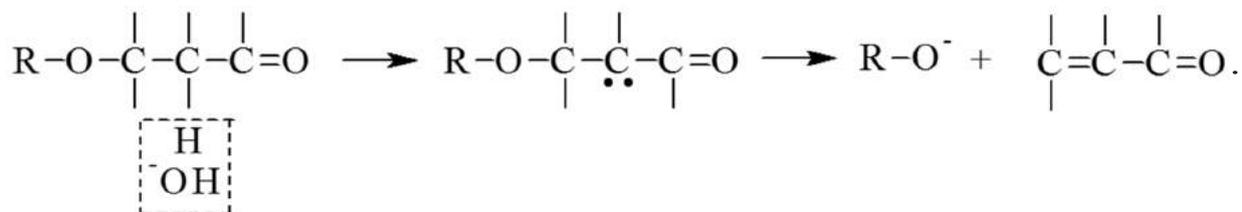


Рис. 32. Распределение лигнина в тканях древесины

Механизм деполимеризации (peeling) основан на том, что алкокси-группа в бэта-положении к карбонильной группе отщепляется в щелочи:



В результате деполимеризации макромолекулы целлюлозы в раствор переходит остаток в виде глюкоизосахариновой кислоты.

Деполимеризация может быть стабилизирована путем окисления концевых мономеров до глюкометасахариновой кислоты, которая устойчива в щелочи и предотвращает дальнейшую деполимеризацию целлюлозы.

Был предложен свободно-радикальный механизм окислительной деполимеризации, который включает стадию инициирования цепного окисления. Оксиглюкоза также подвержена деполимеризации по механизму бэта-алкоксирасщепления.

Самуэльсон считает [270, 277, 279–280, 291–292, 359–361, 374, 379, 390–393], что деполимеризация полисахаридов при щелочной делигнификации имеет влияние на выход углеводов. Так как высокие температуры и щелочная среда усиливают процессы деполимеризации, следовательно необходимо разрабатывать методы более мягкого воздействия на щепу во время варочного процесса. Одним из возможных вариантов могут быть методы, основанные на введении в варочный щелок различных добавок, усиливающих селективность процесса делигнификации.

Как отмечалось выше, в ходе процесса варки происходит разрушение лигнина древесины. Большинство сведений, имеющихся в настоящее время по механизму делигнификации при щелочных варках, основано на работах таких ученых, как: Адлер, Гирер, Энквист, Клайнерт и др. Исследования показывают, что в химическом отношении процесс делигнификации является следствием ионных и радикальных реакций фрагментации лигнина.

Адлер и Гирер считают [267, 320–329, 401], что процесс делигнификации является следствием ионных реакций фрагментации лигнина. Другую точку зрения высказали Клайнерт [343–344], Д.В. Чиркин и Г.С. Тищенко [253], рассматривающие варочный процесс как систему гомолитических реакций. Д.В. Чиркин и Г.С. Тищенко предположили [253], что значительную роль при щелочной варке древесины играют реакции конденсации лигнина с образованием оксифенилметановых структур. Такие структуры возникают в лигнине за счет вторичных реакций образования α -5 и α -1 связей при конденсации структур *p*-оксибензилового спирта с фенольными элементами лигнина.

Таким образом, основные реакции, которые происходят с лигнином древесины при щелочной делигнификации, сводятся к следующим:

частичное отщепление метоксильных групп (деметоксилирование лигнина);

расщепление простых эфирных связей (кислородных мостиков) в лигнине, приводящее к освобождению гидроксильных групп;

глубокий щелочной гидролиз молекул лигнина, что уменьшает его молекулярную массу и способствует переходу в раствор;

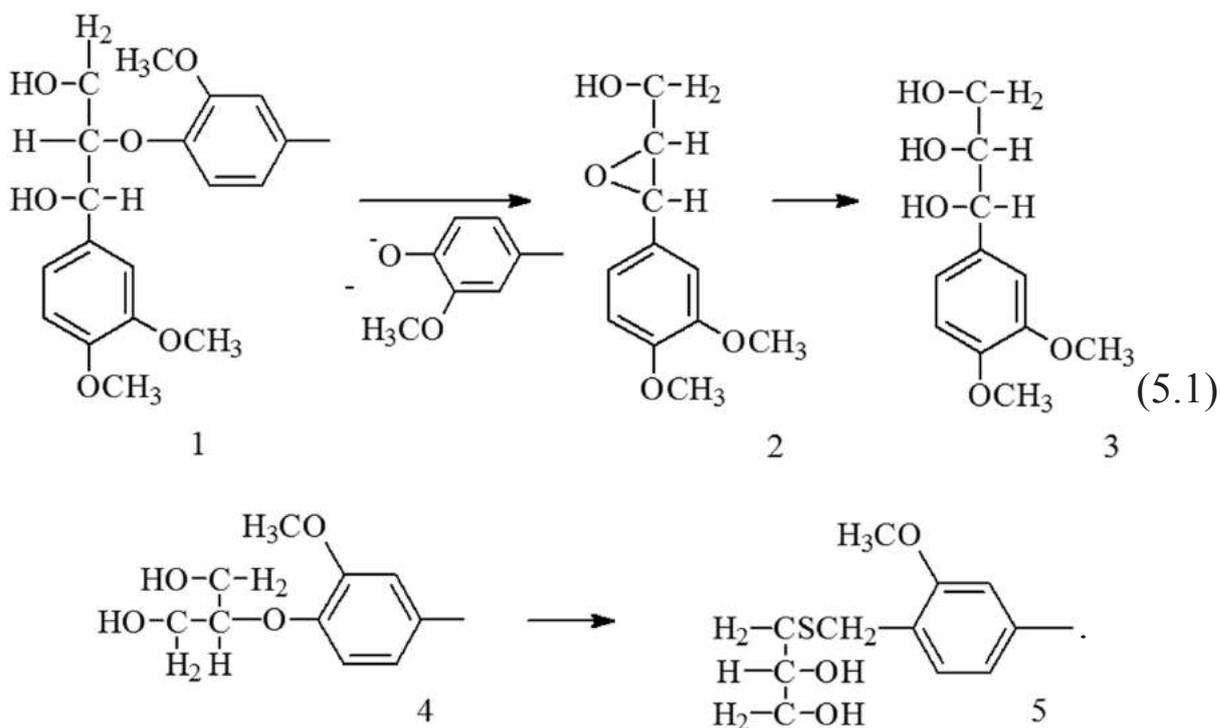
конденсация остаточного лигнина, сопровождающаяся увеличением его молекулярной массы. Более подробное рассмотрение реакций делигнификации в следующем разделе главы.

Расщепление бэта-арилэфирных связей в промышленном процессе

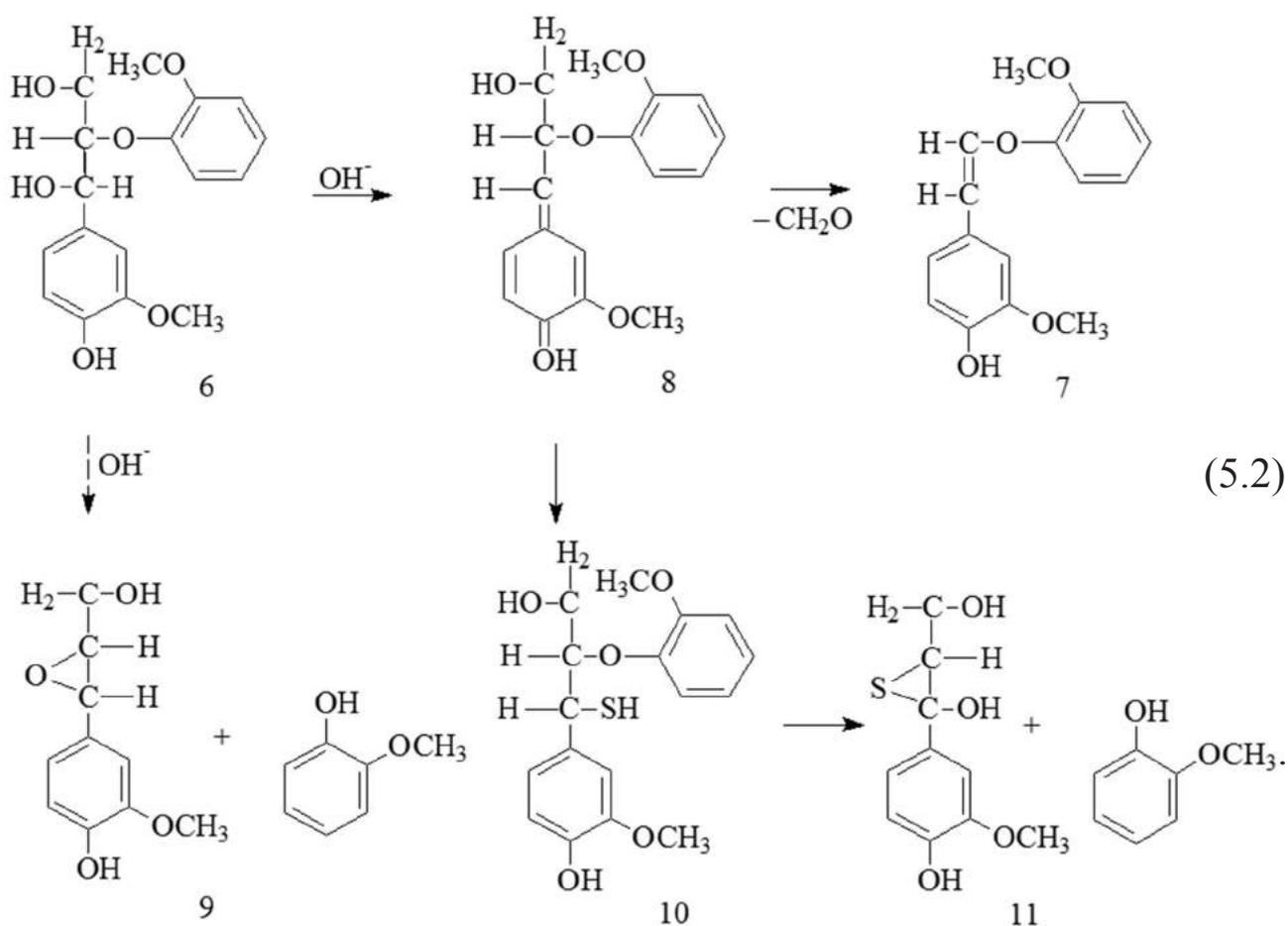
Расщепление β -O-4-алкиларильных связей между фенилпропановыми структурными единицами лигнина — один из важнейших процессов, обеспечивающий делигнификацию биомассы.

Модельный нефенольный β -эфир 1 способен к щелочному гидролизу при наличии свободных гидроксильных групп у соседних α - или γ -углеродных атомов или в том случае, если в α -положении содержится карбонильная группа.

Гирер с сотрудниками [267, 320–329, 401] доказали, что расщепление происходит в результате нуклеофильного воздействия смежных гидроксильных групп на β -углеродный атом с образованием эпоксида 2 и отщеплением арильного заместителя в виде феноксидного иона. Затем эпоксид гидролизуется до арилглицерина 3 (уравнение 5.1). По такому же механизму гидролизуется эфир глицерина 4, что приводит к образованию сульфида 5 при наличии бензилтиола.



Реакции единиц со связью β -O-4, имеющих свободные фенольные гидроксильные группы, протекают по более сложному уравнению 5.2.

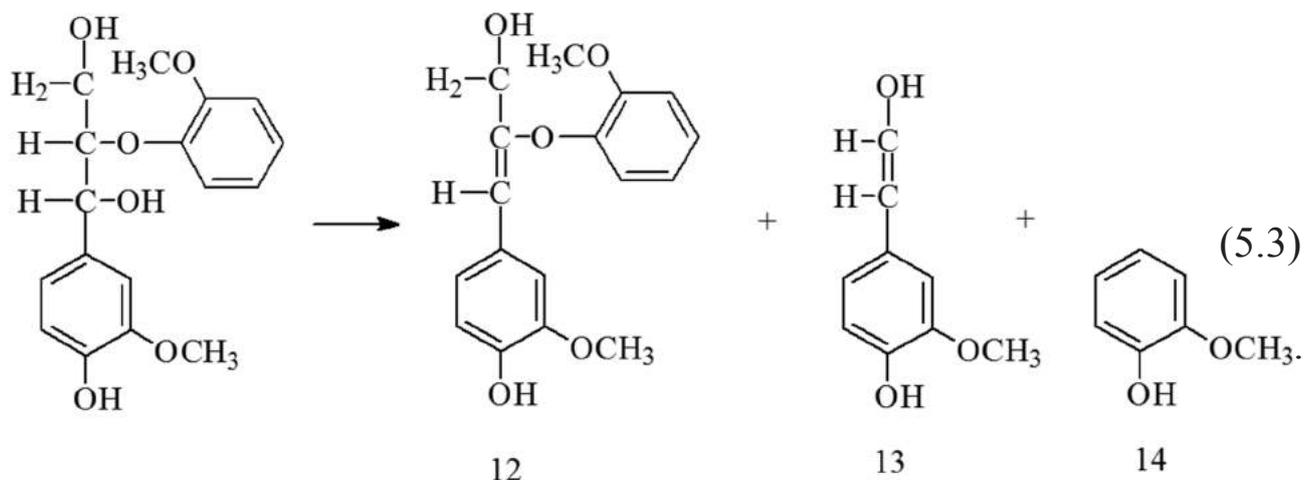


При натронной варке димера 6 с такой связью образуется умеренное количество (20–30%) гваякола. Под действием смеси едкого натра и сульфида натрия отщепление гваякола идет более интенсивно. В обоих случаях образуются сравнительно устойчивые к щелочи ариловые эфиры энла 7. Реакции соединения 6 при щелочной варке представлены уравнением 2.

Модель 6 вначале превращается в хинонметид 8, который теряет концевую метилольную группу в виде формальдегида, приводя к получению арилового эфира энла 7. Расщепление β -арилового эфира является побочной реакцией, образуя эпоксид 9. Однако при наличии сульфида ионы гидросульфида, обладающие высокой нуклеофильностью, быстро присоединяются к хинонметиду 8 с образованием бензилмеркаптана 10. В условиях сульфатной варки предпочтительно направление реакции: $6 \rightarrow 8 \rightarrow 10 \rightarrow 11$.

При каталитическом расщеплении β -эфиров в присутствии антрахинона и его производных (механизм действия динатриевой соли 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена — ДДА аналогичен действию АХ)

подавляется образование виниловых эфиров 12, что содействует разрыву β -арилэфирной связи с накоплением продуктов 13, 14 (уравнение 5.3).



Ландуччи и другие исследователи показали, что нуклеофильное присоединение АХ/антрагидрохинон (АГХ) к хинонметиду происходит с образованием С–С связи с последующим расщеплением простой эфирной связи и образованием продукта 14.

Таким образом, регенерация АХ сопровождается образованием и разрывом С–С связи. Кстати, тот факт, что аддукт присоединения АХ/АГХ к хинонметиду дает продукт 14 в условиях, когда сам β -арилэфир не подвергается деструкции из-за малой скорости образования хинонметида, служит доказательством хинонметидного механизма деструкции.

Следует отметить, что редокс-катализаторы не оказывают влияния на разрыв β -0-4 эфиров с заблокированным фенольным гидроксильным, так как распад таких структур происходит не через стадию образования хинонметида, а как реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения.

Интересно отметить, что роль некоторых добавок (например, аминов), также ускоряющих процесс делигнификации, заключается именно в ускорении распада β -арилэфирных структур с заблокированным фенольным гидроксильным. В связи с этим представляется перспективным совместное использование различных добавок, ускоряющих процесс удаления лигнина.

Вклад других реакций в ускорение процесса делигнификации

Кроме реакций расщепления бэта-арилэфирных связей при щелочной делигнификации происходит:

1. Расщепление простой эфирной связи α -O-4 в фенилкумарановых структурах (происходит лишь при наличии свободного фенольного гидроксила). Реакция идет через образование промежуточного хинонметида, при этом γ -углеродный атом отщепляется в виде формальдегида с образованием стильбена. Связи α -O-4 в нефенольных фенилкумарановых структурах устойчивы к действию щелочи.

2. Расщепление простой эфирной связи в метоксильных группах. Простая эфирная связь в метоксильных группах более устойчива к щелочному гидролизу и разрушается при температуре 300 °С. За счет этой реакции в лигнине появляются группировки пирокатехина.

3. Расщепление простой эфирной связи α -O- γ в структурах пинорезинола со свободными фенольными гидроксилами происходит довольно легко. Реакция идет через образование промежуточного хинонметида.

4. Углерод-углеродные связи между структурными единицами лигнина устойчивы к щелочной деструкции. Однако под действием щелочи при повышенной температуре могут расщепляться углеродные связи в боковых пропановых цепях β - α и β - γ .

Фрагменты лигнина, перешедшие в раствор, подвергаются дальнейшей деструкции с образованием низкомолекулярных соединений. Однако при варке наряду с реакциями деградации, способствующими растворению лигнина идут процессы, сопровождающиеся укрупнением молекул и образовавшихся фрагментов лигнина и тем самым препятствующие его растворению. Эти процессы связаны с образованием новых C—C—связей за счет реакций конденсации. Реакции конденсации с участием 5-го положения ароматического кольца идут более интенсивно с хвойным лигнином, чем с лиственным. Для удаления большего количества остаточного лигнина в процессе делигнификации стоит задача поиска новых путей, предотвращающих реакции конденсации лигнина.

Развитие любой промышленной технологии, как правило, протекает по S-образной кривой и имеет три периода: период исследования и внедрения; период развития и достижения максимума эффективности и третий период — интенсификация максимума эффективности. По окончании третьего периода наступает переход количества в качество, или переход к принципиально новым технологиям. Открытие катализаторов переработки растительной биомассы послужило толчком к переходу промышленности к принципиально новым технологиям. Наиболее интересными, с практической и теоретической точек зрения,

являются работы в области промышленного катализа Хилтона Н. в Канаде и Номуры Я., Нокамуры М. и Нагано Т. в Японии. Хилтоном с соавторами с целью поиска эффективных катализаторов исследовано более 300 органических соединений. Японские ученые исследовали механизм каталитических процессов.

Как показали многочисленные исследования [95–99, 103–105] действие антрахинона (АХ) заключается в повышении выхода продукта при деполимеризации растительной биомассы за счет стабилизации и сохранения части полисахаридов от щелочного гидролиза и ускорения процесса деполимеризации полифенольной компоненты. В щелочном растворе образуется окислительно-восстановительная система, в ходе которой происходит перенос электронов между компонентами биомассы (например, древесины), что подтверждается наличием окисленной (2) и восстановленной форм (10) АХ в варочном растворе в сопоставимых количествах.

Предполагают, что АХ обратимо восстанавливается в антрогидрохинон (АГХ) (9,10-дигидроксиантрацен). Принципиальная схема механизма натронно-АХ гидролиза представлена на рис. 33.

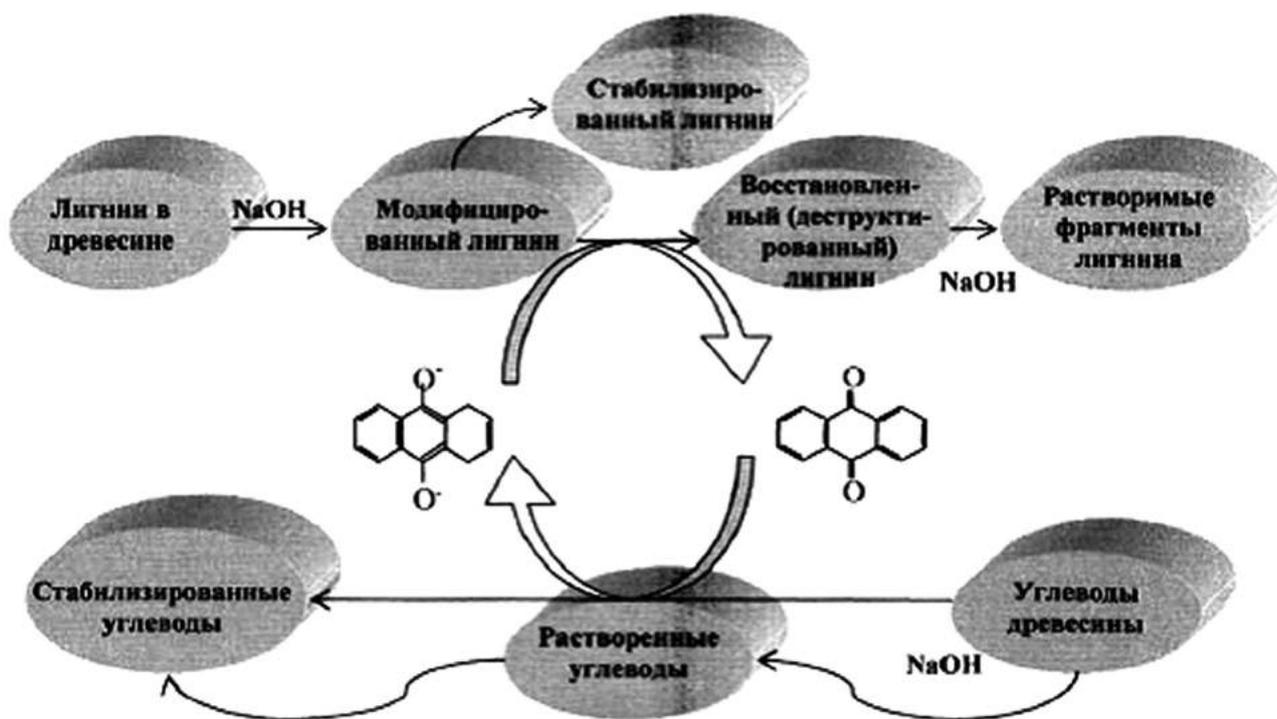


Рис. 33. Механизм натронно-антрахинонного гидролиза

При сульфатном гидролизе в щелоче помимо диссоциации NaOH протекает реакция гидролиза сульфида натрия с дальнейшей диссоциацией образовавшегося гидросульфида натрия. Таким образом, в сульфатном щелоче активными варочными реагентами являются гидроксид-анион и гидросульфид-анион. По величине основности OH^- больше SH^- , а по восстановительным свойствам SH^- , больше OH^- .

Установлено, что АХ эффективнее сульфида натрия в 200 раз. Ряд авторов проводит аналогию между антрахинонным и классическим сульфатным гидролизом, но механизм действия АХ при сульфатно-АХ гидролизе более сложен, чем при натронно-АХ.

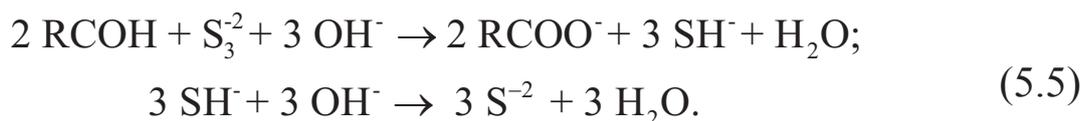
АГХ практически выполняет ту же функцию, что и анион SH^- , но детали механизмов различаются, так как различаются топокинетические характеристики процессов. Отмечено, что роль сульфида натрия сводится только к ускорению деструкции полифенолов биомассы, в то время как АХ защищает от деструкции полисахариды и от конденсации полифенолы.

Исследуя механизм сульфатного гидролиза целлюлозы, высказано предположение, что в условиях реакции образуется окислительно-восстановительная система сульфид-полисульфид $\text{S}^{-2} \leftrightarrow \text{S}_x^{-2}$.

Электрохимические исследования показали, что сульфид натрия участвует в реакции восстановления полифенола по уравнению 5.4:



Полученные полисульфиды способны окислять концевые альдегидные группы до альдоновых кислот, восстанавливаясь при этом (уравнение 5.5):



Предложена схема окислительно-восстановительного механизма превращений серы в начальный период сульфатного гидролиза биомассы древесины (рис. 34).

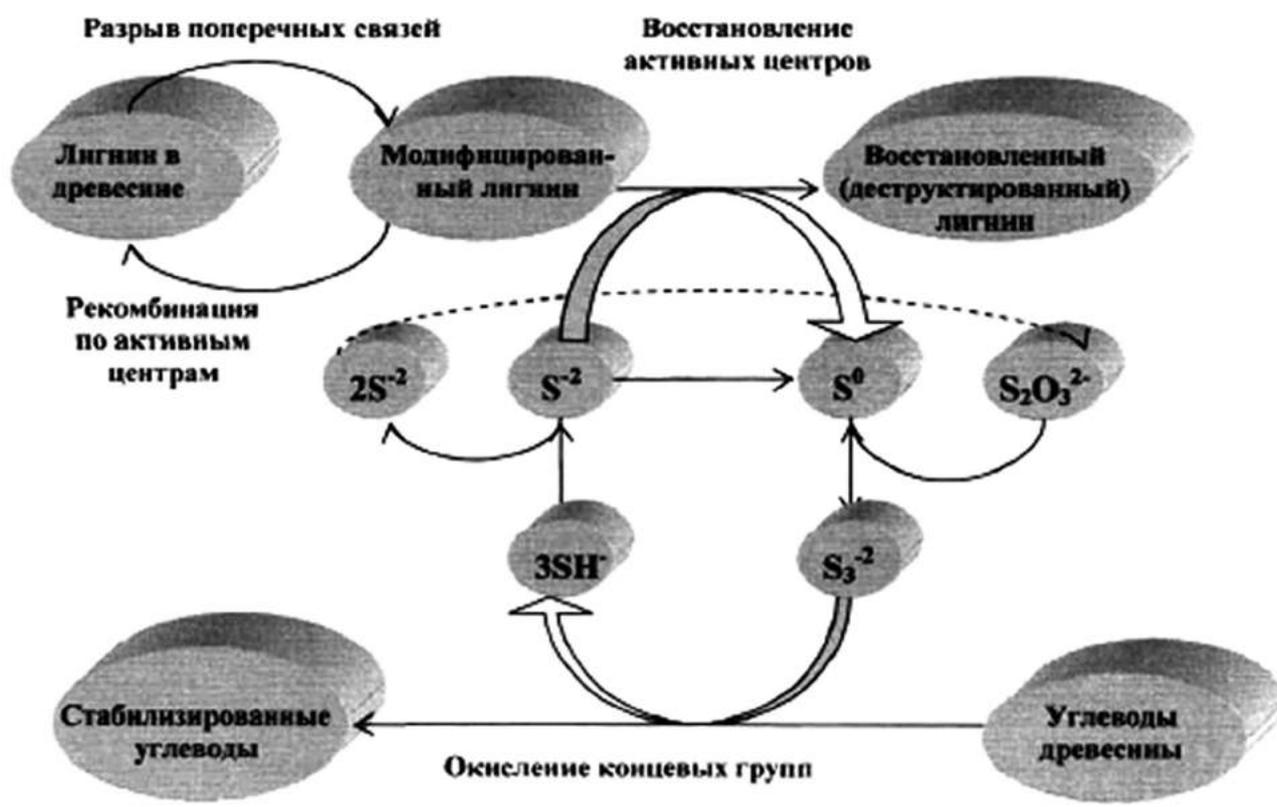
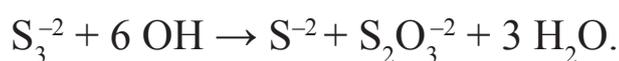


Рис. 34. Окислительно-восстановительный механизм превращений серы при сульфатном гидролизе

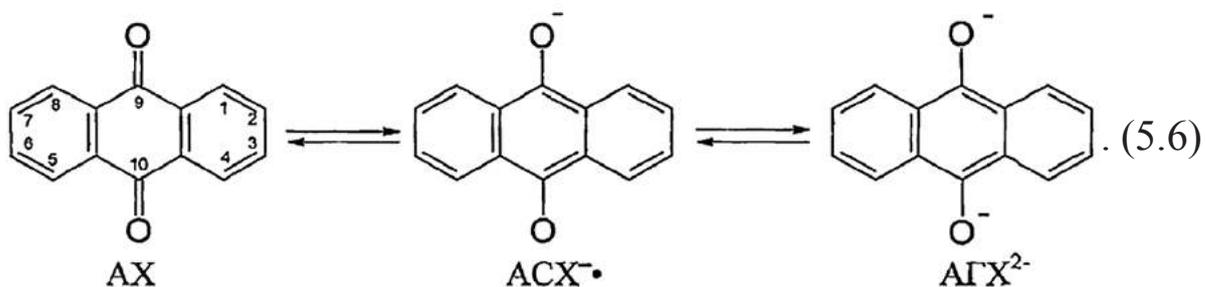
С увеличением продолжительности процесса и повышением температуры усиливается необратимость системы $S^{-2} \leftrightarrow S_x^{-2}$ с преобладанием реакции диспропорционирования:



В условиях сульфатно-АХ гидролиза АХ и Na_2S имеют окислительно-восстановительные системы $\text{АХ} \leftrightarrow \text{АГХ-}$ и $S^{-2} \leftrightarrow S_x^{-2}$. К тому же, сульфид натрия является сильным нуклеофильным реагентом, поэтому он может отдавать свою пару электронов АХ, как и при реакции с лигнином. Таким образом, восстанавливаемое соединение получает пару электронов, а затем и протон.

При сульфатно-АХ гидролизе АХ «отвечает» за ускорение деполимеризации полифенолов, а образующиеся полисульфиды — за стабилизацию углеводов против щелочной деструкции.

В щелочном растворе присутствуют две основные восстановленные формы катализатора: дианион АГХ $(\text{АГХ})^{2-}$ и анион-радикал антра-семихинон $(\text{АСХ}^{\cdot-})$ (уравнение 5.6).



АХ восстанавливается в основном углеводами и в незначительной степени — полифенолами, а АГХ окисляется полифенолами. Восстановление АХ осуществляется при взаимодействии с редуцирующими звеньями полисахаридов низкомолекулярных продуктов их деструкции, а также при окислении спиртовых групп полифенолов.

При использовании в качестве катализатора АХ при сульфатном и натронном гидролизе имеют место те же химические реакции компонентов с углеводами, но характер взаимодействия, скорость процессов и соотношения между процессами значительно изменяются. Так, например, в присутствии АХ меняется соотношение скоростей между реакциями peeling и stopping за счет трансформации концевых групп в альдегидные группы, в альдоновые кислоты, которые устойчивы к реакции peeling, тем самым, снижая процесс деполимеризации. Механизм концевого окисления полисахаридов на основе реакции избирательной дегидрогенизации ненасыщенных спиртов хинонами по реакции, предложенной Оппенауэром, представлен Линденфорсом [358].

Многочисленные исследования показывают, что повышение выхода продукта достигается главным образом за счет стабилизации гемицеллюлоз — глюкоманнана, ксилана [160, 173, 175–178].

В присутствии АХ повышается содержание альдоновых кислот в гидролизатах технических целлюлоз, что свидетельствует об образовании в полисахаридах устойчивых концевых групп [160, 179–181]. Повышенное содержание макромолекул гемицеллюлоз в черном щелоке свидетельствует о возможной стабилизации под действием АХ растворенных углеводов, которые могут переосаждаться на целлюлозных волокнах, переходя в твердую фазу.

Наряду со стабилизацией гемицеллюлоз в присутствии АХ возможна частичная стабилизация концевых групп самой целлюлозы. Не исключена вероятность снижения деструкции целлюлозы за счет смягчения условий обработки при ускорении процесса деполимеризации. Подтверждением высказанных предположений является повышение содержания α -целлюлозы в технической целлюлозе, полученной натронно-АХ способом, по сравнению с сульфатной целлюлозой, а также повышение прочностных характеристик.

Щелочной гидролиз, приводящий к статистической деструкции целлюлозы в присутствии АХ, может несколько усилиться. Подтверждением является тот факт, что с повышением выхода углеводов при использовании АХ происходит снижение вязкости целлюлозы. Статистическую деструкцию можно значительно снизить, если вместо АХ использовать его восстановленную форму АГХ. В присутствии АГХ и дитионита натрия количество концевых редуцирующих групп и вязкость целлюлозы практически не меняются при сохранении выхода целлюлозы.

Для обратимости системы $АХ \leftrightarrow АГХ$ необходимо восстановленную форму катализатора вернуть в исходную, что обеспечивается взаимодействием АГХ с различными формами полифенолов. Это приводит к ускорению процесса деполимеризации и является важным эффектом применения АХ.

В присутствии АХ механизм деполимеризации изменяется. Если гидросульфид-ион, взаимодействуя с макромолекулами полифенолов, необратимо расходуется и поэтому используется как реагент, то АХ, выполняя аналогичную функцию, способен многократно возвращаться в исходную окисленную форму, что позволяет применять его в каталитических количествах.

Основным окислителем для восстановленной формы АХ являются активные хинонметидные структуры полифенолов, которые образуются под действием щелочного раствора. Хинонметид, присоединяя восстановленную форму катализатора, образует промежуточный аддукт, в котором происходит восстановительное расщепление связи β -О-4, а АГХ окисляется и отщепляется в виде АХ. Считается доказанным, что аддукт образуется при присоединении $АГХ^{2-}$ с возникновением углерод-углеродной связи между C_{α} хинонметида и C_{10} -атомом $АГХ^{2-}$.

Таким образом, регенерация АХ сопровождается образованием и разрывом углерод-углеродной связи, малоактивной в химических реакциях, а $АГХ^{2-}$ ведет себя как мягкий нуклеофил.

Подобный аддукт может образоваться и при взаимодействии с $АСХ^-$. Этот аддукт образуется через промежуточную стадию присоединения по реакции Дильса-Альдера, в которой в роли диенофила выступает двойная связь между C_1 и C_α хинонметида. Восстановленные формы АХ могут образовывать аддукты и с фрагментами лигнина с α -карбонильными группами.

Иной точкой зрения является мнение, что при восстановительном расщеплении β -О-4 связи аддукт не образуется, а расщепление происходит в результате переноса электрона с $АГХ^{2-}$ или $АСХ^-$ на хинонметид с образованием анион-радикала.

Положительный эффект присоединения АГХ к хинонметиду заключается также и в защите от конденсации при взаимодействии с «внутренними» нуклеофилами.

Необходимо отметить, что окисление АГХ частично происходит за счет его взаимодействия с остаточным кислородом в биомассе древесины и щелочном растворе. При этом за счет снижения содержания кислорода в системе ограничивается образование феноксильных радикалов в структурах полифенолов, способных участвовать в реакциях передачи цепи и ее обрыва в результате диспропорционирования и рекомбинации радикалов, приводящим к реакциям конденсации структурных фрагментов полифенолов. Таким образом, за счет подавления нежелательных реакций, протекающих при щелочном гидролизе, повышается эффективность действия АХ.

В ходе щелочного гидролиза, катализируемой окислительно-восстановительной системой $АХ \leftrightarrow АГХ$, происходит снижение каталитической активности и неполный возврат катализатора по окончании технологического процесса. Очевидно, это связано с рядом побочных реакций АХ и АГХ, протекающих в ходе гидролиза. Различными методами количественного определения АХ и АГХ в варочных щелоках показано, что суммарное количество АХ и АГХ равно количеству введенного АХ лишь в период подъема температуры, затем оно уменьшается. После гидролиза в щелоке содержится менее половины введенного количества АХ. При этом присутствие кислорода значительно увеличивает «возврат» АХ. Вероятно, необратимое расходование катализатора есть следствие реакций восстановленной формы АГХ. В данном случае возможны реакции АГХ с компонентами биомассы древесины (полифенолами,

полисахаридами), а так же реакции превращений $AH \leftrightarrow AHX$ (восстановление AH , реакции диспропорционирования и т. д.).

Анализ компонентов раствора в процессе гидролиза показал, что помимо AH и AHX в растворе присутствуют следующие компоненты:

продукты глубокого восстановления AH : антрон, антрацен, 9,10-дигидроантрацен;

продукты взаимодействия AH и AHX с фрагментами полифенолов (бензантроны);

продукты взаимодействия AH и AHX с углеводами: метилантрон, метилenanтрон.

Образование антрона происходит при реакции диспропорционирования AHX без участия компонентов биомассы древесины даже при низких концентрациях AHX . Установлено, что антрон обладает определенной каталитической активностью и способен окисляться в AH [95–99], поэтому образование антрона не следует рассматривать как необратимое расходование катализатора, в то время как антрацен и 9,10-дигидроантрацен не обладают каталитической активностью [215].

Количество продуктов глубокого восстановления в целлюлозной массе и черном щелоке после гидролиза на порядок ниже, чем количество AH и AHX , поэтому реакции прямого восстановления выводят из каталитического цикла лишь незначительные количества AH . Более ощутимые потери катализатора происходят при взаимодействии AH и AHX с фрагментами полифенолов. Распределение AH на различных стадиях щелочного гидролиза определяли методом радиоактивной метки AH^{C14} [22, 120]. Отобранные в ходе варки пробы черного щелока анализировали по схеме, представленной на рис. 35.

Показано, что к концу варки около 95% AH^{C14} обнаружено в черном щелоке, остальная часть AH^{C14} связана с технической целлюлозой.

При анализе черного щелока выявлено, что примерно 60% AH^{C14} связано с осаждаемыми из щелока полифенолами, около 20% остается в качестве свободного AH и 15% находится в экстрагируемых продуктах.

Фракционный анализ полифенолов черного щелока показал, что 60% AH^{C14} связано с высокомолекулярными продуктами, а 30% приходится на долю низкомолекулярных фракций, содержащих бензантроны с разными заместителями [95–99].



Рис. 35. Схема анализа черного щелока при гидролизе с меченым C^{14} АХ

Устойчивыми, необратимыми продуктами взаимодействия АГХ с углеводами (глюкозой, маннозой, ксилозой, порошковой целлюлозой) являются метилантрон и метиленантрон.

Изучение каталитической активности таких соединений, как: антрон, метиленантрон, метилантрон, бензилендиантрон, бензантрон, антрацен проведено в работе [97]. Показано, что все соединения, кроме антрацена, ускоряют процесс щелочного гидролиза, однако превращение пары $АХ \leftrightarrow АГХ$ в любое из рассмотренных соединений приводит к снижению каталитической активности, а образование бензантрона и антрацена является необратимым расходом АХ.

Наличие при натронно-АХ гидролизе кислорода активизирует окислительные процессы, при этом окислительная стабилизация полисахаридов резко усиливается, что в целом носит положительный характер, так как тормозится реакция reeling, но присутствие кислорода снижает концентрацию восстановленной формы АХ, что приводит к снижению скорости деполимеризации, а также к усилению статистической деструкции и снижению вязкости целлюлозы. Восстановители не снижают каталитической активности АХ, а добавление глюкозы резко повышает количество переходящих в раствор полифенолов.

Кинетика процесса характеризует скорость протекания химических реакций. Щелочной гидролиз биомассы является сложным

гомогенно-гетерогенным, гетерофазным процессом, который состоит из химических реакций, протекающих как на границе раздела фаз, так и во время диффузионного переноса участвующих в реакции веществ и продуктов их взаимодействия.

Очевидно, что скорость варочного процесса в целом будет определяться самой медленной стадией. Установлено [220–225], что наличие в процессе АХ не влияет на кинетические закономерности и порядок реакции, которые характерны для традиционных способов гидролиза.

Важными критериями оценки качества гидролиза являются показатели: скорость удаления полифенольной компоненты; выход технической целлюлозы, содержание гемицеллюлоз. Основные стадии натронно-АХ гидролиза можно представить следующими кинетическими механизмами (5.7–5.14):





где:

$\text{Л}_\text{Д}$ — полифенолы биомассы древесины;

$\text{Л}_\text{ХМ}$ — хинонметидная структура полифенола;

$\text{Л}_\text{Ад}$ — аддукт полифенола и АХ;

$\text{Л}_\text{Р}$ — фрагменты полифенолов, перешедших в раствор;

$\text{УВ}_\text{Д}$ — углеводы биомассы древесины;

$\text{УВ}_\text{Р}$ — углеводы растворенные, обладающие редуцирующими свойствами;

$\text{УВ}_\text{ОК}$ — углеводы окисленные;

$\text{АХ}_\text{Ч}$ — частично обратимая форма АХ;

$\text{АХ}_\text{Н}$ — необратимая форма АХ.

Реакции (5.9)-(5.11) отвечают за редокс-цикл каталитического действия АХ. Реакция восстановления АХ углеводами (5.9) протекает быстро.

Реакции (5.12)-(5.14) относятся к реакциям необратимого расходования АХ и приводят к образованию частично обратимых или необратимых (неактивных) форм АХ.

При исследовании кинетики щелочного гидролиза на кинетической кривой выделяют три периода: начальный (индукционный), развитого гидролиза и заключительный период. Каждый период имеет свою скорость, разные энергетические параметры и описывается простым кинетическим уравнением (первого или второго порядка).

Для описания процесса щелочной деполимеризации биомассы древесины Аррениусом было предложено следующее уравнение (5.15) [129]:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (5.15)$$

где:

τ — продолжительность, мин;

C_0 — исходное количество полифенолов в биомассе древесины, %;

C — количество полифенолов к моменту τ , %.

По мнению [190], наибольший интерес при исследовании натронно-АХ гидролиза представляют два основных периода гидролиза: начальный (индукционный) и период развитого гидролиза.

Специфичность начального периода гидролиза заключается в том, что физико-химические и химические превращения компонентов биомассы протекают в твердой фазе, при этом скорость деполимеризации невелика, а из полисахаридов растворяются только низкомолекулярные гемицеллюлозы.

Период развитого гидролиза характеризуется: интенсивным выделением полифенолов (стадия интенсивной деполимеризации); растворением основной части гемицеллюлоз и частично самой целлюлозы. Заключительная стадия гидролиза характеризуется снижением скорости процесса (стадия остаточной деполимеризации) и значительной деструкцией целлюлозы.

Так как в начальный период натронно-АХ гидролиза все процессы (диффузионные, химические и т. д.) протекают в твердой фазе, то довольно сложно оценить влияние АХ на компоненты биомассы древесины в этот период. Для выявления действия АХ в начальный период авторами работы предложена следующая методика: остаток биомассы после начального периода натронно-АХ гидролиза освобождали от АХ и доваривали в щелоке, не содержащем АХ. Такой эксперимент показал, что действие АХ в начальный период гидролиза обеспечивает увеличение выхода целлюлозы на 60...70% за счет стабилизации полисахаридной части биомассы древесины. Следствием этого, являются возможность снижения продолжительности процесса, расхода активной щелочи, а также увеличение прочностных показателей целлюлозы.

Растворенные в начальный период гидролиза гемицеллюлозы и их продукты выполняют роль восстановителя для АХ, переводя его в АГХ, и тем самым запускают механизм окислительно-восстановительного цикла, с последующим вовлечением в процесс полифенолов и углеводов.

Действие АХ на развитой стадии также способствует увеличению скорости, практически полному сохранению выхода, достигнутого в начальный период гидролиза.

При получении технических целлюлоз глубокой степени делигнификации, предназначенных для отбелки или дальнейшей химической

переработки, большое внимание уделяется исследованию периода развитого гидролиза (стадия интенсивной деполимеризации) и заключительной стадии (стадия остаточной деполимеризации). Достижение глубокой степени делигнификации возможно при увеличении расхода активной щелочи к растительному сырью или увеличении продолжительности процесса.

Сделан вывод, что натронно-АХ гидролиз с раствором повышенной щелочности позволяет получать из лиственной (бук) и хвойной (ель) древесины глубокоделигнифицированную (мягкую) целлюлозу, по выходу и качественным характеристикам близкую к сульфатной. При этом эффективность действия АХ, как катализатора деполимеризации и стабилизатора углеводов, остается высокой. К тому же по прочностным показателям мягкие целлюлозы, полученные натронно-АХ способом, не уступают сульфатной целлюлозе с таким же содержанием полифенолов.

Наряду с изучением кинетических зависимостей по периодам варочного процесса, проведены работы по влиянию расхода катализатора на скорость основных химических процессов при гидролизе, и на основании этого сделаны попытки обоснования расхода катализатора [221–225].

Например, в работе [221–225] на основании изучения кинетики процесса в присутствии АХ и кинетических уравнений обоснован расход катализатора и подтвержден предполагаемый механизм катализа. В основе процесса лежит разрыв β -арил-эфирной связи в фенольных единицах при участии АГХ. Скорость каталитической деполимеризации описывают уравнением (5.16):

$$v_k = \frac{d[\text{Л}_D]}{dt} = k_3 [\text{Л}_{AD}], \quad (5.16)$$

а концентрацию аддукта Л_{AD} рассчитывают по уравнению (5.17):

$$[\text{Л}_{AD}] = \frac{k_4 [\text{Л}_{XM}] [\text{АГХ}]}{k_{-4} + k_5}. \quad (5.17)$$

Концентрацию хинонметидных групп рассчитывают по уравнению (5.18):

$$[\text{Л}_{\text{XM}}] = \frac{k_1[\text{Л}_\text{Д}] + k_{-4}[\text{Л}_\text{Д}]}{k_{-1} + k_4[\text{АГХ}]} \quad (5.18)$$

Заменяя в равенстве (5.17) концентрацию хинонметида выражением (5.18), получают (5.19):

$$[\text{Л}_{\text{АД}}] = \frac{k_1 k_4 [\text{Л}_\text{Д}] [\text{АГХ}]}{k_{-1} (k_{-4} + k_5) + k_4 k_5 [\text{АХ}]} \quad (5.19)$$

Таким образом, выражение для скорости каталитической стадии принимает следующий вид (5.20):

$$v_k = \frac{k_1 k_4 k_5 [\text{Л}_\text{Д}] [\text{АГХ}]}{k_{-1} (k_{-4} + k_5) + k_4 k_5 [\text{АХ}]} \quad (5.20)$$

Из уравнения скорости следует, что экспериментально определяемый порядок реакции по катализатору будет переменной величиной.

$$\text{Если } k_4 k_5 [\text{АХ}] \gg k_{-1} (k_{-4} + k_5); v_k = k_1 [\text{Л}_\text{Д}], \quad (5.21)$$

то скорость процесса не зависит от концентрации катализатора. На основании экспериментальных данных сделано заключение, что увеличение расхода АХ более 2,0% практически не влияет на степень превращения полифенолов, несмотря на то, что с увеличением расхода АХ в системе повышается концентрация активной по отношению к полифенолу формы катализатора — АГХ, которая образуется при взаимодействии АХ с углеводами. Последнее обстоятельство приводит к росту количества стабилизированных полисахаридов.

Отмечено, что наибольшее влияние на процесс оказывает расход АХ от 0 до 1,0%. При низких концентрациях катализатора, когда $k_{-1} (k_{-4} + k_5) \gg k_4 k_5 [\text{АХ}]$, уравнение (5.14) примет вид (5.22):

$$v_k = \frac{k_1 k_4 k_5 [L_d][AGX]}{k_{-1}(k_{-4} + k_5)}. \quad (5.22)$$

Отсюда следует, что скорость процесса в области малых концентраций АХ должна быть пропорциональна его концентрации, а порядок реакции по АХ должен быть близок к 1. Если считать, что степень превращения полифенолов отражает скорость процесса, то следует, что при малых концентрациях АХ (до 0,25% от массы биомассы древесины) зависимость скорости процесса от концентрации катализатора линейна. Однако в процессе деполимеризации протекают частично-обратимые (5.12), (5.13) или необратимые (5.14) превращения восстановленной формы АХ, приводящие к снижению каталитической активности или к образованию каталитически неактивных форм, что приводит к неточности уравнения (5.22).

Методом начальных скоростей определен порядок реакции по катализатору; сделан вывод, что при высоком расходе АХ (более 2,0%) имеет место активированный катализ («скрытый катализ» Кобозева). Особенностью этого вида катализа является то, что катализатор взаимодействует не с исходным субстратом, а с его активированной формой. При каталитической деполимеризации активированной формой субстрата, по-видимому, является хинонметид, концентрация которого вследствие его высокой реакционной способности не может быть большой и сравнима с концентрацией АХ. В связи с этим порядок реакции по катализатору представляет собой переменную величину и с ростом концентрации АХ уменьшается от 1 до 0. При расходе АХ до 0,25% процесс протекает в области «нормального» катализа. При расходе АХ от 0,25 до 2,0% катализ протекает в переходной области и порядок является дробным (0,5), что не противоречит результатам работ. При расходе АХ более 2,0% деполимеризация протекает в области «скрытого» (активированного) катализа. На основании кинетических исследований предложена математическая интерпретация влияния расхода катализатора при натронно-АХ варке различных пород биомассы древесины. Рассмотрено три типа уравнений для математического описания процесса деполимеризации. Критерием оценки качества процесса является число Каппа. Экспоненциальной зависимостью по уравнению описывается самый широкий диапазон расхода АХ и породного состава. Логарифмическое уравнение дает

высокую сходимость с экспериментальными данными, однако оно непригодно для определения числа Каппа натронной целлюлозы (при расходе $AХ = 0$) и для определения степени гидролиза в диапазоне малых расходов $AХ$. Квадратичная зависимость применима лишь в случае гидролиза окоренной сосновой древесины. Сложность оценки каталитической активности заключается в многофакторности процесса и отсутствии единого подхода для получения сравнимых результатов.

Методологической основой кинетических исследований служит математическое моделирование процессов. Такого рода информация необходима для углубления теоретических представлений о механизмах процессов и явлений и, в конечном счете, для производственной оптимизации технологических процессов, для создания систем автоматического регулирования и управления.

Характерной особенностью переработки биомассы, как объекта моделирования и оптимизации, является ее зависимость от большого числа управляемых и неуправляемых факторов (температуры, продолжительности процесса, состава реагентов, аппаратурного оформления, свойств сырья и т. п.). При этом приходится учитывать такие почти неподдающиеся разграничению в реальных условиях процессы, как: массо- и теплоперенос в гетерогенных анизотропных средах; гидродинамику; кинетику множества одновременно протекающих реакций, и т. д. Эта особенность позволяет квалифицировать переработку биомассы как диффузную систему или, пользуясь терминологией Ньюэлла и Саймона, как систему с плохой структурой. При этом существенно меняются представления о математическом описании явлений: понятие «физический закон» заменяется более широким понятием «математическая модель». Если закон в науке имеет характер некоторой абсолютной категории на данном уровне знаний, то математическая модель диффузной системы дает лишь некоторое представление о поведении системы. Одну и ту же систему можно описывать различными моделями в зависимости от характера решаемой задачи. При этом следует специально оговаривать степень адекватности описания и те критерии, которые привлекаются для оценки адекватности.

Методы математического моделирования диффузных систем можно разделить на три большие группы: эскизное моделирование дифференциальными уравнениями (иногда модели этого типа необоснованно

называют «детерминированными»); локально-интегральное (полиномиальное) моделирование; имитационное моделирование.

Основные химические превращения компонентов биомассы при производстве волокнистых полуфабрикатов могут быть адекватно описаны математическими моделями в виде систем дифференциальных уравнений, составленных на основе законов химической кинетики и термодинамики. Благодаря этому такие модели позволяют достаточно точно прогнозировать степень превращения каждого из компонентов реакций в широком диапазоне варьирования температуры и продолжительности.

Модели кинетики успешно используются в системах автоматического управления процессами. Опираясь на формальные кинетические схемы реакций, они обладают высокой информативностью и позволяют углубить теоретические представления о механизме процесса делигнификации.

Для решения оптимизационных задач более пригодны полиномиальные (локально-интегральные) модели. Изучаемые процессы при этом фигурируют в виде некоторого «черного ящика», а зависимости между входными и выходными параметрами представляются в виде уравнений регрессии. Коэффициенты регрессии можно интерпретировать как параметры разложения функции связей в ряд Тейлора. Познавательные возможности полиномиальных моделей, конечно, ограничены, так как по численным значениям коэффициентов отрезка ряда Тейлора невозможно восстановить исходные функции. Однако в практическом отношении они очень полезны, поскольку дают возможность с определенной точностью прогнозировать значения выходных параметров в пределах изученной области факторного пространства и, следовательно, могут быть использованы для решения экстремальных задач, т. е. для оптимизации процессов.

Кинетические модели деполимеризации биомассы в процессе промышленного щелочного гидролиза

Опираясь на формально-кинетические схемы реакций, модели кинетики обладают высокой информативностью и позволяют углубить теоретические представления о механизме процесса делигнификации. С другой стороны, кинетическое исследование таких сложных объектов сопряжено с существенными экспериментальными и математическими трудностями. Этими причинами обусловлен интерес к проблеме, не иссякающий в течение нескольких десятилетий [Пен Р.З, Пен В. Р. Кинетика делигнификации древесины, Красноярск, 1998, 200 с.].

Работы Аррениуса, выполненные в 1924 г., показали бесперспективность попыток описания кинетики делигнификации простыми уравнениями первого порядка типа:

$$c = c_0 \exp(-k\tau), \quad (5.23)$$

где:

k — константа скорости процесса;

c_0 — исходное количество полифенолов в реакционном объеме;

c — количество полифенолов в твердом остатке в том же объеме через период времени τ после начала варочного процесса. Причиной этого Аррениус посчитал сложность морфологического и химического строения древесины и многообразие процессов, протекающих при варке.

Используемые для кинетического описания подходы можно объединить в три группы [221–225]:

усложнение математического описания с включением большого числа переменных факторов и подгоночных параметров;

декомпозиция варки — разбиение ее на характерные периоды с независимым изучением и математическим описанием каждого периода простыми кинетическими уравнениями;

при сохранении простой структуры моделей включение в них небольшого числа параметров, меняющихся по ходу варочного процесса.

Модель декомпозиции. Полифенолы и углеводы в биомассе неоднородны и при гидролизе и деполимеризации ведут себя как смесь компонентов с разной реакционной способностью. В этом случае процесс может быть разбит на этапы: вначале удаляются наиболее лабильные компоненты, затем менее устойчивые и т. д. до завершения процесса.

Для описания аналогичных процессов и явлений в других областях науки успешно подходит метод полихронной кинетики [Пен Р.З, Пен В. Р. Кинетика делигнификации древесины. Красноярск, 1998. 200 с.].

Отправным пунктом понятия полихронной кинетики является утверждение, что в твердом теле реагирующие частицы в каждый момент времени кинетически не эквивалентны. Физическими причинами неэквивалентности могут быть различия в конформационном состоянии частиц, структуре их окружения, пространственном расположении реагирующих частиц, молекулярной подвижности и т. п.

Если изменение числа частиц ансамбля подчиняется кинетическому закону $G(n_0, k, \tau)$, то уравнение кинетической кривой, описывающей число непрореагировавших частиц к моменту времени t , имеет вид:

$$n(\tau) = n_0 \int_0^{\infty} p(k) G(n_0, k, \tau) dk, \quad (5.24)$$

где:

$n(\tau)$ — полное число частиц ко времени τ ;

n_0 — начальное общее число частиц;

$p(k)$ — функция распределения ансамблей по их реакционной способности (по константам скоростей k).

Восстановление функции распределения $p(k)$ по кинетическому поведению $n(\tau)$ в общем случае требует решения интегральных уравнений Фредгольма (5.24) и является трудной и не всегда разрешимой математической задачей. Некоторые частные случаи допускают приближенное решение с достаточной для практических нужд точностью.

Первое из этих допущений означает, что для каждого i -го ансамбля кинетический закон $G(n_0, k, \tau)$ может быть представлен уравнением:

$$\frac{n_i(\tau)}{n_{i0}} = \exp(-k_i \tau), \quad (5.25)$$

а для всех ансамблей:

$$\xi(\tau) = \frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} p(k) \exp(-k\tau) dk, \quad (5.26)$$

где $\xi(\tau)$ — доля непрореагировавших частиц.

Функция распределения частиц по реакционной способности $p(k)$ должна удовлетворять условию нормирования:

$$\int_0^{\infty} p(k) dk = n_0. \quad (5.27)$$

Второе допущение предполагает возможность аппроксимации экспериментальных кинетических кривых уравнением вида:

$$\xi(\tau) \sim \ln \tau. \quad (5.28)$$

(Здесь и далее символом « \sim » обозначается наличие пропорциональной зависимости.) Как показывает накопленный к настоящему времени опыт, это условие довольно часто выполняется при рассмотрении полихронных процессов.

Вид уравнения (5.26) позволяет рассматривать кинетическую кривую $\xi(\tau)$ в качестве лапласовского образа от функции распределения $p(k)$, т.е. интеграл (3.4) есть преобразование Лапласа. Таким образом, задача определения вида $p(k)$ сводится к восстановлению функции-оригинала по ее лапласовскому изображению, т.е. к обратному преобразованию Лапласа:

$$F(s) = L\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt. \quad (5.29)$$

Напомним, что преобразование Лапласа ставит в соответствие каждой однозначной функции-оригиналу $f(t)$, для которой несобственный интеграл (5.29) сходится, единственную функцию-изображение $F(s)$ комплексной переменной:

$$s\sigma^{-1}i\omega. \quad (5.30)$$

Интеграл (5.29) называется *интегралом Лапласа*, а функция $F(s)$ — *преобразованием Лапласа*.

Обратное преобразование Лапласа $L^{-1}\{F(s)\}$ функции $F(s)$ комплексной переменной (5.30) есть функция $f(t)$, для которой преобразование Лапласа (5.29) есть $F(s)$.

К уравнению (5.26) не применимы стандартные методы решения задачи, так как, во-первых, реальный интервал

времени ограничен — невозможно рассматривать процесс на интервале τ от 0 до ∞ ; во-вторых, невозможно распространить область определения $\xi(\tau)$ на комплексную область, что необходимо для обратного преобразования Лапласа.

Воспользуемся следующим свойством преобразования Лапласа: дифференцирование функции-изображения эквивалентно преобразованию Лапласа от оригинала, умноженного на его аргумент, т. е. если

$$\xi(\tau) = L\{p(k)\}, \quad (5.31)$$

то

$$-\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) = L\{p(k)k\}. \quad (5.32)$$

С другой стороны, из (5.28) следует, что скорость процесса обратно пропорциональна продолжительности:

$$\frac{d}{d\tau}\xi(\tau) \sim 1/\tau. \quad (5.33)$$

Гиперболическое изображение ($\sim 1/\tau$) подучается при преобразовании Лапласа от константы, т. е. из (5.32) и (5.33) следует, что $p(k)k = \text{const}$. Обозначим эту константу через α и перепишем последнее равенство в таком виде:

$$p(k) = \alpha/k. \quad (5.34)$$

Константа α определяется из условия нормирования (5.27). После подстановки (5.34) в (5.27) и интегрирования получается:

$$n_0 = \int_0^{\infty} \frac{\alpha}{k} dk = \alpha \ln k \Big|_0^{\infty} = \alpha \{\ln(\infty) - \ln(0)\}. \quad (5.35)$$

Этот интеграл расходящийся. Член $\ln(\infty)$ соответствует бесконечно высокой реакционной способности, а произведение $\alpha \ln(0)$ означает, что для любого конечного момента времени бесконечно много ансамблей

уже прореагировало. Одновременно к этому же моменту времени бесконечно много ансамблей еще не прореагировало из-за нулевой реакционной способности, что находит отражение в величине произведения $\alpha \ln(0)$. Для устранения неопределенности, связанной с величинами $\ln(\infty)$ и $\ln(0)$, в правой части уравнения (5.35) в модель следует ввести ограничения k_{\min} и k_{\max} на реакционную способность субстрата, которые бы обеспечили сходимость нормировочного интеграла.

Произведя необходимые замены в выражении (5.35) и выполнив интегрирование, получим:

$$n_0 = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{\alpha}{k} dk = \alpha (\ln k_{\max} - \ln k_{\min}), \quad (5.36)$$

из которого следует, что

$$\alpha = n_0 \frac{1}{\ln k_{\max} - \ln k_{\min}}. \quad (5.37)$$

Второй сомножитель (дробь) в правой части есть не что иное, как функция плотности равномерного (прямоугольного) распределения кинетических ансамблей по логарифмам констант скоростей с параметрами распределения $\ln k_{\min}$ и $\ln k_{\max}$. Это проясняет физический смысл константы α : величина α равна доле превращения субстрата при изменении константы скорости на один «нормальный порядок», т. е. на величину $\Delta \ln k = 1$.

Введение новых границ интегрирования (5.36) вместо (5.35) упрощает решение математической задачи вычисления $\xi(\tau)$ по функции распределения $p(k)$, так как теперь (с учетом (5.34)) вместо (5.26) имеем:

$$\xi(\tau) = \frac{\alpha}{n_0} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{e^{-k\tau}}{k} dk \sim \alpha \operatorname{li}(e^{-k\tau}) \Big|_{k_{\min}}^{k_{\max}}, \quad (5.38)$$

и задача сводится к вычислению интегрального логарифма, т. е. функции, не интегрируемой в квадратурах. Как и раньше, более удобно провести «усеченное» преобразование Лапласа (т. е. преобразование в диапазоне

от k_{\min} до k_{\max} , а не от 0 до ∞) не для самой функции, а для ее производной. Дифференцированием левой части из выражения (5.38):

$$\frac{d\xi(\tau)}{d\tau} = - \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} e^{-k\tau} \frac{\alpha}{kn_0} k dk = - \frac{\alpha}{\tau n_0} (e^{-k_{\min}\tau} - e^{-k_{\max}\tau}). \quad (5.39)$$

Функция $\xi(\tau)$ может быть получена интегрированием по времени при очевидном начальном условии $\xi(0) = 1$:

$$\xi(\tau) = 1 - \int_0^{\tau} \frac{\alpha}{\tau n_0} (e^{-k_{\min}\tau} - e^{-k_{\max}\tau}) d\tau. \quad (5.40)$$

Последнее выражение также сводится к вычислению интегральных логарифмов, однако теперь возможны упрощения.

Введем обозначения θ для степени превращения субстрата (степени конверсии):

$$\theta = 1 - \xi(\tau); \quad (5.41)$$

и с учетом этого перепишем уравнение (3.18):

$$\frac{\theta n_0}{\alpha} = \int_0^{\tau} \frac{e^{-k_{\min}\tau} - e^{-k_{\max}\tau}}{\tau} d\tau. \quad (5.42)$$

Представим интеграл в правой части разностью двух интегралов:

$$\frac{\theta n_0}{\alpha} = I_1 - I_2, \quad (5.43)$$

где:

$$I_1 = \int_0^{\infty} \frac{e^{-k_{\min}\tau} - e^{-k_{\max}\tau}}{\tau} d\tau; \quad (5.44)$$

$$I_2 = \int_{\tau}^{\infty} \frac{e^{-k_{\min} \tau} - e^{-k_{\max} \tau}}{\tau} d\tau. \quad (5.45)$$

Интеграл I_1 называется интегралом Фруллани, его вид известен:

$$I_1 = \ln(k_{\max}/k_{\min}) \{ \exp(0) - \exp(-\infty) \} = \ln(k_{\max}/k_{\min}). \quad (5.46)$$

Интеграл I_2 равен разности интегральных логарифмов:

$$I_2 = li \{ \exp(-k_{\max} \tau) \} - li \{ \exp(-k_{\min} \tau) \}. \quad (5.47)$$

Для вычисления первого слагаемого в (5.47), для которого предполагается выполнение условия:

$$k_{\max} \tau \gg 1. \quad (5.48)$$

Целесообразно воспользоваться разложением Стилтеса:

$$li(e^{-x}) = e^{-x} \left\{ \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} + \frac{2!}{x^3} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{(n-1)!}{x^n} + \dots \right\}, \quad (5.49)$$

где в нашем случае $x = k_{\max} \tau$. При выполнении условия (5.48) можно принять:

$$li(e^{-x}) \{ \exp(-k_{\max} \tau) \} \approx 0. \quad (5.50)$$

Второе слагаемое в (5.47) соответствует малому аргументу

$$k_{\min} \tau \ll 1 \quad (5.51)$$

и разлагается в ряд стандартным образом:

$$li(e^{-x}) = C + \ln \ln |x| - x - \frac{x^2}{2!2} - \dots - \frac{x^n}{n!n}, \quad (5.52)$$

где $x = k_{\min} \tau$; $C \approx 0,577$ — постоянная Эйлера-Маскерони. Ограничившись двумя первыми членами ряда, получим:

$$li\{\exp(-k_{\min} \tau)\} \approx C + \ln(k_{\min} \tau). \quad (5.53)$$

Подстановка (5.50) и (5.53) в (5.47) позволяет вычислить приближительное значение интеграла I_2 :

$$I_2 \approx C - \ln(k_{\min} \tau), \quad (5.54)$$

а подставив (5.46) и (5.53) в (5.43), получим:

$$\frac{\theta n_0}{\alpha} \approx \ln\left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}}\right) + C + \ln(k_{\min} \tau). \quad (5.55)$$

С учетом (5.37) после несложных преобразований окончательно получаем:

$$\theta \approx 1 + \frac{C + \ln k_{\min}}{\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}}} + \left(\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}}\right)^{-1} \ln \tau. \quad (5.56)$$

Последнее выражение есть конкретизация вида функции (5.28). Подчеркнем еще раз те условия, которые необходимы для выполнения приближительного равенства (5.56) и, следовательно, для возможности экспериментально наблюдать линейную зависимость степени конверсии субстрата от логарифма продолжительности процесса:

первый частный порядок реакции по субстрату, т. е. применимость уравнений (5.25) и (5.26);

равномерное распределение кинетических ансамблей по логарифмам констант скоростей, т. е. выполнение условия (5.37);

достаточно широкий интервал распределения ансамблей по реакционной способности, чтобы можно было произвести замену уравнения (5.35) на (5.36).

Введем обозначения:

$$1 + \frac{C + \ln k_{\min}}{\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}}} = A; \quad (5.57)$$

$$\frac{1}{\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}}} = B \quad (5.58)$$

и перепишем выражение (5.56) с учетом этих обозначений:

$$\theta \approx A + B \ln \tau. \quad (5.59)$$

Численные значения A и B легко получить по методу наименьших квадратов (МНК) из экспериментальных данных. Совместное решение системы уравнений (5.57)–(5.58) сразу дает параметры равномерного (прямоугольного) распределения:

$$\ln k_{\min} = (A - 1)/B - C; \quad (5.60)$$

$$\ln k_{\max} = A/B - C. \quad (5.61)$$

Константы скорости — экспериментально определяемые характеристики процесса. В основе их изменчивости лежит распределение кинетических ансамблей по более глубинным свойствам — по энтропийно-энергетическим параметрам.

Обработка модели кинетической информации

Один из способов обработки экспериментальных данных с целью определения границ и параметров распределения кинетических ансамблей предложен и обоснован в работе. В дальнейшем будем называть его *методом характеристических времен*.

Семейство кинетических кривых $\theta(T, \tau)$ или семейство их анаморфоз $\theta(T, \tau) \sim \ln \tau$, полученное в экспериментах при различных температурах T , рассекается горизонтальными линиями, которые соответствуют постоянной глубине превращения $\theta(T, \tau) = \text{const}$. Для реакций первого порядка абсциссы точек пересечения этих горизонтальных линий

с кинетическими кривыми дают характеристическое время жизни $\tau(T, \theta)$ частиц, принадлежащих одному ансамблю, при разных температурах. Для каждого ансамбля, реагирующего в данный момент времени, выполняется условие:

$$k(\theta, T) \tau(\theta, T) = 1, \quad (5.62)$$

аналогичное выражению (1.45), т. е.:

$$k(\theta, T) \{\tau(\theta, T)\}^{-1} = 1, \quad (5.63)$$

является «монохронной» константой скорости, характеризующей данный ансамбль. Анализируя зависимость $k(\theta, T)$ с применением уравнения Аррениуса, находят энергию активации и предэкспоненциальный множитель для константы скорости реакции частиц одного ансамбля.

Повторив эту операцию для различных $\theta(T, \tau)$ находят энергии активации и предэкспоненциальные множители для других ансамблей и получают распределение ансамблей как по энтропии, так и по энтальпии активации.

Изложенный способ теоретически обоснован только для реакций первого порядка. Конечно, им можно формально воспользоваться и при изучении кинетики более сложных реакций, однако анализ возникающих при этом погрешностей затруднителен.

Мы в своих исследованиях пользовались другим методом оценки вида и параметров распределения. Далее он называется *дифференциальным методом*.

Применительно к процессу щелочной делигнификации древесины (при натронной варке) дифференциальный метод заключается в следующем. Основные процессы деструкции лигнина L и углеводов C при натронной варке в самом общем виде могут быть представлены схемой:



где L_p и C_p — перешедшие в раствор части лигнина и углеводов. Этой схеме соответствует система уравнений скоростей:

$$W_L = d[L]/d\tau = -k_{L(\text{эф})}[L][OH^{-1}]; \quad (5.66)$$

$$W_C = d[C]/d\tau = -k_{C(\text{эф})}[C][OH^{-1}]; \quad (5.67)$$

где:

W_L и W_C — скорости деструкции лигнина и углеводов;

$[OH^{-1}]$ — концентрация активной щелочи;

$k_{L(\text{эф})}$ и $k_{C(\text{эф})}$ — эффективные константы скорости, изменяющиеся по ходу варки в зависимости от степени конверсии θ_L и θ_C соответствующих компонентов:

$$\theta_L = ([L]_0 - [L])/[L]_0; \quad (5.68)$$

$$\theta_C = ([C]_0 - [C])/[C]_0. \quad (5.69)$$

Ниже дифференциальный метод рассмотрен на примере лигнина. Все рассуждения в равной степени применимы и к углеводам.

Полученные в результате экспериментов кинетические кривые $[L]-\tau$ сглаживали и по ним вычисляли производные $d[L]/d\tau$, которые служили оценками скоростей W_L . Операция сглаживания на этой стадии исследования совершенно необходима, так как численное дифференцирование несглаженных кривых приводит к очень большим погрешностям. По полученным данным вычисляли эффективные константы скорости

$$k_{L(\text{эф})} = -W_L/[L][OH^{-1}] \quad (5.70)$$

и использовали линейные зависимости $\ln k_{L(\text{эф})} \sim 1/T$ для вычисления $E_{\text{эф}}$ и $k_{0(\text{эф})}$. Представленные графически зависимости $\theta(E_{\text{эф}})$ и $\theta(k_{0(\text{эф})})$ степени конверсии θ_L от $E_{\text{эф}}$ и $k_{0(\text{эф})}$ принимались в качестве оценок истины распределения ансамбля $p(E)$ и $p(k_0)$.

Дифференциальный метод не дает точных характеристик процесса. Для каждого i -го ансамбля справедливо:

$$d[Li]/d\tau = -k_{Li}[L_i][OH^{-1}]; \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (5.71)$$

При $m \rightarrow \infty$ имеет место непрерывное распределение. Суммированием уравнений по всем ансамблям вычисляется общая скорость:

$$W_L = \frac{d[L]}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \sum_{i=1}^m [L_i] = \sum_{i=1}^m -k_{Li} [L_i] [OH^-]; \quad (5.72)$$

$$k_{L(MD)} = \frac{\sum_{i=1}^m -k_{Li} [L_i] [OH^-]}{-[OH^-] \sum_{i=1}^m [L_i]} = \frac{\sum_{i=1}^m k_{Li} [L_i]}{\sum_{i=1}^m [L_i]}. \quad (5.73)$$

Полагаем, что в любой момент времени τ реагируют со скоростью W_i^* главным образом ансамбли L^* . Реакции других частиц не вносят существенного вклада в скорость реакции W_L , так как почти все частицы, у которых $k_j > k_j^*$, к этому времени уже вступили в реакцию, а скорости реакций частиц, у которых $k_L < k_L^*$, малы в сравнении с W_L^* и незначительно влияют на W_L .

Из выражения (5.73) видно, что если $k_{L1} > \dots > k_{Lm}^* > \dots > k_{Lm}$, то всегда выполняется неравенство $k_{L(\text{эф})} < k_L^*$. Максимальное отличие $k_{\text{эф}}$ от k^* должно существовать в начале процесса. В ходе варки различия нивелируются, значение $k_{\text{эф}}$ асимптотически приближается к k_m . Величина различий зависит от вида и параметров распределения.

Сравнение точности и информативности двух обсуждаемых методов применительно к щелочной делигнификации произвели путем моделирования на ЭВМ. За основу принята кинетическая модель натронной варки:

$$d[L_i]/d\tau = -k_{Li} [L_i] [OH^-]; \quad (5.74)$$

$$d[C_i]/d\tau = -k_{Ci} [C_i] [OH^-]; \quad (5.75)$$

$$k_{ji} = k_{0(ji)} \exp(-E_{ji}/RT); \quad i = 1, 2, 3; j = L, C. \quad (5.76)$$

В модели заложено дискретное распределение ансамблей по энтропийно-энергетическим параметрам с тремя уровнями значений для лигнина (L_1, L_2 и L_3) и тремя уровнями для углеводов (C_1, C_2 и C_3).

Систему уравнений (5.74)–(5.76), дополненную уравнениями материального баланса, решали численным методом Рунге-Кутты-Фельберга для различных температур в интервале от 393 до 473 K при начальных условиях, приведенных в табл. 9. Соответствующие этим начальным

условиям интегральные кривые (кумулятивные гистограммы) распределений $p(E)$ показаны горизонтальными и вертикальными отрезками прямых на рис. 36.

По полученным в результате решения системы уравнений кинетическим кривым «восстанавливали» распределения двумя сравниваемыми методами. На рис. 36 приведены интегральные кривые $\theta(E_{эф})$ распределений ансамблей лигнина и углеводов по эффективным энергиям активации (кривые 2 и 3). Характер распределений кинетических ансамблей по логарифмам предэкспоненциальных множителей $\theta(\ln k_0)$ аналогичен из-за существования кинетического компенсационного эффекта.

Таблица 9

Начальные условия решения системы уравнений (5.74)–(5.76)

Компонент	Начальная концентрация, г/л	Массовая доля	E, кДж/моль	$\ln k_0$
L_1	19	0,333*	92	15,7
L_2	28	0,491*	146	28,8
L_3	10	0,176*	173	34,4
C_1	20	0,155**	29	8,8
C_2	26	0,202**	80	11,7
C_3	83	0,643**	174	33,0
ОН	60***	-	-	-

* От общего количества лигнина в древесине.

** От общего количества углеводов в древесине.

*** Единицы Na_2O .

Из рис. 36 видно, что как метод характеристических времен, так и дифференциальный метод не дают точного воспроизведения исходных распределений $p(E)$ ни для лигнина, ни для углеводов, хотя и отражают полихронный характер процесса. Для получения количественной оценки величины отличий $\theta(E_{эф})$ вычислены интегральные средние:

$$E = \int_0^1 p(E) dp; \quad (5.77)$$

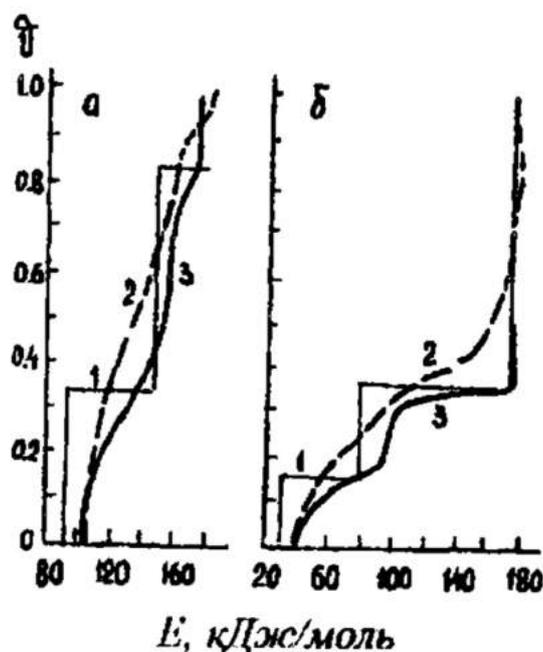


Рис. 36. Функции распределения кинетических ансамблей лигнина (а) и углеводов (б) по энергиям активации: 1 — заданная; 2 — восстановленная методом характеристик времен; 3 — восстановленная дифференциальным методом

$$E_{эф} = \int_0^1 \theta(E_{эф}) d\theta, \quad (5.78)$$

и интегральные абсолютные отклонения:

$$\Delta E = \int_0^1 |p(E) - \theta(E_{эф})| d\theta. \quad (5.79)$$

Из приведенных в табл. 10 результатов видно, что оба сравниваемых метода дают приемлемые оценки для средних значений энергии активации. При дифференциальном методе обработки эти оценки несколько более смещены, однако суммарные отклонения $E_{эф}$ от E в этом случае оказались даже меньшими, чем при использовании метода характеристик времен.

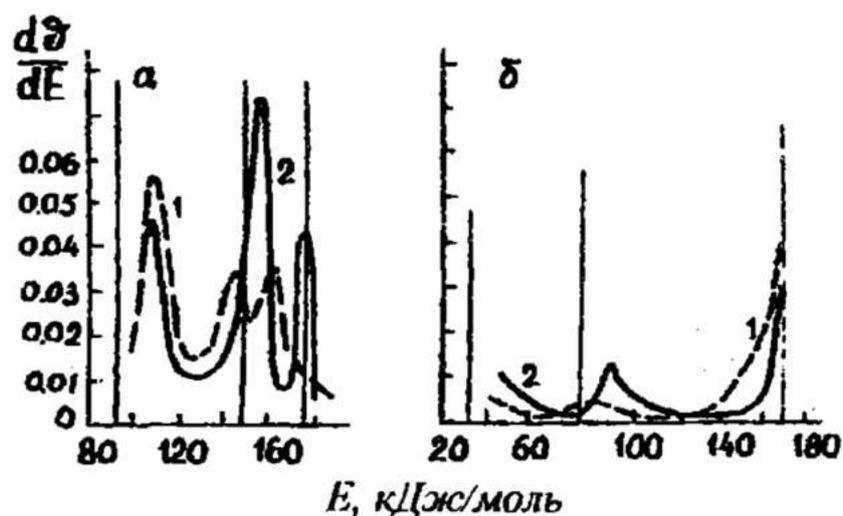


Рис. 37. Зависимости $d\theta/dE$ от E для лигнина (а) и углеводов (б): 1 — метод характеристических времен; 2 — дифференциальный метод. Вертикальные линии соответствуют заданным величинам E

На рис. 37 и 38 приведены графики функций $d\theta/dE_{эф}$ и $dE_{эф}/d\theta$, полученные численным дифференцированием интегральных кривых распределений. Эти графики позволяют определить более точные оценки параметров распределений. Положения пиков на рис. 37 соответствуют средним значениям эффективных энергий активации групп кинетических ансамблей, а на рис. 38 — массовым долям групп ансамблей. Оба метода обработки дали расхождения в оценках абсолютных значений E , не превышающие 15 кДж/моль, однако вид кривых позволяет отдать предпочтение дифференциальному методу. Оценки массовых долей групп ансамблей лигнина и углеводов в случае применения дифференциального метода оказались довольно точными, метод характеристических времен дал значительно худшие результаты.

В заключение позволим себе еще раз процитировать утверждение из книги Эммануэля и Бучаченко, с которым мы целиком согласны: «Формально-кинетический анализ полихронной кинетики дает распределение частиц по их физико-химическим свойствам или по их реакционной способности, однако он не отвечает на главный вопрос о физических причинах распределения».

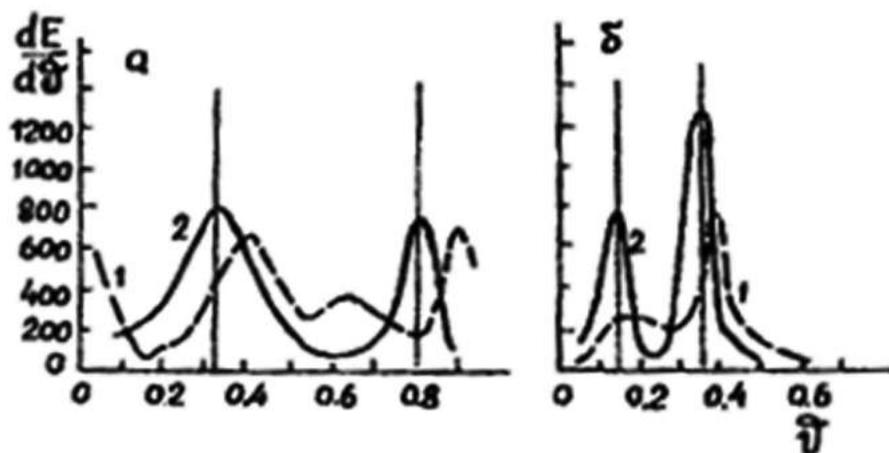


Рис. 38. Зависимости $dE/d\theta$ от θ для лигнина (а) и углеводов (б): 1 — метод характеристических времен; 2 — дифференциальный метод. Вертикальные линии соответствуют заданным величинам θ

Таблица 10

Средние значения энергии активации E и ΔE

Компонент	Метод определения кинетических параметров	$E, E_{эф},$ кДж/моль	$\Delta E,$ кДж/моль
Лигнин	Заданы	132,8	—
Лигнин	Метод характеристических времен	136,1	12,9
Лигнин	Дифференциальный метод	148,8	12,5
Углеводы	Заданы	132,5	—
Углеводы	Метод характеристических времен	131,8	9,28
Углеводы	Дифференциальный метод	141,5	7,85

Термодинамическая модель процессов превращения биомассы

Модель скорости реакций в идеальных системах.

Рассмотрим некую однофазную систему, в которой протекают две (прямая и обратная) элементарные реакции со следующими стехиометрическими соотношениями:



где M_i — молекулы вида i ; $\gamma_i, \gamma'_i = 0, 1, 2, \dots$ — стехиометрические коэффициенты реакции.

В соответствии с основным постулатом химической кинетики скорость W_1 прямой реакции (5.80) определяется уравнением:

$$W_1 = -k_1 \prod_i [M_i]^{\gamma_i}, \quad (5.81)$$

а скорость W_2 обратной реакции (5.81) — уравнением:

$$W_2 = k_2 \prod_i [M_i]^{\gamma_i'}, \quad (5.82)$$

где:

$[M_i]$ — концентрация молекул M_i ;

k_1 и k_2 — константы скоростей, соответственно, прямой и обратной реакции.

Путь к расчету констант скоростей k_1 и k_2 указывается теорией абсолютных скоростей (ТАС) реакций, известной также как теория Эйринга-Поляни. Эта теория основывается на следующих постулатах.

Все реакции, для протекания которых требуется энергия активации, должны пройти *через* стадию активированного комплекса (компоненты реакции должны перейти в «активное состояние»). При этом зависимость константы скорости реакции от энергии активации E и температуры T подчиняется эмпирическому уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (5.83)$$

причем предэкспоненциальный множитель k_0 слабо зависит или совсем не зависит от температуры; R — газовая постоянная.

Активированный комплекс есть некоторая конфигурация из реагирующих между собой молекул или атомов, находящаяся на вершине потенциального энергетического барьера между начальным состоянием (до реакции) и конечным состоянием (после реакции) системы.

Потенциальный барьер имеет «плоскую вершину», т. е. обладает некоторой протяженностью вдоль координаты реакции.

Если частицы, составляющие активированный комплекс, при движении вдоль координаты реакции преодолевают потенциальный барьер, активированный комплекс распадается на части, представляющие собой продукты реакции.

Степень свободы, соответствующая координате реакции, может рассматриваться как степень свободы одномерного поступательного движения.

Скорость реакции определяется скоростью, с которой активированный комплекс проходит через вершину потенциального барьера.

Исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированными комплексами.

Процесс перемещения активированного комплекса вдоль координаты реакции на вершине потенциального барьера происходит достаточно медленно в сравнении со скоростью релаксации максвелловского распределения скоростей.

Не все активированные комплексы, находящиеся на вершине потенциального барьера, превращаются в конечные продукты реакции. Часть из них распадается с образованием исходных веществ. Доля активированных комплексов, превращающихся в конечные продукты реакции характеризуется трансмиссионным коэффициентом.

Активированные комплексы прямой реакции, образующиеся из исходных веществ, и активированные комплексы обратной реакции, образующиеся из конечных продуктов реакции, тождественны.

Основное уравнение ТАС имеет вид:

$$k = k_s \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right), \quad (5.84)$$

где:

k_s — трансмиссионный коэффициент Эйринга;

k_B — постоянная Больцмана;

h — постоянная Планка;

ΔG^* — стандартная свободная энтальпия активации системы в расчете на один моль активированных комплексов. В качестве стандартного состояния выбирается такое состояние системы, когда концентрации всех реагентов $[M_i]$ равны единице.

Множитель $k_B T/h$ в последнем уравнении имеет размерность частоты. Он интерпретируется как частота, с которой активированный комплекс переходит через вершину потенциального барьера при температуре T . Множитель в том же уравнении $\exp(-\Delta G^*/RT)$ численно равен константе равновесия реакции образования активированного комплекса из молекул, атомов или ионов веществ, вступивших в реакцию (5.80). Реакцию образования активированного комплекса A^* можно представить в следующем виде:



Стандартная свободная энтальпия активации ΔG^* связана со стандартными энтальпией ΔH^* и энтропией ΔS^* активации соотношением:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* , \quad (5.86)$$

поэтому уравнение можно представить в иной форме:

$$k = k_0 \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} . \quad (5.87)$$

Уравнение (5.87) по существу совпадает с уравнением Аррениуса (5.84), так как в узких интервалах температур, для которых справедливо уравнение (5.84), зависимость множителя:

$$k_0 \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} , \quad (5.88)$$

то зависимость от T можно пренебречь в сравнении с зависимостью от T сомножителя

$$e^{-\Delta H^*/RT} .$$

Чтобы воспользоваться уравнениями (5.84 и 5.87) для расчетов термодинамических параметров при известных (определенных экспериментально) константах скоростей, нужно иметь величину трансмиссионного коэффициента реакции. Рамки ТАС не позволяют выполнить теоретические расчеты трансмиссионного коэффициента. Обычно предполагают,

что $k_3 > -1$. Определенные при этом условии «кажущиеся» величины ΔG_k^* и ΔS_k^* сильно отличаются от подлинных величин ΔG^* и ΔS^* в уравнении (5.84), если в действительности трансмиссионный коэффициент сильно отличается от 1.

Надежные экспериментальные методы изучения активированных комплексов до недавнего времени отсутствовали. Существует точка зрения, что сама постановка вопроса об экспериментальном исследовании свойств активированных комплексов в рамках ТАС не имеет смысла.

Развитием представлений об активированных комплексах при мономолекулярных реакциях в идеальных газах является теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (теория РРКМ). Главная особенность теории РРКМ состоит в несколько иной, чем в ТАС, трактовке процесса распада возбужденной молекулы активированного комплекса A^* на продукты реакции. В этой теории введено в рассмотрение различие между активированным комплексом A^* и его переходным (активным) состоянием A^+ .

Согласно теории Эйринга-Поляньи распад активированного комплекса на продукты реакции происходит непосредственно, без промежуточных компонентов:



Теорией РРКМ предполагается, что в активном комплексе A^* возникает неустойчивое состояние A^+ , после чего неизбежно происходит распад на продукты реакции:



Активированный комплекс A^* в теории РРКМ — это, по существу, молекула исходного вещества, которая обладает достаточной энергией, чтобы вступить в реакцию. При этом распределение энергии по колебательным и вращательным степеням свободы в A^* в общем случае может оказаться таким, что реакция не произойдет немедленно. В заданном малом интервале энергий имеется много квантовых состояний комплекса A^* , и только небольшое число из них отвечает распределению энергии, при котором молекула действительно может превратиться в продукты реакции. Более того, активные молекулы не обязательно будут сразу

вступать в реакцию, даже если достигнуто одно из этих сравнительно редких квантовых состояний. Фазы колебаний атомов, участвующих в реакции, могут быть так взаимосвязаны друг с другом, что превращение активной молекулы в продуктах реакции не произойдет.

Переходное состояние (активный комплекс) в теории РРКМ представляет собой такое состояние активной молекулы, которое характеризуется конфигурацией, соответствующей вершине потенциального барьера между реагентом и продуктами.

Модель скорости реакций в неидеальных системах

Теория констант скоростей реакций в неидеальных системах — в жидкостях, сжатых газах и т. п. — развита в работах Шахпаронова. Она опирается на теорию РРКМ и следующие дополнительные постулаты.

В общем случае реакция проходит через стадии активированного комплекса A^* и переходного состояния A^+ :



где M_j — молекулы среды, в которой идет реакция. Как и в теории РРКМ, переходное состояние есть неустойчивое состояние активированного комплекса. Молекула активированного комплекса в переходном состоянии неизбежно распадается на продукты реакции.

В жидких средах активированный комплекс A^* состоит из ядра и сольватной оболочки. Ядро активированного комплекса образуют молекулы реагентов. Сольватная оболочка состоит из других молекул, непосредственно не участвующих в реакции.

Если в какой-либо системе образуется x молей активированных комплексов, то связанный с этим процессом прирост стандартной свободной энтальпии ΔG_x равен $x\Delta G^*$, где ΔG^* — изменение стандартной свободной энтальпии системы в расчете на один моль активированных комплексов. Величина ΔG^* определяется теми отклонениями от исходного состояния системы, которые сопровождаются образованием молекул A^* и выбором стандартного состояния.

Основное уравнение, определяющее константу скорости реакции в любой системе (идеальной или неидеальной, равновесной или неравновесной), согласно Шахпаронову, имеет вид:

$$k = k \frac{4\pi e k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right); \quad (5.92)$$

$$k_s = 4\pi e k_B T. \quad (5.93)$$

Различие между уравнениями (5.84) и (5.92) состоит в разной трактовке величин, входящих в эти уравнения. Формально уравнение (5.92) отличается от уравнения (5.84) только заменой (5.93).

В уравнении (5.84) множитель $k_B T/h$ представляет собой частоту, с которой активированный комплекс проходит при температуре T через вершину потенциального барьера. В уравнении (5.92) множитель $4\pi k_B T/h$ — максимальная частота при температуре T , с которой закрытая макросистема или квазистационарная микросистема может изменять свою энергию на величину, равную $k_B T$. Эта величина играет роль единицы частоты для процессов, протекающих в микро- или макросистемах при заданной температуре T .

В ТАС (в уравнении 5.84) трансмиссионный коэффициент k_s , представляет собой вероятность распада активированного комплекса A^* на продукты реакции; при этом принимается $k_s = 1$. В теории РРКМ трансмиссионный коэффициент непосредственно не рассматривается. В уравнении (5.92) трансмиссионный коэффициент k характеризует вероятность возникновения в активированном комплексе A^* переходного состояния A^+ и может существенно (на несколько порядков) отличаться от единицы.

В уравнении (5.84) множитель $\exp(-\Delta G^*/RT)$ есть (с точностью до размерной постоянной) константа равновесия реакции (5.85); он определяет относительную вероятность возникновения таких микросостояний термодинамически равновесной стандартной системы, для которых характерно присутствие активированных комплексов. В уравнении (5.92) аналогичный множитель характеризует относительную вероятность возникновения в среде активированного комплекса, точнее — отношение термодинамической вероятности неравновесного или равновесного стандартного состояния системы с активированным комплексом к термодинамической вероятности того же стандартного состояния системы, когда активированного комплекса нет.

Образование активированного комплекса может быть результатом ряда процессов, которые можно выразить в терминах химических реакций: реакции образования ядра активированного комплекса; реакции сольватации этого ядра, частично сопровождающиеся химической активацией A^* ; реакции перестройки структуры растворителя около сольватированного ядра; реакции переноса энергии внутримолекулярных колебаний.

Кинетический компенсационный эффект [221–225]

Рассмотрим реакцию, для которой экспериментально определены константы скорости при нескольких температурах. Уравнение (5.84) позволяет вычислить энтальпию ΔH^* и «кажущиеся» величины свободной энтальпии ΔG^* и энтропии ΔS^* активации этой реакции в предположении, что значение трансмиссионного коэффициента равно 1. Обозначим реакцию символом q , а рассчитанные термодинамические характеристики активированного комплекса этой реакции — символами ΔH_q^* , $\Delta G_{qк}^*$ и $\Delta S_{qк}^*$.

Для однотипных процессов вида q нередко наблюдается линейная зависимость между ΔH_q^* и $\Delta S_{qк}^*$. Одновременно существуют линейные связи между ΔH_q^* и $\Delta G_{qк}^*$, между $\Delta G_{qк}^*$ и $\Delta S_{qк}^*$, а также между параметрами уравнения Аррениуса $\ln k_0$ и E . Эти зависимости получили название изокинетических зависимостей или кинетического компенсационного эффекта.

Компенсационный эффект наблюдается не для истинных величин свободной энтальпии и энтропии активации, а для их «кажущихся» значений $\Delta G_{qк}^*$ и $\Delta S_{qк}^*$. На величину энтальпии активации трансмиссионный коэффициент не влияет, поэтому $\Delta H_{qк}^* = \Delta H_q^*$, т. е. кажущаяся и истинная энтальпия тождественны. Из уравнения (5.84) следует:

$$\Delta G_q^* = -RT \ln k + RT \ln k_0 + RT \ln \frac{k_B T}{h}, \quad (5.94)$$

т. е. величины истинной и кажущейся свободной энтальпии активации связаны соотношением:

$$\Delta G_q^* = \Delta G_{qк}^* + RT \ln k_0. \quad (5.95)$$

Истинная энтальпия активации реакции q , согласно Шахпаронову, связана с кажущейся энтропией активации соотношением:

$$\Delta S_q^* = \Delta S_{qk}^* - R \ln k_3. \quad (5.96)$$

Пусть теперь в каких-либо системах 1, 2, ..., f при температуре T протекает реакция q одного и того же типа для всех f систем. Нетрудно показать, что для любой пары систем i и j имеется равенство отношений:

$$\frac{\Delta H_{qi}^*}{\Delta H_{qj}^*} = \frac{\Delta G_{qi}^* + RT \ln 4\pi e k_{qi}}{\Delta G_{qj}^* + RT \ln 4\pi e k_{qj}} = \frac{\Delta S_{qi}^* + RT \ln 4\pi e k_{qi}}{\Delta S_{qj}^* - RT \ln 4\pi e k_{qj}}. \quad (5.97)$$

Предложим далее, что для реакции типа q в системах 1, 2, ..., f выполняется условие равенства трансмиссионных коэффициентов:

$$k_{qi} = k \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (5.98)$$

Тогда из (5.97) и (5.98) следует, что между ΔH_{qi}^* и ΔS_{qik}^* должна быть линейная связь:

$$\Delta H_{qi}^* = A + T^* \Delta S_{qik}^* \quad (5.99)$$

где A и T^* — постоянные:

$$A = \frac{-\Delta H_{qi}^* RT \ln 4\pi e k}{\Delta S_{qi}^* - RT \ln 4\pi e k} = \frac{-\Delta H_{qi}^* RT \ln 4\pi e k}{\Delta S_{q1i}^* - RT \ln 4\pi e k} = \frac{\Delta H_{qi}^* RT \ln 4\pi e k}{\Delta S_{qi}^*};$$

$$T^* = \frac{-A}{RT \ln 4\pi e k} = \frac{\Delta H_{q1i}^*}{\Delta S_{qi}^*}. \quad (5.100)$$

В выражении (5.100) предполагается $i \neq j$. При $i = j$ уравнение (5.100) обращается в тождество. Постоянные A и T^* не зависят от j , в чем легко убедиться, выразив ΔH_{qi}^* в (5.100) через ΔH_{qi}^* и ΔS_{qi}^* с помощью уравнений (5.97) и (5.98).

Уравнение (5.99) представляет собой выражение кинетического компенсационного эффекта. Коэффициент T^* имеет размерность температуры и называется изокинетической температурой. При $T = T^*$ все f реакций серии q идут с одинаковыми скоростями. Величина T^* мало

зависит от T — это установлено экспериментально и согласуется с теорией, поскольку зависимость ΔH_q^* и ΔS_{qk}^* от температуры незначительна.

$$\Delta G_{qik}^* = \Delta H_{qi}^* - T\Delta S_{qik}^*. \quad (5.101)$$

Линейная связь между ΔH_{qi}^* и ΔS_{qik}^* для однотипных реакций q в ряду систем $1, 2, \dots, f$ означает линейность связей между ΔG_{qik}^* и ΔH_{qi}^* , а также между ΔG_{qik}^* и ΔS_{qik}^* . Соответствующие уравнения имеют вид:

$$\Delta G_{qi}^* = A' + \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) \Delta H_{qi}^*; \quad (5.102)$$

$$\Delta G_{qi}^* = A + (T^* - T) \Delta S_{qi}^*; \quad (5.103)$$

$$A' = \frac{AT}{T^*}. \quad (5.104)$$

Три последующих уравнения позволяют по экспериментальным данным вычислить значения A , T^* и далее, воспользовавшись соотношениями

$$\ln 4\pi ek = -\frac{A}{RT^*}; \quad k = \frac{1}{4\pi e} e^{-\frac{A}{RT^*}}, \quad (5.105)$$

определить величину трансмиссионного коэффициента и истинные ее величины ΔG_{qi}^* и ΔS_{qi}^* .

Распределение по энергии активации задается функцией $p(E)$. Эта функция распределения трактуется как вероятность того, что реагирующая частица принадлежит ансамблю, в котором процесс происходит с энергией активации E . Для изотермического процесса, протекающего при постоянной температуре T , полное число частиц к моменту времени τ задается интегралом по всем ансамблям:

$$n(\tau, T) = n_0 \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} p(E) G(n_0, k, \tau) dE. \quad (5.106)$$

Ограничимся рассмотрением реакций первого порядка, для которых кинетический закон имеет вид:

$$G(k, \tau) = \exp(-k\tau). \quad (5.107)$$

Все выводы легко распространяются и на реакции второго порядка.

В случае полихронного характера процесса через время τ почти полностью прореагируют частицы в тех ансамблях, для которых $k\tau \gg 1$, и для них в соответствии с (5.107) можно принять:

$$G(k, \tau) \approx 0. \quad (5.108)$$

Напротив, в тех ансамблях, для которых $k\tau \ll 1$, почти все частицы к этому времени останутся непрореагировавшими и для них также в соответствии с (5.107) можно принять:

$$G(k, \tau) \approx 1. \quad (5.109)$$

Граница между этими двумя группами ансамблей проходит через те ансамбли (их параметры помечены «звездочкой»), для которых выполняется приблизительное равенство:

$$k^* \tau \approx 1. \quad (5.110)$$

Так как

$$k^* = k_0 \exp(E^*/RT),$$

с учетом (5.109) можно записать:

$$E^* = RT \ln(k_0 \tau). \quad (5.111)$$

Теперь ясно, что к рассматриваемому моменту времени почти полностью прореагировали те ансамбли, для которых $E < E^*$, и почти не вступили в реакцию те ансамбли, для которых $E > E^*$, поэтому приближительные равенства (5.108) и (5.109) можно переписать в таком виде:

$$G(k, \tau) \approx G_0(E) = \begin{cases} 1, & \text{если } E > E^*; \\ 0, & \text{если } E < E^*. \end{cases} \quad (5.112)$$

Функция $G_0(E)$ называется функцией Хевисайда. Замена истинного кинетического закона $G(k, \tau)$ функцией Хевисайда соответствует установлению резкой границы E^* между группами кинетических ансамблей, уже прореагировавших и еще не вступивших в реакцию. В действительности эта граница, конечно, несколько «размыта». Она занимает интервал, величина которого примерно равна RT . В пределах этого интервала константа скорости изменяется почти на порядок. При обычных величинах энергии активации химических реакций более 50 кДж/моль неопределенность на величину RT мало влияет на точность оценки этого параметра, поэтому замена $G(k, \tau)$ на $G_0(E)$ не вносит существенной ошибки.

С учетом (5.112) выражение (5.106) для числа непрореагировавших частиц переписывается следующим образом:

$$n(\tau, T) = n_0 \int_{E^*}^{E_{\max}} p(E) dE. \quad (5.113)$$

Распределения $p(E)$ могут быть разнообразными. По-видимому, на практике наиболее часто приходится иметь дело с простейшим распределением — равномерным, на отрезке $[E_{\min}, E_{\max}]$ которого функция распределения имеет вид:

$$p(E) = (E_{\max} - E_{\min})^{-1}. \quad (5.114)$$

Из выражения (5.106) с учетом (5.113) и (5.114) легко получить соотношение:

$$\frac{1}{n_0} \cdot \frac{dn(\tau, T)}{d \ln \tau} = -p(E^*) RT, \quad (5.115)$$

из которого следует, что при выполнении условия (5.114), т. е. при равномерном распределении кинетических ансамблей по энергиям активации кинетические кривые в координатах $n(\tau, T) \sim \ln \tau$ становятся прямыми линиями, наклон которых различен при разных температурах T .

Распределение по энтропии активации анализируется аналогичным образом. Если распределение по η с границами η_{\min} и η_{\max} задано функцией $p(\eta)$ и при этом $E = \text{const}$, то число непрореагировавших частиц, по аналогии с (5.113), будет равно:

$$n(\tau, T) = n_0 \int_{\eta^*}^{\eta_{\max}} p(\eta) d\eta, \quad (5.116)$$

где:

$$\eta^* = -E/RT + \ln k_0 \tau. \quad (5.117)$$

В случае равномерного распределения имеем для функции распределения:

$$p(\eta) = (\eta_{\max} - \eta_{\min})^{-1}, \quad (5.118)$$

и (5.116) преобразуется к виду:

$$n(\tau, T) = n_0 (\eta_{\max} - \eta_{\min})^{-1} (\eta_{\max} + E/RT - \ln k_0 \tau), \quad (5.119)$$

из которого легко получить анаморфозы кинетических кривых:

$$\frac{dn(\tau, T)}{d \ln \tau} = \frac{n_0}{\eta_{\max} - \eta_{\min}}. \quad (5.120)$$

Как и в предыдущем случае, при выполнении условия (5.118) кинетические кривые в координатах $n(\tau, T) \sim \ln \tau$ также становятся прямыми

линиями с наклоном, равным $p(\eta)$, однако на этот раз их наклон не зависит от температуры. Это обстоятельство является критерием, позволяющим различать оба распределения.

Распределение по свободной энергии Гиббса является более общим случаем, когда кинетические ансамбли реагирующих частиц различаются как энергиями активации, так и энтропиями активации. Этот случай сводится к рассмотренному ранее распределению по $\ln k$.

К характерным свойствам полихронной кинетики относится явление *кинетической остановки*. Оно заключается в том, что превращение частиц происходит как бы ступенчато: при достижении определенной глубины превращения в изотермических условиях процесс резко замедляется или почти останавливается, хотя ресурсы реагирующих веществ еще не исчерпаны. Повышение температуры возобновляет процесс до новой остановки (происходит «размораживание» частиц и т. д.) — до полного завершения реакции. Величина степени превращения (конверсии) субстрата при заданной температуре, соответствующая кинетической остановке, есть функция только температуры, она не зависит от способа разогрева. Изменение степени конверсии на величину $\Delta\theta$ при изменении температуры ΔT соответствует превращению определенного ансамбля частиц, реагирующих в данном интервале температур ΔT .

Зависимость доли «замороженных» частиц от температуры называется кривой размораживания. Анализ кривых размораживания может дополнить информацию о распределении ансамблей по энтропийно-энергетическим параметрам.

Следует особо подчеркнуть, что характерные особенности полихронной кинетики: линейная зависимость степени конверсии субстрата от логарифма продолжительности процесса и явление кинетической остановки, четко проявляются только при достаточно широком распределении кинетических ансамблей по их реакционной способности (по $\ln k$), т. е. при выполнении условия:

$$k_{\max} \gg k_{\min}. \quad (5.121)$$

Сужение границ этого распределения приводит к «размыванию» тех перечисленных выше экспериментально наблюдаемых явлений, которые принято считать признаками полихронной кинетики.

Широкое распределение по энтальпии активации (или по энергии активации E) и по энтропии активации (или по предэкспоненциальным множителям k_0) не всегда обеспечивает выполнение условия (5.121) из-за возможности проявления компенсационного эффекта — прямопропорциональной зависимости между E и $\ln k_0$. Из уравнения Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}, \quad (5.122)$$

видно, что одновременное пропорциональное изменение значений $\ln k_0$ и E/RT приводит к меньшему по величине изменению $\ln k$.

Выполнение неравенства (5.121) является обязательным, но не достаточным условием проявления линейной связи. Оно (это условие) отражает физическую природу полихронности как кинетическую неэквивалентность реагирующих частиц. Выполнение дополнительных требований: первый частный порядок и равномерное распределение кинетических ансамблей по энтропийно-энергетическим параметрам, обеспечивает совместно с (5.122) набор необходимых и достаточных условий равенства. Эти дополнительные требования не вытекают из физической природы полихронности, поэтому линейная зависимость должна рассматриваться только как частный случай полихронной кинетики.

Метод модельного анализа состава многовариантных систем природного происхождения методом ЯМР¹H и ¹³C спектроскопии

Важнейшей задачей научно-технического прогресса в начале третьего тысячелетия будет вовлечение в переработку всех видов природного органического сырья с использованием новых технологий, удовлетворяющих комплексу жестких и часто противоречащих друг другу требований, таких как: экологическая безопасность и высокая эффективность по выходу и качеству целевых продуктов; низкая энергоемкость и безотходность. Одним из наиболее серьезных сдерживающих факторов на пути решения этой задачи все чаще выступает дефицит знаний о строении вещества, подвергаемого переработке. Прогресс невозможен без расширения арсенала точных методов количественного анализа, адекватно описывающих не только элементный состав, что ныне не составляет трудностей, но

и молекулярное строение и надмолекулярную структуру природного органического материала, его фракций, полупродуктов и целевых продуктов [126–127, 163, 251]. Именно эти характеристики определяют как свойства объектов, так и стратегию технологических схем.

При разработке новых методологий и методик анализа растительного сырья нельзя не учитывать их принципиальные особенности, такие как: многокомпонентность; структурная и фазовая неоднородность; полидисперсность и т. д. Эти особенности обуславливают не только вариацию в широких пределах свойств объектов в зависимости от окружающих условий, но и существенно ограничивают применимость (и в общем случае — достаточность) стандартных химических и физико-химических методов анализа, в частности: наиболее распространенных на практике атомноспектральных, спектрофотометрических, хроматографических и электрохимических. Описание таких супрамолекулярных систем на языке элементного состава малоинформативно. Количественное представление их на языке привычных структурных формул, т. е. в форме компонентного состава, обычно просто невозможно. Это связано с тем, что помимо переменного состава и строения многочисленных компонентов структура и свойства системы в целом определяются не только (и не столько) ковалентными химическими связями в отдельных молекулах, но и слабыми невалентными взаимодействиями, такими как: комплексообразование; гидрофобные взаимодействия; водородные связи; самоассоциация и т. д. Поэтому все деструктивные методы анализа неэффективны. Многочисленные интегральные методы не раскрывают природу строения и свойств.

Достаточной универсальностью среди широко распространенных недеструктивных методов анализа природного органического сырья обладают только методы спектроскопии: оптической, ЯМР и ЭПР.

Спектроскопия ЯМР имеет на сегодняшний день наиболее богатый и успешный опыт установления как химической структуры индивидуальных органических соединений природного и синтетического происхождения, так и деталей их электронного и пространственного строения. Рассмотрим, опираясь на этот опыт, основные предпосылки использования метода для количественного анализа многокомпонентных природных объектов.

Ограниченное использование спектроскопии ЯМР в изучении строения природного органического сырья обусловлено рядом обстоятельств.

Наиболее важное среди них — незнание основных возможностей, особенностей и ограничений применения спектроскопии ЯМР к таким объектам. Результатом являются ошибочные представления об исключительно низкой чувствительности метода ЯМР. чрезвычайно большой трудоемкости и длительности анализов, их непомерно высокой стоимости, малой информативности спектров, наконец, трудностях адаптации полученной информации к образам и понятиям, принятым в химии древесины.

Разработанный нами метод позволяет четко определить превращения биомассы. Ограничимся перечислением наиболее важных обстоятельств, аргументирующих утверждение об исключительной информативности спектроскопии ЯМР в изучении состава, строения, структуры и свойств систем [126–127, 163, 251].

1. Все элементы, входящие в состав органических природных веществ и материалов, имеют стабильные изотопы, спектры ЯМР которых можно регистрировать: водород — ^1H и ^2H ; углерод — ^{13}C ; азот — ^{14}N и ^{15}N ; кислород — ^{17}O , сера — ^{33}S .

2. Интегральные интенсивности (площади) отдельных сигналов в спектрах ЯМР прямо пропорциональны количеству ответственных за них ядер при использовании корректной экспериментальной методики регистрации спектров.

3. Однотипные ядра, принадлежащие различным молекулярным фрагментам, имеют характеристические для этих фрагментов химические сдвиги, т.е. частоты поглощения, что позволяет осуществлять их дифференцированное определение с представлением результатов в виде таблиц фрагментного состава.

Выполнение фрагментного анализа на основе данных совокупности спектров ЯМР не требует при регистрации спектров использования эталонов и внутренних стандартов, так как основано на стехиометрических отношениях.

Информация о молекулярном строении объектов исследований может быть представлена на различных уровнях дискретизации (фрагментный, структурно-групповой, компонентный состав) или в виде специальных физико-химических, физиологических, реологических и других характеристик.

Результаты ЯМР-анализа могут быть адаптированы для калибровки других более доступных физико-химических методов, особенно ИК-спектроскопии.

Количественные методы спектроскопии ЯМР

Применение Фурье-спектроскопии ЯМР в количественном анализе основано на прямой пропорциональности молярной концентрации магнитно-активных ядер, интегральной интенсивности соответствующего сигнала поглощения (I) в спектре и проекции макроскопической намагниченности (векторной суммы магнитных моментов этих ядер) на плоскость, перпендикулярную направлению внешнего магнитного поля (M_{xy}), в момент начала считывания интегрферограммы:

$$I = kM_{xy}. \quad (5.123)$$

В условиях одноимпульсного возбуждения

$$M_{xy} = M_{\zeta} \sin\gamma \cdot B_1 t_p, \quad (5.124)$$

где:

M_{ζ} — макроскопическая намагниченность вдоль внешнего магнитного поля в момент приложения импульса;

γ — гиромагнитное отношение рассматриваемых ядер: B_1 — напряженность переменного магнитного поля;

t_p — длительность импульса.

В равновесных условиях величина M_{ζ} линейно связана с числом соответствующих ядер:

$$M_{\zeta} = M_0 = \frac{\gamma^2 h^2 J_s (J_s + 1) B_0}{3kT} N_n, \quad (5.125)$$

где:

B_0 — напряженность внешнего магнитного поля;

h — постоянная Планка;

J_s — спиновое квантовое число;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;
 N_n — число ядер.

Условия количественного ЯМР-эксперимента должны исключать или учитывать отклонения от соотношений (5.124) и (5.125), обеспечивать единую для всех сигналов спектра пропорциональность (5.123). Его блок-схема представлена на рис. 39. Поскольку ошибки, появляющиеся на последних этапах эксперимента, существенно искажают результаты, полученные на более ранних этапах, целесообразно начать рассмотрение источников погрешности с процедуры интегрирования сигналов в спектре.

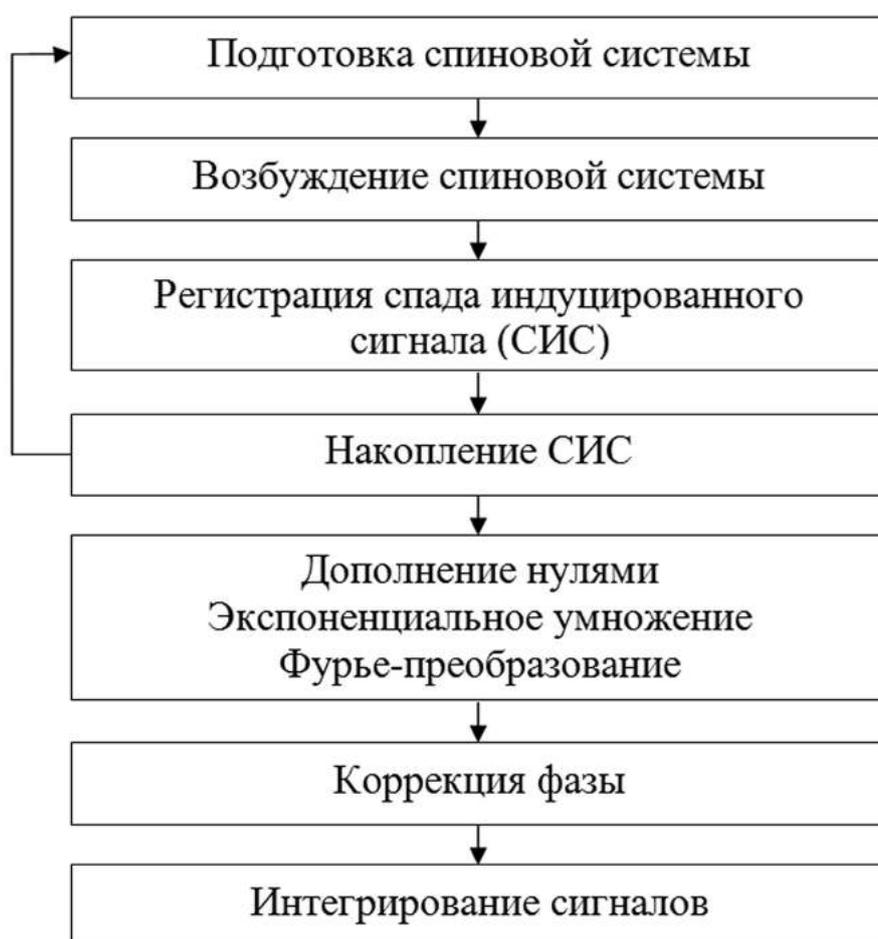


Рис. 39. Количественный спектр ЯМР

Интегрирование сигналов

Сигналы ЯМР в частотном представлении, хранящиеся дискретно в памяти ЭВМ, интегрируют численно в одном из приближений: прямоугольном, трапециевидном, параболическом. Способ интегрирования

с использованием аппроксимации сигналов набором лоренцевых кривых не применим при в анализе сложных смесей, поскольку требует точного задания числа сигналов и чувствителен к неоднородности B_0 , определяющей искажения формы сигналов.

Точность интегрирования зависит от частоты выборки — цифрового разрешения спектра (11, 13, 16, 17), причем величина и знак систематического отклонения (σ_j) определяются положением точек выборки относительно максимума сигнала (13). Если форма сигнала поглощения соответствует лоренцевой кривой, при отношении ширины линии (L) к частоте выборки (Δ), равном двум, $\sigma_1 < 0,5\%$. Для получения необходимого L/Δ можно использовать процедуру дополнения нулями, если не требуется разделения перекрывающихся сигналов, экспоненциального умножения спектра во временном представлении.

Зависимость ошибки от выбранного диапазона интегрирования ($\Delta\nu$) для сигнала лоренцевой формы имеет вид:

$$\sigma_2 = 100 \left(1 - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{2\Delta\nu}{L} \right). \quad (5.126)$$

Поскольку в спектроскопии ЯМР измеряют относительные интегральные интенсивности, нет необходимости интегрировать сигналы в бесконечном диапазоне. Достаточно, чтобы он был одинаков (в единицах ширины линии) у сравниваемых сигналов. Это правило справедливо и при отклонениях формы реальных сигналов от лоренцевой, если эти отклонения определяются градиентами B_0 . В анализе смесей проблема выбора диапазона интегрирования, по-видимому, не стоит столь остро, поскольку интегрированию подвергаются большие участки спектров, содержащие неразрешенные сигналы, для большинства из которых отношение $\Delta\nu/L$ велико.

Зависимость ошибки интегрирования от отношения сигнал/шум (S/N) проанализирована в работах. Отмечено, что интегральная интенсивность слабых сигналов систематически недооценивается. Для объяснения этого авторы предположили, что шум не является случайной величиной. Однако это противоречит известным результатам. По-видимому, отмеченная недооценка малых сигналов связана с тем, что при неидеальной базовой линии крылья сигнала, где спектральная

плотность (I_v) ниже среднеквадратичного отклонения (СКО) шума (σ_N), «обрезаются». В табл. 11 приведены экспериментальные и теоретические относительные ошибки интегрирования сигналов с различными S/N , которые подтверждают это предположение.

Таблица 11

Влияние отношения S/N на воспроизводимость и правильность интегрирования сигналов ЯМР [126–127, 163, 251]

$S/N^{б)}$	Относительная СКО, %	Относительная погрешность, %	
		экспериментальная ^{а)}	теоретическая ^{б)}
60,6	1,7	3,4	3,6
40,4	2,6	4,0	4,5
24,6	3,7	5,7	5,7
13,2	6,6	7,6	7,8
9,0	9,7	9,8	9,5
5,4	15,5	13,0	12,3
2,8	30,4	28,0	17,2
1,4	65,1	42,0	24,7

а) Пересчитано на пиковую интенсивность шума, равную $5\sigma_N$.

б) Рассчитана по формуле $100 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arctg \left[5 \left(\frac{S}{N} \right) \right]^{1/2} \right)$.

Методы редактирования спектров ЯМР¹³С

Методами редактирования принято называть приемы, позволяющие регистрировать отдельные спектры ЯМР¹³С для групп С, СН, СН₂ и СН₃ — так называемые подспектры. Эти методы можно подразделить на методы, использующие собственную намагниченность ядер¹³С или перенос поляризации протонов.

Методы с переносом поляризации протонов

К этой группе методов редактирования относятся импульсные последовательности INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer) и DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), диаграммы базовых вариантов которых даны на рис. 40.

Подспектры третичных (СН), вторичных (СН₂) и первичных (СН₃) атомов углерода получают линейной комбинацией спектров,

зарегистрированных при $\tau_2 = 1/4J$, $1/2J$, $3/4J$ (INEPT, $\tau_1 = 1/4J$) либо при $\theta = \pi/4$, $\pi/2$, $3\pi/4$ (DEPT, $\tau_1 = 1/2J$), где J — прямая константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) углерод-водород. Обе последовательности дают значительное увеличение чувствительности по сравнению со спектром на естественной поляризации углерода — теоретически четырехкратное с одного прохождения. Кроме того, она растет также за счет разности в скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^{13}C . Предпочтение отдается последовательности DEPT, которая содержит меньше импульсов, и результаты редактирования меньше зависят от разброса реальных значений J и релаксационных процессов.

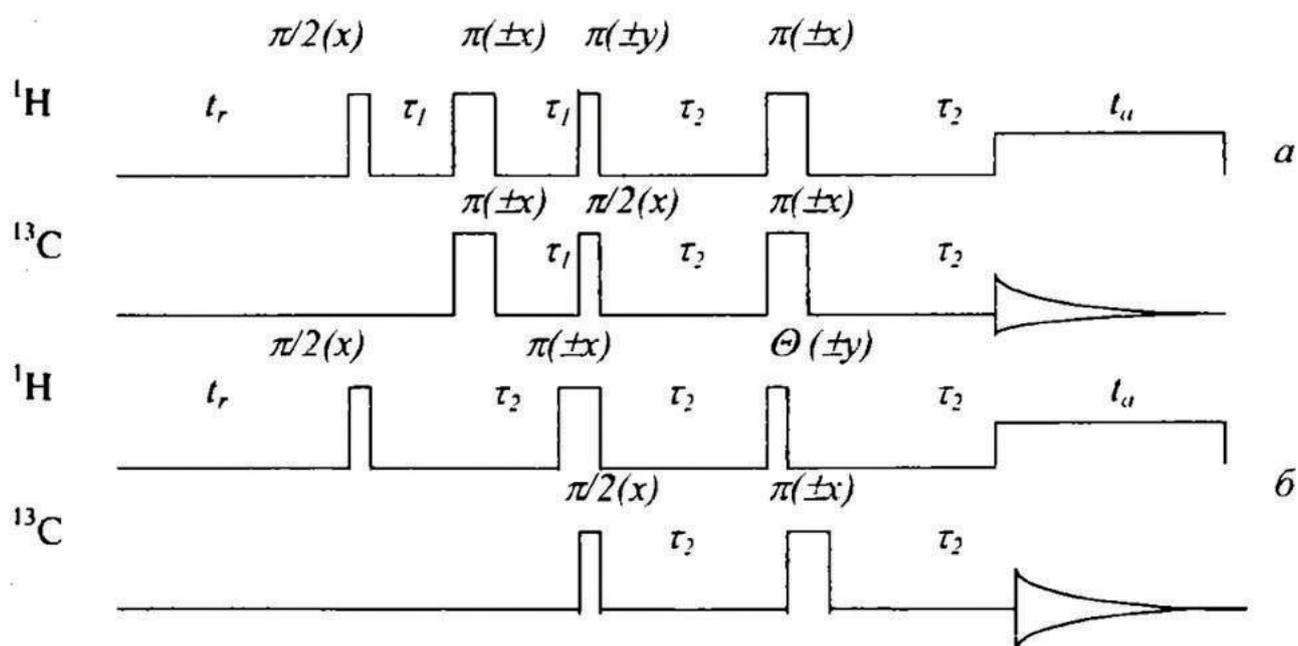


Рис. 40. Диаграммы базовых вариантов импульсных последовательностей: INEPT (а) и DEPT (б)

Известен ряд работ, в которых INEPT и/или DEPT использованы для отнесения отдельных сигналов в спектре многокомпонентных систем. Однако количественное определение соответствующих фрагментов в смесях встречает серьезные препятствия.

Первое, наиболее принципиальное, методы, основанные на переносе поляризации, «теряют» четвертичные атомы углерода. Второе — разная эффективность переноса поляризации для атомов углерода CH -, CH_2 - и CH_3 -групп. Третье — получаемые подспектры имеют различное отношение S/N . Четвертое — используемые последовательности включают

несколько импульсов на частоте протонов, качество которых определяет точность разделения подспектров.

Методы, использующие собственную намагниченность ядер ^{13}C

Эта группа методов редактирования использует импульсную последовательность спинового эха (СЭ) на частоте ядер ^{13}C ; на протоны при этом воздействует либо включаемое в определенный момент широкополосное облучение, либо неселективный импульс. На рис. 40 приведены диаграммы используемых для редактирования последовательностей СЭ. В зависимости от способа воздействия на протоны различают следующие последовательности: CSE (Conventional Spin Echo) — рис. 40, а; SEBBORD (Spin Echo with Broad Band Off Resonance Decoupling) — рис. 40, а, частота облучения смещена от резонанса; GASPE (GAted SPIn Echo) или другое название — PCSE (Part Coupled SPIn Echo) — рис. 40, б, в; PFSPE (Proton Flip SPIn Echo) — рис. 41, з, $\theta = \pi$; QOSPE (Quaternary Only Spin Echo) — рис. 41, з, $\theta = \pi/2$; SEMUT (Subspectra Editing using a MUltiple quantum Trap) — рис. 41, з, $\theta = 0, \pi/3, 2\pi/3, \pi$. В табл. 12 приведены относительные интенсивности сигналов ^{13}C различных групп, получаемые в вышеуказанных последовательностях.

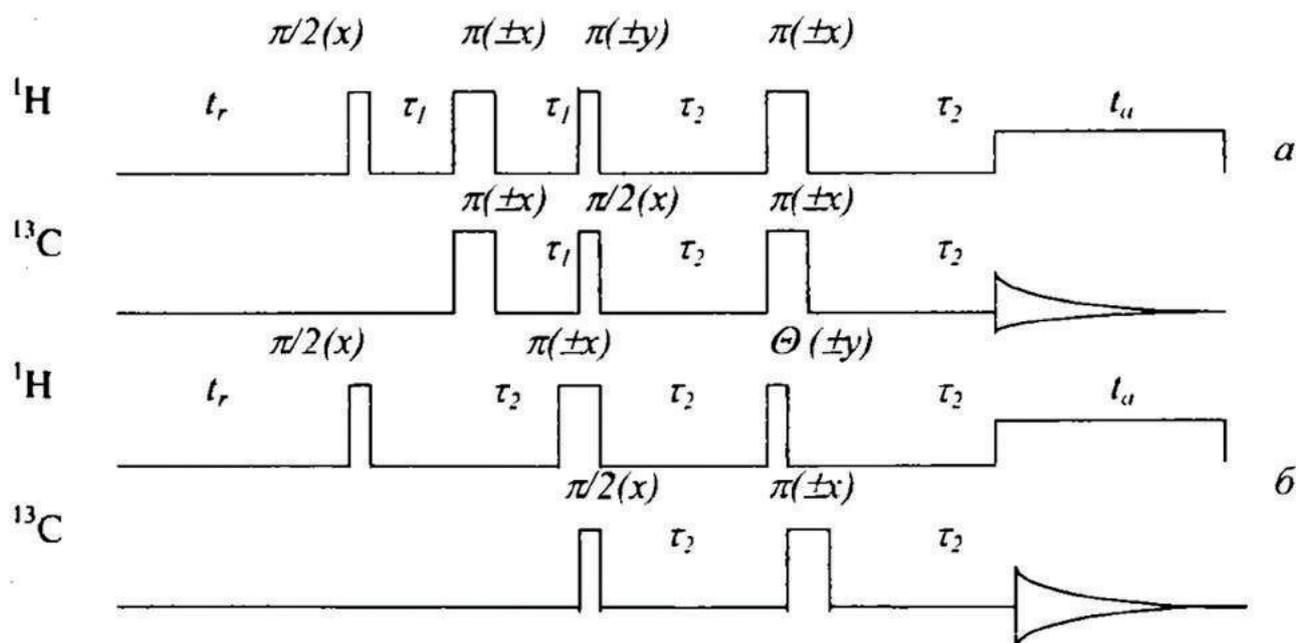


Рис. 41. Диаграммы импульсных последовательностей спинового эха

Эти методы легко позволяют получить подспектры атомов углерода с четным (см. табл. 3.3.2, А+С, Н+G) или нечетным (А-С, Н-G) числом атомов водорода, а также подспектр четвертичных атомов углерода В, F, I).

Выделение подспектров первичных и третичных углеродных атомов (линейная комбинация А, С, D, Е или G, H, J, K) приводит к снижению их относительной интенсивности и неравномерному возрастанию шума. Вместо этого предложено использовать то обстоятельство, что диапазоны сигналов углерода СН- и СН₃-групп в спектрах типичных объектов не перекрываются, хотя возможны исключения.

Таблица 12

Модель относительной интенсивности сигналов атомов углерода различных групп в спектрах СЭ

Последовательность	Обозначение	τ, c	θ	Относительная интенсивность			
				C	CH	CH ₂	CH ₃
CSE	A	1/J	–	+1	+1	+1	+1
GASPE	B	1/2J	–	+1	0	0	0
	C	1/J	–	+1	–1	+1	–1
	D	1/4J	–	+1	$\sqrt{2}/2$	0,5	$\sqrt{2}/4$
	E	3/4J	–	+1	$-\sqrt{2}/2$	0,5	$-\sqrt{2}/4$
PFSPE	F	1/4J	180	+1	0	0	0
	G	1/2J	180	+1	–1	+1	–1
	H	1/2J	0	+1	+1	+1	+1
QOSPE	I	1/2J	90	+1	0	0	0
SEMUT	J	1/2J	60	+1	+0,5	+0,25	+0,125
	K	1/2J	120	+1	–0,5	+0,25	–0,125

Точность выделения подспектров с помощью последовательностей СЭ, а значит и определения содержания соответствующих фрагментов, зависит от вариаций значений J и качества импульсов. Очевидно, что могут вносить погрешности также: дифференциальный (неравномерный) спад M_{xy} за время от первого импульса до начала считывания; нестабильность аппаратуры; дальние КССВ.

Модели и методы получения структурной информации из количественных спектров ЯМР¹H и ¹³C

Из трех основных полимеров растительного происхождения: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы, менее всего изучен лигнин. Лигнин наряду с целлюлозой — наиболее распространенное в природе органическое вещество, входит в состав одревесневших клеточных стенок всех

наземных растений (от 15 до 36% их массы) и может быть охарактеризован как: полифункциональный, гетероцепный, хаотически построенный природный, полимер ароматической природы, не гидролизующийся до мономеров. Получено много данных, свидетельствующих о неоднородности природного лигнина, что позволяет считать его групповым веществом, объединяющим природные полимеры близкой структуры с общим типом строения.

Основной структурной единицей макромолекул лигнина считается фенилпропан, представленный *n*-оксифенильными, гваяцильными и сирингильными звеньями. Соотношение этих структурных элементов, называемых фенилпропановыми единицами (ФПЕ), зависит от принадлежности лигнина к хвойным, лиственным породам древесины или к однолетним растениям. В лигнинах хвойных пород преобладают гваяцильные структуры; лиственные лигнины содержат больше сирингильных фрагментов, а лигнины однолетних растений отличаются высоким содержанием *n*-оксифенилпропановых звеньев.

Спектроскопия ЯМР¹H лигнинов основана на исследовании спектров соединений, моделирующих отдельные структурные звенья макромолекулы лигнина, оценке значений химических сдвигов (ХС) ядер¹H различных структурных элементов и значений их КССВ. Из-за многообразия видов связей между ФПЕ сигналы в спектрах ЯМР¹H сильно уширены по сравнению с сигналами модельных соединений. Это приводит к их перекрыванию и снижению информативности спектра. Лигнины плохо растворяются в общепринятых в ЯМР органических растворителях (например, таких как: хлороформ, ацетон), поэтому наиболее используемым способом исследования лигнинов методом ЯМР¹H в мировой практике до настоящего времени остается изучение химически модифицированных препаратов, в основном ацетилированных. Помимо того, что модифицированные таким образом лигнины очень хорошо растворяются в дейтерохлороформе, их спектры ЯМР¹H становятся более разрешенными [126–127, 163, 251]. Сделаны попытки подробного отнесения резонансных сигналов ацетилированных лигнинов на основе спектров модельных соединений (табл. 13). Из таблицы видно, что сигналы протонов ароматических колец и олефиновых фрагментов частично перекрываются. Перекрываются сигналы протонов у C_β-атома коричневого спирта и C_α-групп в структурах, в которых ФПЕ соединяются между собой посредством связей C_β-O-C₄ или C_β-C₁ (здесь и далее подобные

«мостики» обозначаются указанием только положения углеродных атомов, обеспечивающих связь между ФПЕ). В диапазоне 3,55–5,20 м. д. проявляются сигналы протонов ацетилированных углеводов, идентификация и оценка которых по спектрам ЯМР затруднительна.

Таблица 13

Определение сигналов в спектрах ЯМР¹H ацетилированных модельных соединений лигнина

№ п.п.	Положение атомов водорода	ХС ¹ H, м.д.
1	Карбоксильные группы	12,00–10,00
2	Альдегидные группы	10,00–9,00
3	Ароматические кольца	7,90–6,25
	орто-положение к α-карбоксильной группе в H-звеньях	7,90–7,80
	орто-положение к α-карбоксильной группе в G-звеньях	7,80–7,23
	орто-положение к α-карбоксильной группе в S-звеньях	7,30–7,23
	H-звенья	7,20–6,80
	G-звенья	7,25–6,35
	S-звенья	6,70–6,25
4	Нециклические структуры	6,25–5,75
	у C _β винильной группы коричневого спирта	6,25–6,10
	у C _α в β-O-4 и β-1	6,25–5,75
5	Циклические структуры	5,75–5,20
	у C _β в β-5 и α-O-4	5,75–5,20
6	Метоксильные группы и основные алифатические структуры	
	у C _β в β-O-4, у C _γ коричневого спирта	5,20–2,50
	у C _α в β-β	5,20–4,50
	у C _γ в β-O-4 и β-5, β-1 и β-β	4,50–3,95
	Метоксильные группы при ароматическом кольце, при C _β в β-5 и C _γ в β-β	3,95–3,55
	при C _β в β-1 и β-β	3,55–2,50
7	Ацетильные группы при ароматическом кольце	2,50–2,20
8	Ацетильные группы при алифатических фрагментах	2,20–1,60
9	Алифатические углеводородные фрагменты, не связанные с атомом кислорода:	1,60–0,75
	группы СН и СН ₂ в алифатических соединениях	1,60–1,10
	СН ₃ -группы в алифатических соединениях	1,20–0,75

Если предварительно химическими методами определено содержание метоксильных групп при ароматических и углеводных кольцах, можно с небольшой погрешностью оценить содержание атомов водорода ароматических колец. Это позволяет определить: степень конденсации ФПЕ лигнина (количество связей $C_{ap} - C_{al, ap}$); количество атомов водорода в фенольных и спиртовых гидроксильных группах (по сигналам протонов соответствующих ацетильных групп); общее количество атомов водорода в боковой цепи; количество атомов водорода карбоксильных и альдегидных групп.

Получаемую количественную информацию принято представлять в виде доли атомов водорода данного типа от общего количества водорода в образце:

$$H_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j}. \quad (5.127)$$

Первичная информация из спектров ЯМР макромолекулы лигнина

Спектроскопия ЯМР¹³C оказалась намного эффективней, чем ЯМР¹H в исследованиях полимеров нерегулярного строения, так как уширение сигналов менее сказывается на информативности спектров вследствие гораздо более широкого диапазона ХС¹³C. Кроме того, спектры ЯМР¹³C позволяют определять содержание четвертичных атомов углерода и функциональных групп, не содержащих атомов водорода. Информацию, получаемую при количественном интегрировании сигналов в отдельных спектральных диапазонах, как и в случае спектров ЯМР¹H, представляют в виде доли соответствующих атомов углерода от общего их количества:

$$C_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j}. \quad (5.128)$$

Интерпретация спектров ЯМР¹³C лигнинов осуществляется на основе знания ХС¹³C разнообразных соединений, моделирующих структурообразующие фрагменты и связи макромолекул лигнинов. Использование импульсных последовательностей DEPT, SEMUT, 2D INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment) позволяет дифференцированно характеризовать различные сигналы атомов

углерода. Исследование селективно выделенного препарата лигнина позволило внести ряд корректив в интерпретацию спектров ЯМР ^{13}C лигнинов осины, в частности, доказать наличие эритро- и трео-форм S- и G-фрагментов, связанных мостиком $\beta\text{-O-4}$. Обобщенные данные по отнесению резонансных сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C лигнинов представлены в табл. 14.

Таблица 14

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C немодифицированных препаратов лигнина

ХС ^{13}C , м.д	Отнесение атомов углерода к структурным фрагментам
194	C=O в Ar-CH=CH-CO-H и Ar-COR
192–191,5	C=O в Ar-CO-H
165–172	C=O в алифатических кислотах
167,2	C=O в Ar-COOH
165–162	C-4 в H, H'
153–152	C-3 в G при 5–5 связях; C-3, C-5 в S; C α в Ar-CH=CH-CHO; C-3, C-5 в G с замещением C-5
149,2	C-3 в G
147,5–147	C-3 в G'; C-4 в G; C-5 в S'
145,3	C-4 G'
143,3	C-4 фенилкумарана (β -5); C-4 в G при 5–5 связях
141,5	C-1, C-4 в S при 5–5 связях
138,7–137,9	C-1, C-4 в S; C-1, C-6 с замещением C-6; C-6 фенилкумарана
136–134	C-4 в S'; C-1 в G
134–132	C-1 в S' и G'
131,4	C-2, C-6 в H
129–128	C β в Ar-CH=CH-CHO; C α в Ar-CH=CH-CH $_2$ OH
120,5	C-1 в H
120–119	C-6 в G, G'
ХС ^{13}C , м.д	Отнесение атомов углерода к структурным фрагментам
115,6–115	C-5 в G, G'; C-3, C-5 в H, H'
112–111	C-2 в G, G'
107–106	C-2, C-6 в S, S'; (с α -C=O-группах)
105–103	C-2, C-6 в S, S'
120–101	C-1 в ксилозе, ксиланах
86–85	C α фенилкумарана; C β при β -O-4 связи
84–81	C β при β -O-4 связи с α -C=O-группой

75	C_{α} при α -O-4 связи с α -C=O-группой
72,2	C_{α} β -O-4 связи
69,7	C-5 в ксилозе, ксиланах
63,2	C_{γ} β -O-4 связи и α -C=O-группой; C-5 в ксиланах
62,7	C_{γ} β -5 связи
60,1–59,6	C_{γ} β -O-4 связи
55,5–56	OCH ₃ в Ag–OCH ₃
53,8	C_{β} β - β связи
53,4	C_{β} β -5 связи
52,7	C_{β} в фенолкупрановых структурах
21,0	C_{γ} в C_{β} -ОН, ацетильные группы в ксиланах

Первые публикации количественных результатов при анализах спектров ЯМР¹³C лигнинов появились в начале 80-х годов. В целом работ, в которых был использован метод количественной спектроскопии ЯМР на ядрах¹³C для исследования химической структуры макромолекулы лигнина, немного. Осуществлены попытки определить соотношение основных структурных звеньев макромолекулы лигнина: сирингильных (S) и гваяцильных (G). В основе этого метода — непосредственное интегрирование спектральной области, соответствующей третичным ароматическим атомам углерода гваяцильных (C-2, C-5) и сирингильных (C-2, C-6) ФПЕ. Недостатком этого метода определения соотношения S/G является то, что не учитывается степень замещенности положений C-2, C-5, C-6 ароматических колец макромолекул лигнина: в случае наличия связей C_{ar} -C резонансные сигналы этих атомов углерода S- и G-колец смещаются в область 140–125 м. д. Если степень замещенности этих колец неодинакова, то и результаты количественного определения соотношения S/G колец по диапазонам 117–110 м. д. (G) и 106–101 м. д. (S) спектра ЯМР¹³C заведомо ошибочны.

Другая методика оценки соотношения S/G ФПЕ основана на измерении количества метоксильных групп в расчете на 100 ароматических колец в предположении, что каждое ароматическое кольцо содержит одну метоксильную группу (G-фрагмент), а по избытку определяется содержание S-фрагментов. Этот расчет всегда будет давать заниженное содержание S-фрагментов вследствие вычисления их содержания без учета наличия H-фрагментов.

Для количественного исследования макромолекул лигнинов использовалась методика DEPT. Подспектры DEPT пригодны для получения

количественных результатов, если использовать релаксационную задержку (11–12 с). Для количественного анализа предложено совместное использование импульсных последовательностей DEPT, iGD и SEMUT. Хотя проведено очень подробное отнесение резонансных сигналов атомов углерода к различным фрагментам макромолекулы лигнина, для количественного анализа известны примеры использования только шести или одиннадцати диапазонов спектра. При этом не анализируются сигналы атомов углерода карбоксильных и сложноэфирных групп (185–164 м. д.), как и алифатических атомов углерода, не связанных с атомами кислорода (35–10 м. д.).

Таблица 15

Отнесение сигналов ЯМР¹³С немодифицированных лигнина

Отнесение сигналов	ХС 13С, м.д.
Четвертичные ароматические атомы углерода, C _{ар}	156–128
Третичные ароматические атомы углерода, CH _{ар}	128–109
Третичные ароматические атомы углерода сиригильных фрагментов, С-2, С-6	108–103
Окисленные алифатические атомы углерода, СНО и СН2О	90–57,5
Метоксильные группы при ароматическом кольце, ОСН3	57,5–54,0
Алифатические атомы углерода при связях β-β, β-5, С _β	54,5–53,0

Таблица 16

Интенсивности сигналов ЯМР¹³С (I) и число атомов углерода (n) в структурных фрагментах лигнина механического размола древесины ели (в расчете на одно ароматическое кольцо)

ХС 13С, м.д.	Отнесение сигналов	I	n
194–193	C=O в Ar-CH=CH-CO-H	1,1	0,06
192–191	C=O в Ar-CH ₂ O-Ar	0,7	0,04
158–154	C-4 в H	0,8	0,04
154–150	C-3 при 5-5 связях; C _α в Ar-CH=CH-CHO; C-3, C-5 в S; C-4 при α-C=O	6,4	0,34
150–145	C-3, C-4 в G и G'	26,0	1,373

145–140	C-4 в G и G' при связях 5-5	5,8	0,31
140–124	C-4 в S и S', C-1 в S и G; C-5 при 5-5 или β -5 связях; C _{β} в Ar-CH=CH-CH ₂ OH	28,4	1,50
124–103	C-1 в H; C-2, C-5 и C-6 в G и G'; C-2 и C-6 в S и S'	48,6	2,56
90–57	C _{α} , C _{β} , C _{γ} при α -O-4 и β -O-4	44,0	2,32
57–54,5	ОСНЗ	18,6	0,98
54,5–52	C _{β} при β -5 и β - β связях	3,4	0,12

Для определения фенольных и кислотных ОН-групп используются данные химического анализа либо регистрируются спектры ацетилированных лигнинов. Это вносит дополнительные погрешности в результаты анализа. Без какого-либо расчета погрешностей эксперимента принято, что ошибка определения всех параметров не превышает 5%, хотя использованные в них допущения позволяют считать, что погрешности значительно больше. В других публикациях вопросы точности анализа вообще не затрагиваются.

ГЛАВА 6.

Критические отрасли отечественной промышленности как возможные области конверсионного использования гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина

Открытие в 70-х годах антрахинона — катализатора делигнификации древесной биомассы, послужило отправной точкой для проведения ряда исследований по поиску новых каталитических систем и изучению их влияния на химизм протекающих при этом процессов. В 80-х годах началось внедрение катализатора 1,4-дигидро–9,10-дигидроксиантрацена (ДДА) в производство, причем особенно интенсивно в Японии. В процессе исследований авторами установлено, что наиболее эффективными являются катализаторы, содержащие в своем составе аминную группу. Синтез подобных соединений отличается простотой проведения процесса, дешевизной используемых реагентов и растворителей.

6.1. Способ получения промышленного катализатора из продуктов утилизации гидразина и несимметричного 1,1-диметилгидразина

Сырьевой базой для получения нового отечественного катализатора могут служить компоненты жидкого ракетного топлива гидразин и 1,1 — диметилгидразин, подлежащие утилизации. В процессе системных исследований разработан метод синтеза нового промышленного катализатора, который заключается в глубокой утилизации компонентов специальных ракетных топлив и серосодержащих отходов других химических производств посредством химической активации элементной серы. Найдены новые высокоосновные системы для активации

элементарной серы на базе растворов органических аминов в системе «гептил (гидразин)-гидрат-щелочь» [92, 126, 135–161, 204–218].

Способность реагентов проявлять окислительно-восстановительные свойства влияет на эффективность растворения (активации) элементарной серы. Окислительно-восстановительная природа элементарной серы является двойственной, что определяет ее способность к диспропорционированию, которое легко протекает в щелочных средах. В процессе протекания химической реакции образуются сульфиды, полисульфиды, сульфиты, сульфаты и тиосульфаты, в зависимости от условий протекания реакции.

Синтез полисульфидов на основе диспропорционирования элементарной серы в щелочных средах не получил широкого распространения из-за безвозвратных потерь серы в виде окисленных форм. Используются восстановители для генерирования анионов S_n^{2-} (или RS^-). Доказано, что химический процесс существенно интенсифицируется и приводит к селективному образованию полисульфидов щелочного металла при введении в систему «элементарная сера — водная щелочь» гидразингидрата. В этом случае полностью ингибируются побочные процессы окисления серы, и в водной системе «сера-гидразингидрат-щелочь» генерируются только сульфид- и полисульфид-анионы (табл. 17).

Таблица 17

Реакции алкилгалогенидов RX с водной системой $MOH-NH_2NH_2 \cdot H_2O$

RX	M	Молярное соотношение $S:MOH:N_2H_4 \cdot H_2O$	Выход R_2Sn , %*			
			R_2S	R_2S_2	R_2S_3	R_2S_4
MeI	Na	0.1:0.1:0.1	10,0	82,0	-	-
MeI	K	0.1:0.1:0.1	6,1	84,3	-	-
MeI	Na	0.3:0.2:0.1	-	22,0	64,1	6,2
MeI	Na	1.5:0.1:0.4	-	21,5	64,8	9,6
MeI	Na	0.2:0.1:0.1	-	3,4	71,0	15,0
MeI	K	0.1:0.1:0.04	2,0	49,0	39,0	3,0
BuCl	K	0.1:0.1:0.1	4,5	87,0	1,7	-
BuI	K	0.1:0.1:0.1	-	76,0	10,0	2,7
BuCl	K	0.2:0.1:0.1	-	28,2	32,4	6,7

BuBr	Na	0.3:0.2:0.1	-	22,0	62,0	8,0
BuCl	K	0.1:0.2:0.1	32,0	41,0	-	-
BuCl	K	0.1:0.4:0.1	46,0	34,0	-	-
BuCl**	Na	0.1:0.1:0.6	26,0	34,0	3,4	-

* Расчет на взятую в реакцию элементную серу.

** Реакция проведена в растворе гидразингидрата (30 мл).

Анионы S_n^{2-} алкилируются при комнатной температуре различными алкилгалогенидами с образованием соответствующих диорганилполисульфидов. Величина n в продуктах реакции определяется соотношением: S: MOH ($M = K, Na$) (табл. 18). При соотношении, близком к 1, основным продуктом реакции является соответствующий дисульфид ($n = 2$, выход 60–87%). При использовании избытка серы возрастают выходы три- и тетрасульфидов (суммарный выход — 70–85%), а недостаток серы приводит к образованию моносулфидов (выход — 32–46%). Избыток гидразингидрата при избытке серы также способствует образованию высших полисульфидов.

Алкилирование растворов серы в чистом гидразингидрате или в системах «гидразингидрат–щелочь» высшими алкилгалогенидами ($C_7H_{15}X$, $C_8H_{17}X$, $C_9H_{19}X$, $X = Br, I$) приводит к соответствующим диалкилсульфидам, образуемым с высоким выходом (до 80–90%). Полученные результаты позволяют судить об эффективности активации серы и являются основой для разработки условий ее максимального растворения. Очевидно, что для этого необходимо исключить из системы воду.

Таблица 18

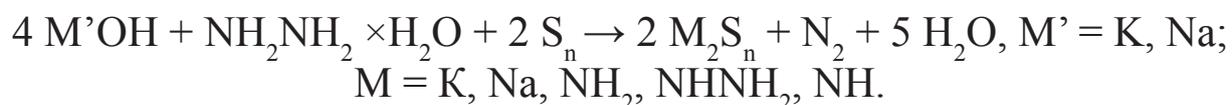
Характеристика диалкилсульфидов и полисульфидов

Соединение	Т, кип., °С (р, мм рт. ст.)	
	настоящая работа	данные работы [1]
Me_2S_2	107–110 (730)	109,7 (760)
Me_2S_3	45 (5)	42,5 (4)
Me_2S_4	58–60 (1)	–
Bu_2S_2	91–92 (5)	85 (3)
Bu_2S_3	106 (2)	90,5 (0,9)

Bu ₄ S ₄	Разлагается	Разлагается
C ₁₄ H ₃₀ S	150 (4)	184–186 (34)
C ₁₆ H ₃₄ S	170 (3)	202–206 (28–29)
C ₁₈ H ₃₈ S	180 (3)	185–186 (5)

Айвазов Б. В., Петров С. М., Хайруллина В. Р., Япрынцева В. Г. Физиоко-химические константы сероорганических соединений. М.: Химия, 1984.

Оказалось, что наиболее полно сера растворяется в системе «гидразин–гидрат–щелочь». КОН или NaOH используются в качестве щелочного раствора. В зависимости от концентрации щелочи в 1 литре гидразингидрата растворяется до 1,5 кг серы. При этом увеличение объема системы способствует относительно большему растворению в ней серы. Элементарная сера начинает растворяться при комнатной температуре, дальнейшее протекание реакции идет с разогревом реакционной массы. В итоге мы получаем продукт в виде концентрированного раствора различных полисульфидов M₂S_n темно-красного цвета, которые проявляют стабильность при хранении в обычных условиях:



Интенсивную ярко-красную окраску дает самое богатое серой соединение — полисульфид аммония (NH₄) S₈.

Величина полимерной цепи n, исходя из соотношений реагентов в продуктах реакции, достигает 10 и более единиц (табл. 19).

Таблица 19

**Растворение серы в гидразингидрате (50 мл)
в присутствии щелочи**

Me	Количество щелочи		Количество серы		Концентрация серы	
	г	моль	Г	моль	г/л	г/моль
К	2,8	0,05	32	1,00	640	20
К	5,6	0,1	42	1,31	840	26
К	11,2	0,2	47	1,47	940	29
К	20,0	0,5	62	1,95	1248	39

K*	28,0	0,5	151	5,05	1510	47
Na	4,0	0,1	35	1,10	704	22
Na	8,0	0,2	42	1,30	840	25
Na	12,0	0,3	54	1,70	1088	34
Na	20,0	0,5	62	1,95	1248	39
Na*	20,0	0,5	162	5,04	1500	47

* Использовано 100 мл гидразингидрата.

Продуктами реакции, помимо выше сказанных, являются и полисульфиды гидразония и/или аммония, так как элементная сера легко растворяется в гидразингидрате и в отсутствие щелочи. Следует отметить, что в первом случае протекает быстрое элиминирование элементной серы при разбавлении водой полученных растворов (до 60%), то во втором (без щелочи) элементная сера выпадает лишь в незначительном количестве (не более 10%), но при этом фиксируем выделение аммиака и сероводорода.

Сероводород в процессе производства серы обычно образует с ней равновесную систему с образованием полимеров, которые разлагаются аминами с выделением сероводорода в свободном виде.

Образование аммиака протекает в процессе восстановления гидразина сероводородом уже на стадии растворения серы в отсутствие щелочи.

Полисульфиды аммония и гидразония образуются при расщеплении элементной серы аммиаком (реакция с гидразином протекает аналогично), соответственно: $MS_n^{-+}NH_3$; $MS_n^{-+}NH_2NH_2$, где $M = K, Na, NH_2, NHNH_2$.

Ионная природа комплексов аммония и гидразония косвенно доказывается отсутствием сигналов в спектре ЭПР растворов серы.

Показан механизм активации элементной серы в присутствии системы гидразин-гидрат-МОН. Активация инициализируется нуклеофильной атакой «гидразин-гидрат-МОН» на S_8 , которая легко протекает в присутствии более основных анионов OH^- . Предполагается промежуточное образование диимида, который является более активным восстановителем серы, так как способен генерировать активный водород. Растворение серы в присутствии стирола приводит к частичному его гидрированию с образованием этилбензола, что подтверждает присутствие в системе диимида.

Возможно также, что первоначально ионы OH^- раскрывают молекулу S_8 с образованием линейного аниона $^-S(S_6)SOH$, который легче реагирует

с гидразином, чем элементная сера. Представленный механизм хорошо согласуется с общепринятым механизмом расщепления молекулы S_8 под действием нуклеофильных реагентов.

Эффективная система активации элементной серы явилась основой для разработки способа растворения серы. По эффективности активации система «гидразингидрат-щелочь» превосходит во много раз предложенные ранее активаторы серы, такие как: водная щелочь, нефтепродукты, три- и тетрахлорэтилены, диалкилдисульфиды и др. Однако щелочь является корродирующим составляющим системы. Необходимо было провести модификацию системы таким образом, чтобы исключить химическое действие водной щелочи и повысить стабильность и эффективность системы.

6.2. Катализ в промышленных технологиях переработки растительной биомассы и получения продуктов двойного назначения

В ходе исследований установили, что активация элементной серы с той же эффективностью осуществляется в системах «гидразин-гидрат-органические амины (их производные)». В качестве органических аминов были испытаны первичные, вторичные и третичные амины, а также чистый гидразингидрат (табл. 20).

Таблица 20

Реакция серы с системой «гидразин-гидрат (50 мл)-амин»

Соединение	Соотношение гидразин–гидрат–амин		Количество растворенной серы	
	моль	мас %	моль	г/л
Триэтиламин	1:0,05	91,0:9,0	1,1	700
	1:0,1	83,0:17,0	1,3	830
	1:0,2	71,0:29,0	1,35	860
	1:0,5	50,0:50,0	1,5	950
Триэтаноламин	1:0,1	77,0:23,0	1,25	800
	1:0,5	40,0:60,0	1,5	960

Морфолин	1:0,1	85,0:15,0	1,35	860
	1:0,5	53,0:47,0	1,75	1120
Моноэтанол-амин	1:0,1	89,0:11,0	1,5	960
	1:0,5	62,0:38,0	2,1	1344

Сера реагирует с гидразингидратом с разогревом и бурным выделением сероводорода и аммиака, которые конденсируются на выходе из реактора в виде $(\text{NH}_4)^+\text{HS}^-$. Механизм активации серы в системе «гидразин-гидрат-амин» обусловлен первичной нуклеофильной атакой гидразина на S_8 с последующим раскрытием кольца серы и выделением сероводорода и аммиака. Последующее взаимодействие серы и сероводорода с гидразингидратом или аминами приводит к полисульфидам аммония и гидразония.



Рис. 42. Установка утилизации гидразина

Если сера реагирует только с гидразин-гидратом, то реализуются схемы с преимущественным образованием аммиака и сероводорода. При низких концентрациях амина в предложенных системах серы растворяется больше, чем в системах «гидразин-гидрат-щелочь». Предложенные системы для активации элементной серы не вызывают коррозии металлических поверхностей. Для стабилизации каталитической системы и максимального повышения ее эффективности вводится комплексное соединение (*now-how*).

Разработанные серосодержащие системы для утилизации гидразина и его производных используются в органическом синтезе, а также при производстве серы для очистки промышленных коммуникаций от ее отложений. При очистке природных газов от сероводорода растворители серы применяются для удаления отложений серы на катализаторах, в емкостях и трубопроводах. Высококонцентрированные растворы серы, получаемые при ее растворении в гидразингидрате и его производных, целесообразно применять при извлечении цианистого водорода из коксового газа и для анализа цианидов. Кроме того, при алкилировании серы высшими алкилгалогенидами образуются высшие диалкилсульфиды, которые трудно получить иными путями. Такие сульфиды являются экстрагентами благородных металлов.

Предложено использовать полученные соединения в качестве гомогенных высокоэффективных каталитических систем в процессах химического превращения природного органического сырья. Заслуживает внимания сам факт разработки быстрого и эффективного способа получения новой эффективной каталитической системы. Кроме того, получение самой каталитической системы позволит в промышленном масштабе утилизировать компоненты специальных топлив — гидразин и его органические производные, а так же утилизировать серосодержащие отходы других химических производств.

6.2.1. Математические и химические модели промышленных процессов утилизации

Основной задачей в начале третьего тысячелетия является вовлечение в переработку всех видов природного сырья с использованием новых технологий, соответствующих комплексу жестких и часто противоречащих

друг другу требований, таких как: экологическая безопасность и высокая эффективность по выходу и качеству целевых продуктов; низкая энергоёмкость и безотходность. Одним из наиболее серьезных сдерживающих факторов на пути решения этой задачи все чаще выступает дефицит знаний. Для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью и заданными конечными свойствами (топлива, энергонасыщенные материалы, продукты тонкого органического синтеза) необходимо иметь более глубокие знания о химических процессах, протекающих при промышленной переработке биомассы [92, 126, 135–161, 204–218].

Исследование кинетических и термодинамических моделей и закономерностей химических превращений ароматической компоненты биомассы *in side & in situ* с новым катализатором и его последующей модификацией

Основная реакция, протекающая при щелочной деполимеризации полифенолов, расщепление β -арилалкилэфирных связей как со свободными, так и с этерифицированными фенольными гидроксилами в *para*-положении ароматического кольца фенилпропановой структурной единицы природного полифенола. В данной главе предложена и изучена кинетическая модель расщепления β -арилалкилэфирных связей природных полифенолов *in side* в щелочной среде в присутствии нового катализатора в сравнении с известным зарубежным аналогом — динатриевой солью 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантраценом (ДДА) (производство Японии). Согласно классическим представлениям о структуре природных полифенолов фенольные гидроксилы могут образовываться при расщеплении двух видов связей: α -арилалкилэфирной связи в кумароновых циклах и β -арилалкилэфирной. При расщеплении кумароновых циклов образуются фенольные стильбеновые соединения. С помощью спектрофотометрического метода определения фенольных гидроксидов эти фенольные соединения довольно четко дифференцируются, и их образование можно проследить отдельно от других видов фенольных элементов макромолекулы полифенола. Среди фенольных элементов, образующихся при расщеплении β -арилалкилэфирной связи, основную долю (более 75%) составляют несопряженные фенольные элементы, по образованию которых в данном исследовании изучался процесс расщепления β -арилалкилэфирной связи. Для определения фенольных гидроксидов был выбран спектрофотометрический метод, который обладает

рядом преимуществ по сравнению с другими известными методами определения фенольных гидроксиллов (рис. 43).

Спектрофотометрический метод позволяет определить не только общее содержание фенольных элементов, но и дифференцировать их по структурному виду и по кислотности. Определение можно проводить, не выделяя исследуемое вещество из раствора, что особенно важно при исследовании сложной структуры природного полифенола, поскольку всякое высаживание его из раствора и последующая очистка представляют по существу фракционирование. Поэтому достоверность результатов исследования в определенной степени зависит от того, насколько выделенная и очищенная фракция идентична по своим свойствам остальным фракциям. Преимущество этого метода заключается и в том, что можно исследовать, не выделяя из раствора природное модельное соединение полифенола — лигнин Пеппера. Такие препараты наиболее близки по строению с полифенолами, находящимися в структуре древесной матрицы.

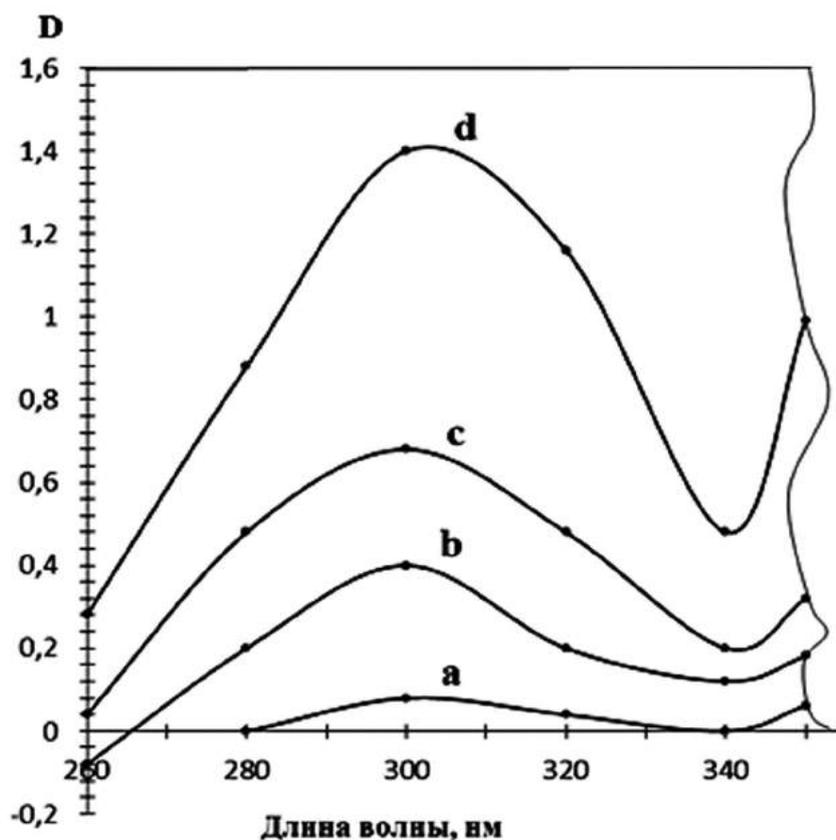


Рис. 43. Спектры ионизации полифенолов Пеппера: (а) до щелочного гидролиза; (б) после, без катализатора; (с) с катализатором ДДА; (д) с новым катализатором

Были проведены сравнительные исследования как с синтезированным новым промышленным катализатором, так и с зарубежными наиболее эффективными аналогами. При логарифмировании скорости расщепления эфирной связи получаем зависимость логарифма скорости реакции от времени, близкую к прямой, — константу скорости первого порядка (рис. 44). Пунктиром показаны экспериментальные точки кривой зависимости логарифма скорости реакции от времени при температурах 150–180 °С. Отклонение экспериментальных значений от прямой зависимости следует отнести за счет неоднородности в структурных единицах природного полифенола, принимающих участие в реакциях деполимеризации. По полученным величинам константы скорости определены, исходя из теории активированного переходного состояния, кинетические и термодинамические параметры процесса.

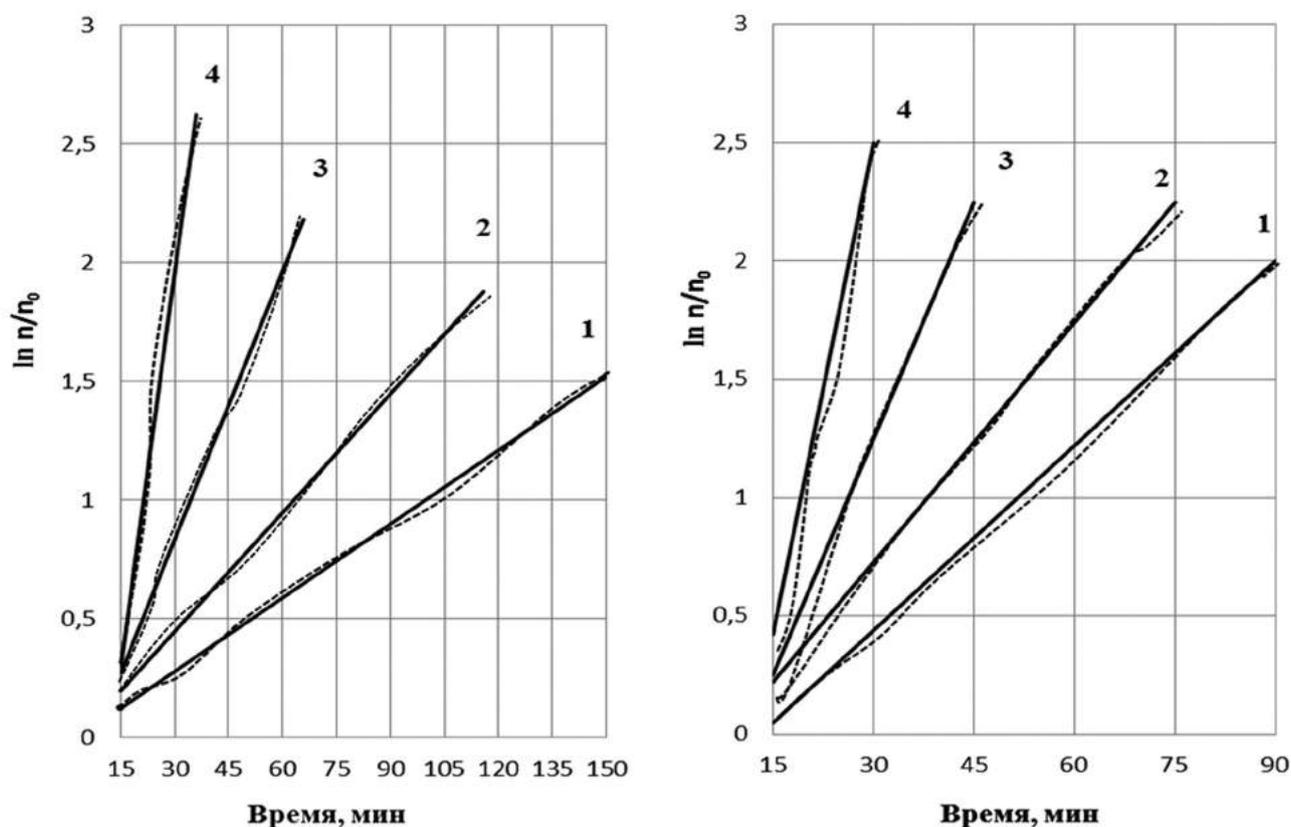


Рис. 44. Изменение относительной концентрации фенольных элементов в зависимости от температуры при щелочном гидролизе без катализатора (а) и с катализатором (б): 1–150 °С, 2–160 °С, 3–160 °С, 4–180 °С

Расчет термодинамических параметров проводили по уравнениям:

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger &= E_a - RT, \text{ Дж моль}^{-1} \text{ (} RT = 3474 \text{ Дж моль}^{-1}\text{);} \\ \Delta S^\ddagger &= 2,303 R(\lg A T^{-1} - 10,76), \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}; \\ \Delta G^\ddagger &= \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \text{ Дж моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Константу скорости определяли по уравнению Эйринга:

$$K_s = K_\sigma Th^{-1} \exp(-\Delta H^\ddagger R^{-1} T^{-1}) \exp(\Delta S^\ddagger R^{-1}) = 2,0836 \times 10^6 T \exp(-\Delta H^\ddagger R^{-1} T^{-1}) \exp(\Delta S^\ddagger R^{-1}),$$

где:

$$R = 8,31 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1};$$

$$K_\sigma \text{ — константа Больцмана, } 1,380662 \times 10^{-23}, \text{ Дж К}^{-1};$$

$$h \text{ — постоянная Планка, } 6,626176 \times 10^{-34}, \text{ Дж с}^{-1};$$

$T = 418 \text{ К}$ (середина температурного диапазона эксперимента 130–160 °С).

Константу Эйринга можно еще записать в более простом для расчетов виде:

$$K_s = \exp(29,795 - \Delta G^\ddagger R^{-1} T^{-1})$$

Результаты приведены в табл. 21 для препаратов хвойной древесины.

Эксперимент наглядно показал, что синтезированный отечественный катализатор увеличивает константу скорости реакции как минимум в три раза, при существенном снижении энергии активации процесса.

Выявлена существенная особенность, что в присутствии нового катализатора константа скорости увеличивается на конечном кинетическом участке (так называемом этапе остаточной делигнификации).

Вывод. Новый катализатор селективно расщепляет β -эфирные связи с этерифицированным (блокированным) фенольным гидроксилом в *para*-положении ароматического кольца макромолекулы полифенола.

**Кинетические и активационные параметры реакции
расщепления β -арилалкилэфирной связи**

<i>Kat</i>	Темпе- рату- ра, °С	$KC \cdot 10^4$, c^{-1}	E_a , кДж• моль ⁻¹	DH , кДж• моль ⁻¹	DS , кДж• моль ⁻¹	DG , кДж• моль ⁻¹	$KЭ \cdot 10^4$, c^{-1}	$A \cdot 10^{-12}$, c^{-1}
<i>Новый- ката- лиза- тор</i>	150	5,2290						
	160	8,4580	100	108	-75	129	11,1	0,09
	170	18,476						
	180	39,135						
<i>ДДА</i>	150	3,9960						
	160	6,9200	115	117	-39	130	10,4	0,19
	170	13,940						
	180	33,128						
<i>Без ка- тали- затора</i>	150	1,8510						
	160	2,5840	140	131	-20	140	5,05	2,11
	170	5,8990						
	180	13,697						

Известно, что более легко разрываются β -эфирные связи в структурных единицах лигнина со свободным фенольным гидроксильным, а разрыв β -эфирных связей с этерифицированным фенольным гидроксильным происходит более медленно. Таким образом, новая каталитическая система селективно способствует расщеплению более устойчивых β -эфирных связей с этерифицированным фенольным гидроксильным, что ведет к более глубокой деполимеризации макромолекулы полифенола. Это дает возможность использовать полученный катализатор не только в промышленных процессах «варки» древесины, но и использовать его во вторичных процессах облагораживания получаемой целлюлозы и в переработке лубяных культур.

Расщепление β -арилалкилэфирной связи макромолекулы природного полифенола в щелочных средах протекает по механизму нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома. Химизм данных реакций возможен по двум направлениям: мономолекулярному или бимолекулярному. При бимолекулярном замещении нуклеофильный реагент участвует в образовании переходного состояния — активированного комплекса. Энергия активации в данном случае меньше, чем

у реакции мономолекулярного замещения; энтропия активации обычно также имеет меньшую величину из-за пространственных трудностей образования активированного комплекса.

Интерпретация кинетических и активационных моделей превращений ароматической компоненты биомассы, находящихся непосредственно в матрице растительного полимера *in situ*.

Анализ химической трансформации природных полифенолов проводят комплексно различными методами: исследованием состава и строения низкомолекулярных продуктов, перешедших в раствор в результате гидролиза; исследованием растительных препаратов модельных низкомолекулярных соединений полифенолов и препаратов, выделенных экстракцией, наиболее близких по структуре природным полифенолам.

Чтобы понимать процессы, которые протекают непосредственно при промышленном производстве целлюлозы, исследуют низкомолекулярные соединения, перешедшие в раствор в результате «полупромышленных щелочных варок» лигноцеллюлозного сырья, или смоделированные в лабораторных условиях отдельные этапы по параметрам, приближенным к производственным.

Были системно изучены кинетические закономерности щелочного гидролиза полифенолов, находящихся непосредственно в матрице растительного полимера *in situ*, в присутствии каталитических систем.

На рис. 45 представлены анаморфозы полулогарифмических кинетических кривых скорости перехода полифенолов при щелочном гидролизе в раствор из углеводной матрицы.

Процесс деполимеризации полифенолов по классической схеме распадается на два основных кинетических участка, которые мы описываем уравнением реакции первого порядка:



где Phe_L — перешедший в раствор полифенол.

$$W_{\text{Phe}} = d[\text{Phe}] / dt = -K_{\text{Phe}} \times [\text{Phe}] \times [\text{OH}^-].$$

То есть задаем кинетическую модель с «быстрой» и «медленной» стадиями. Каждая стадия описывается уравнением реакции первого порядка.

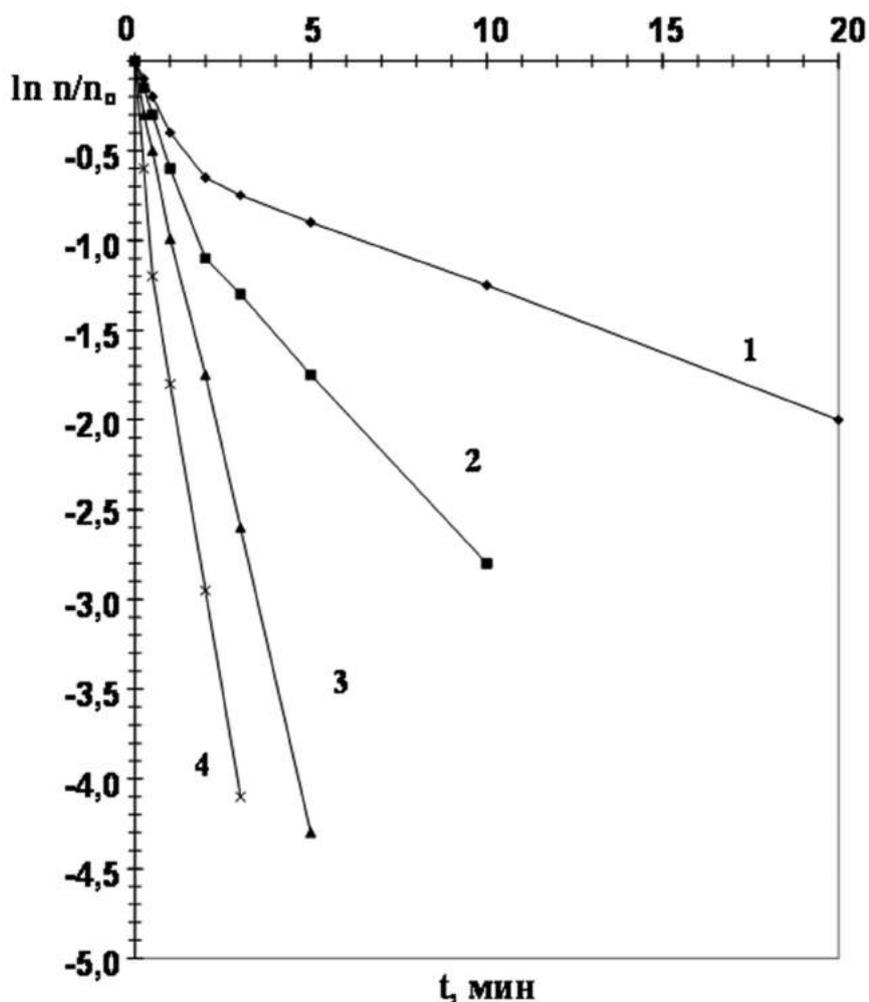


Рис. 45. Анаморфозы кинетических кривых перехода полифенолов в раствор из растительных полимеров в присутствии нового катализатора

Наличие различных кинетических участков определяется присутствием в природном полифеноле реакционных центров, характеризующихся химической неоднородностью (различающихся реакционной способностью). На начальной (быстрой) стадии химических превращений быстро расщепляются фактически все α -эфирные связи, а также $1-\alpha$ связи, имеющие одновременно свободный фенольный гидроксил и α -СНОН группу. Более медленно расщепляются β -О-4 простые эфирные связи в макромолекуле со свободными фенольными гидроксилами в *para*-положении. На стадии развития и конечной стадии процесса (медленная стадия) значительное развитие получают реакции гидролиза β -О-4 простых эфирных связей с этерифицированным фенольным гидроксильным группом в *para*-положении, а также реакции деметоксилирования и раскрытия ароматических ядер. Химические реакции, приводящие к деструкции и растворению полифенолов в ходе щелочного гидролиза сгруппируются

следующим образом. Быстро расщепляются в щелочной среде α -O-4 эфирные связи в фенольных арилпропановых единицах с образованием хинонметидной структуры. Разрыв этих связей сопровождается быстрым растворением части полифенолов.

Структуры с-O-4 связями и фенольными гидроксилами в пара-положении в щелочной среде превращаются в относительно устойчивые структуры хинонметида.

При щелочном гидролизе с катализатором, в частности — ДДА, идет быстрое расщепление β -O-4 простых эфирных связей в структурных единицах лигнина со свободными фенольными гидроксилами. Расщепление подобных структур — один из важнейших процессов, обеспечивающих делигнификацию.

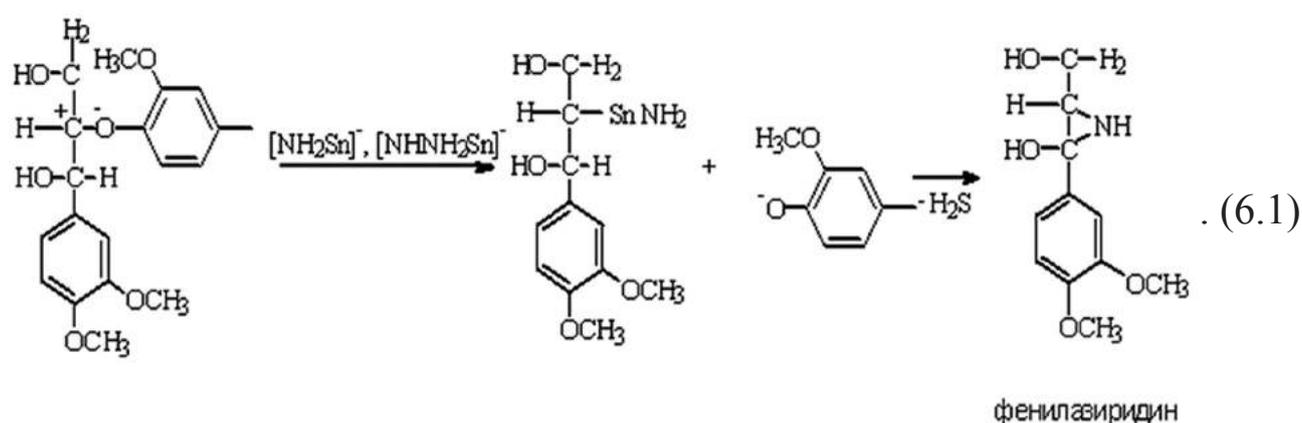
Механизм действия катализатора заключается в ускорении разрыва β -O-4 эфирных связей в структурных единицах лигнина со свободными фенольными гидроксилами.

Известно, что катализаторы антрахинонного типа (ДДА) присутствуют в растворе в виде дианиона (ДА). Учитывая, что *p*-оксибензилспиртовые группировки в водно-щелочном растворе легко переходят в хинонметидные, Ландуччи убедительно показал, что нуклеофильное присоединение антрагидрохинона (АГХ) к хинонметиду происходит с образованием углерод-углеродной связи.

Медленней расщепляются (второй кинетический участок) β -O-4 эфирные связи в структурных единицах лигнина с этерифицированными фенольными гидроксилами в пара-положении АК, так как окислительно-восстановительные катализаторы, типа ДДА, не оказывают влияния на скорость расщепления этих связей, и процесс распада таких структур происходит не через стадию образования хинонметида, а как реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения.

Нами ранее установлено, что одним из реакционных центров нового катализатора является его аминный фрагмент. Следовательно, он должен селективно расщеплять β -O-4 простые эфирные связи в структурных единицах полифенола с блокированными фенольными гидроксилами в пара-положении АК. Этот эффект обусловлен заряженным состоянием аминного фрагмента. Комплексы типа полисульфидов аммония или гидразония всегда более реакционноспособны при взаимодействии с кислородосодержащими субстратами, чем просто амины.

Присутствие нового катализатора более эффективно по сравнению с зарубежным аналогом ДДА при деструкции фрагментов природного полифенола с этерифицированными фенольными гидроксилами, так как именно разрушение β -О-4 простых эфирных связей с блокированными фенольными гидроксилами описывается вторым кинетическим участком. Этот эффект обусловлен заряженным состоянием аминного фрагмента катализатора, т.к. комплексы типа полисульфидов аммония и/или гидразония всегда более реакционноспособны при взаимодействии с кислородсодержащими субстратами, чем просто амины, и образуют структуры типа фенилазиридина по уравнению 6.1:



Увеличение константы скорости на первом кинетическом участке с увеличением расхода нового катализатора связано с каталитическим действием полисульфидной серы. Химическая интерпретация кинетических моделей показывает, что новая суперактивная каталитическая система эффективно действует не только на «быстрой» стадии процесса, расщепляя α -эфирные связи, β -О-4 простые эфирные связи в макромолекуле со свободными фенольными гидроксилами в *para*-положении, а также 1- α связи, имеющие одновременно свободный фенольный гидроксил и α -СНОН группу (аналогично «традиционной сульфатной варке»), но селективно расщепляет на «медленной» стадии β -О-4 простые эфирные связи в макромолекуле с этерифицированными фенольными гидроксилами в *para*-положении.

Незначительное увеличение константы скорости на первом кинетическом участке с увеличением катализатора (при неизменном расходе ДДА) связано с каталитическим действием полисульфидной серы, которая присутствует в катализаторе.

В присутствии ионов гидросульфида образуются соединения типа метилмеркаптидов с последующим разрывом β -арильной связи и с образованием промежуточного эписульфида; далее сера отщепляется, претерпев ряд превращений в форме полисульфидной серы. Затем полисульфидная сера восстанавливается редуцирующими полисахаридами до сульфид-ионов. В результате реализуется окислительно-восстановительный цикл каталитического действия полисульфидной серы в процессе гидролиза.

Заметим, что скорость разрыва β -О-4 простых эфирных связей в структурных единицах полифенола с этерифицированными фенольными гидроксилами не зависит от присутствия полисульфидной серы или гидросульфид-ионов в варочном растворе. Следовательно, увеличение константы скорости на втором кинетическом участке связано с избирательным действием аминного фрагмента нового катализатора.

Мы доказали, что механизм действия нового катализатора во многом аналогичен зарубежному аналогу, однако имеет существенное преимущество — селективное расщепление простых эфирных связей с заблокированным фенольным гидроксилом «стадия остаточной делигнификации». Ведь именно сложно удалить остаточный лигнин и получить целлюлозу высокого качества.

Таблица 22

Кинетические характеристики процесса деполимеризации

Катализатор	T, °C	$K_c \times 10^3, \text{мин}^{-1}$ 1-й кинетический участок	$K_c \times 10^3, \text{мин}^{-1}$ 2-й кинетический участок	$E_a, \text{кДж/моль}$
Новый катализатор	150	6,3	1,3	93/155
	160	13,0	3,3	
	170	30,0	10,0	
	180	60,0	25,0	
ДДА	150	9,1	1,1	93/169
	160	18,0	2,8	
	170	35,0	8,0	
	180	70,0	20,0	
Без катализатора	150	2,6	0,5	165/192
	160	5,1	1,3	
	170	12,0	3,0	
	180	31,0	9,0	

Термодинамические параметры процесса щелочного гидролиза
(числитель — 1-й кинетический участок, знаменатель — 2-й)

Катализатор	ΔE , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	A , с^{-1}	ΔH , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔS , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \times \text{К}}$	ΔG , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Новый катализатор	$\frac{97}{156}$	$\frac{1,30 \times 10^8}{4,20 \times 10^{17}}$	$\frac{93,4}{152,4}$	$\frac{-0,100}{0,024}$	$\frac{137,6}{142,0}$
ДДА	$\frac{94}{179}$	$\frac{1,24 \times 10^8}{1,98 \times 10^{17}}$	$\frac{90,4}{175,4}$	$\frac{-0,100}{0,074}$	$\frac{134,8}{142,8}$
ДДА + 0,15% (новый катализатор)	$\frac{90}{139}$	$\frac{2,70 \times 10^7}{4,60 \times 10^{12}}$	$\frac{86,4}{135,4}$	$\frac{-0,114}{-0,014}$	$\frac{136,2}{141,5}$
ДДА + 0,6% (новый катализатор)	$\frac{86}{125}$	$\frac{9,60 \times 10^6}{1,30 \times 10^{11}}$	$\frac{82,4}{121,4}$	$\frac{-0,123}{-0,044}$	$\frac{136,1}{140,5}$
Без катализатора	$\frac{145}{186}$	$\frac{3,03 \times 10^{13}}{6,05 \times 10^{17}}$	$\frac{141,4}{182,4}$	$\frac{1,5 \times 10^{-3}}{0,837 \times 10^{-1}}$	$\frac{140,7}{145,7}$

Кинетические и активационные параметры исследований представлены в табл. 24–25. Энергия активации увеличивается в ряду: щелочной гидролиз совместно с новым катализатором и ДДА; щелочной гидролиз с новым катализатором; щелочной гидролиз с ДДА; некаталитический щелочной гидролиз, и, соответственно, составляет: 84/123, 93/155, 93/169, 165/192 кДж·моль⁻¹. Предэкспоненциальный множитель возрастает в том же ряду и составляет соответственно: $9,6 \cdot 10^6/1,3 \cdot 10^{11}$, $13 \cdot 10^7/4,2 \cdot 10^{14}$, $12,4 \cdot 10^7/1,98 \cdot 10^{17}$, $3,0 \cdot 10^{13}/6,05 \cdot 10^{17}$.

Низкое значение энергии активации и отрицательное значение энтропии ΔS реакции процесса щелочного гидролиза с новым катализатором и ДДА доказывают более упорядоченную структуру переходного состояния и указывают на благоприятное влияние каталитических систем на протекание процесса. В то же время положительная величина ΔS реакции при некаталитическом щелочном гидролизе подтверждает механизм расщепления алкилароматических структур лигнина со свободными фенольными гидроксильными группами, который протекает через мономолекулярное образование интермедиатов.

Таким образом, в ходе проведенных исследований были определены кинетические и термодинамические параметры делигнификации древесины и на их основе предложен механизм протекающих при этом химических реакций, влияющих на производственный процесс получения целлюлозы.

Кинетическая и термодинамическая модели деструкции полисахаридов целлюлозы

Анализ процесса гидролиза полисахаридов биомассы показал (рис. 46), что, как и в случае с лигнином, наблюдается два кинетических участка. Первый кинетический участок соответствует процессу

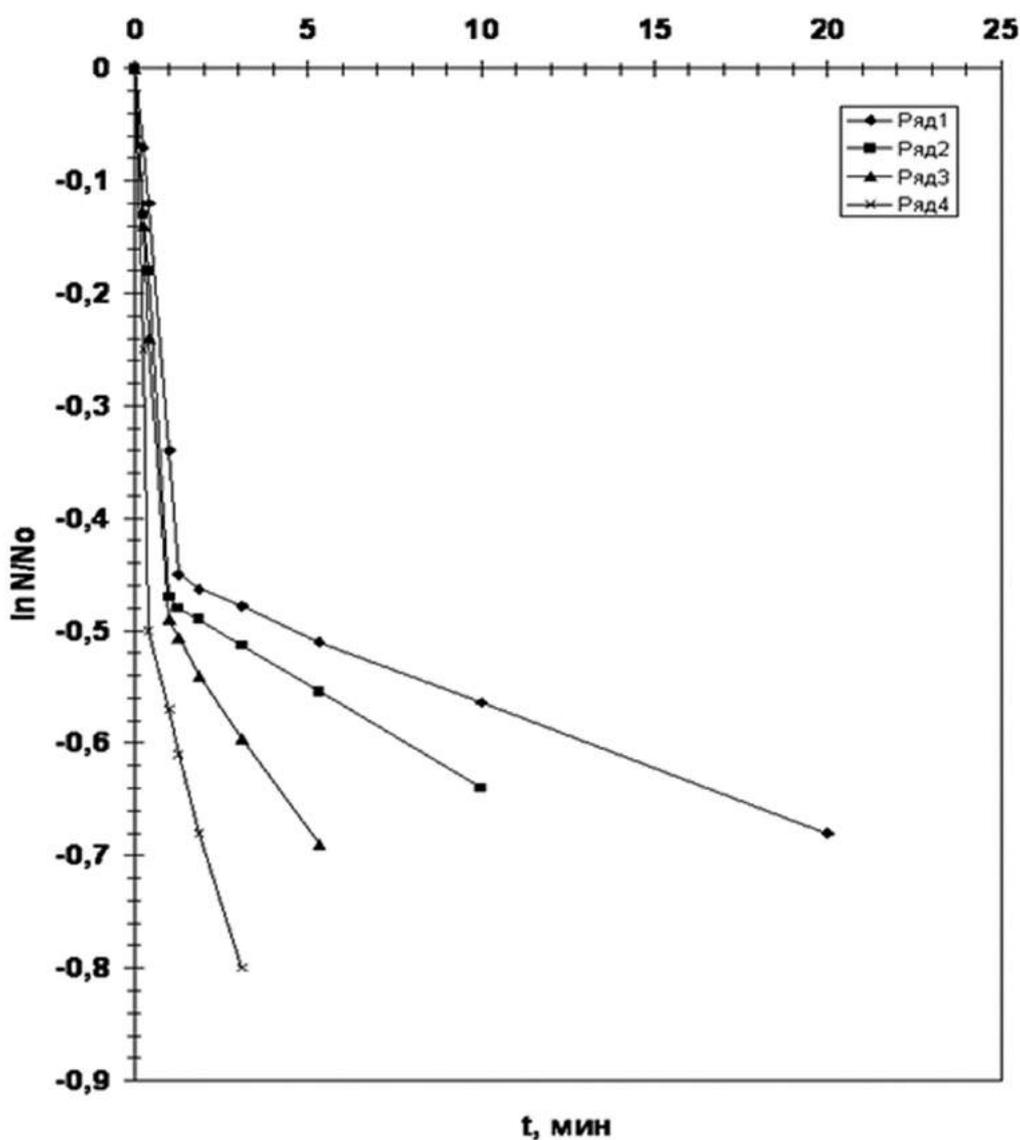


Рис. 46. Анаморфозы кинетических кривых гидролиза полисахаридов при натронной варке с добавлением катализатора: 1–150 °С, 2–160 °С, 3–170 °С, 4–180 °С

разрушения легкорастворимых в щелочах гемицеллюлоз, более легкая растворимость которых обусловлена их строением. Второй кинетический участок соответствует процессу разрушения труднорастворимых в щелочах гемицеллюлоз.

Как показали расчеты (табл. 24), константа скорости растворения гемицеллюлоз при варке с катализатором практически не отличается от K_c , полученных при обычной натронной варке и натронной варке с ДДА. Представленные результаты согласуются с известным мнением, что растворение углеводной части древесины не зависит от активных добавок при данной щелочности раствора. Это подтверждают рассчитанные значения E_a процесса растворения углеводного комплекса.

Увеличение E_a на втором кинетическом участке объясняется образованием при варке более жесткой древесной матрицы, как показано выше, за счет удаления в начальный период варки легкорастворимых гемицеллюлоз, несущих функции пластификаторов молекулярной подвижности полимерных цепочек целлюлозы [185].

Анализ термодинамических параметров растворения полисахаридов (табл. 27) также подтвердил утверждение о независимости протекания процесса от активационных добавок.

Таблица 24

Кинетические характеристики процесса растворения полисахаридов целлюлозы в промышленном процессе
(числитель — 1-й кинетический участок, знаменатель — 2-й)

Каталитическая добавка	Температура варки, °С	Константа скорости процесса, мин ⁻¹ •10 ⁻²	Энергия активации, кДж•моль ⁻¹
Без катализатора	150	0,9/0,02	91/187
	160	1,8/0,05	
	170	3,4/0,10	
	180	6,8/0,21	
ДДА Япония	150	1,0/0,02	89/187
	160	2,0/0,05	
	170	4,2/0,10	
	180	8,8/0,20	

Каталитическая добавка	Температура варки, °С	Константа скорости процесса, мин ⁻¹ •10 ⁻²	Энергия активации, кДж•моль ⁻¹
Новый катализатор	150	0,9/0,02	90/186
	160	1,8/0,05	
	170	4,0/0,10	
	180	8,4/0,20	

Количественный анализ промышленных черных варочных щелоков методом ЯМР-спектроскопии

На развитие и состояние науки о катализе огромное влияние оказывает прогресс в развитии физических методов исследования. Для получения наиболее полной и достоверной информации по механизму были изучены состав и строение низкомолекулярных продуктов, образующихся при деполимеризации полифенолов современными физическими методами. Были получены наиболее полные качественные и количественные результаты по строению и химическим превращениям растительной биомассы. До настоящего времени подобных системных исследований не проводилось.

Таким образом, зная направления химических превращений биомассы можно моделировать технологические процессы и получать из компонентов биомассы (как из «строительных кирпичиков») высокотехнологичные продукты с высокой добавленной стоимостью и заданными конечными свойствами.

На долю природных полифенолов приходится до 30% всего растительного углерода биосферы планеты. Квалифицированному использованию полифенолов препятствует ограниченность представлений о структуре этого полифункционального, гетероцепного природного ароматического полимера, особенно в сравнении с накопленными знаниями о структуре других биополимеров, таких как: белки, целлюлоза, гемицеллюлозы. Прогресс невозможен без расширения знаний о молекулярном строении, химических превращениях природного органического материала, его фракций, полупродуктов и целевых продуктов. Именно эти характеристики определяют как свойства объектов, так и стратегию технологических схем.

В данном разделе представлена наиболее полная и принципиально новая качественная и количественная информация о химической структуре препаратов полифенола, полученных в результате: щелочного

некаталитического гидролиза (1, 2); щелочного гидролиза с добавкой полисульфидной серы (3); щелочного гидролиза с добавками нового катализатора (4) и зарубежного аналога ДДА (5). Структура препаратов 1–5, выделенных в результате щелочной обработки полифенолов, сравнивалась со структурой нативных полифенолов *in situ* (ДЛС), выделенных в наиболее мягких условиях. Считается, что такие препараты наиболее близки по структуре с полифенолами, находящимися в углеводной матрице.

В табл. 25 приведены данные об элементном составе препаратов 1–5 и количественном содержании полифенолов в углеводной матрице. В табл. 26, 27 представлены распределение атомов водорода по структурным фрагментам лигнина и количество атомов углерода во фрагментах в расчете на одно ароматическое кольцо.

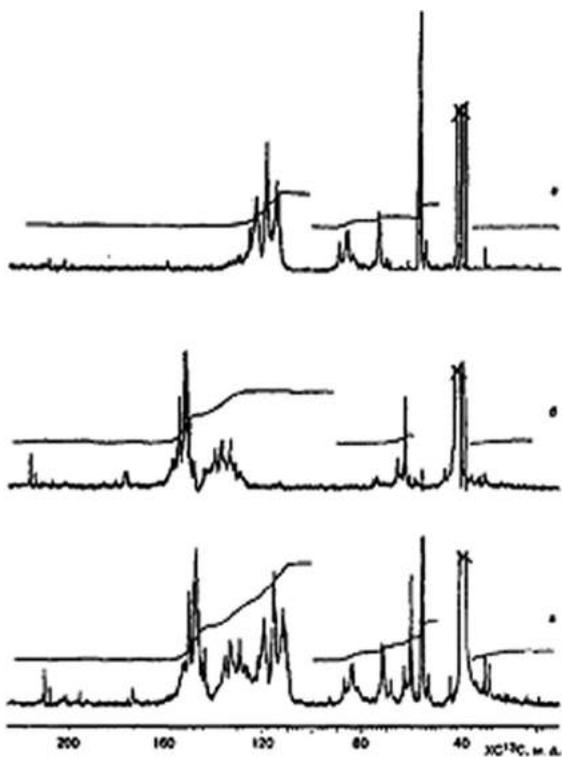


Рис. 47 (1). Спектр ЯМР ^{13}C ДЛС (а) и подспектры $\text{C}+\text{CH}_2$ (б) и $\text{CH}+\text{CH}_3$

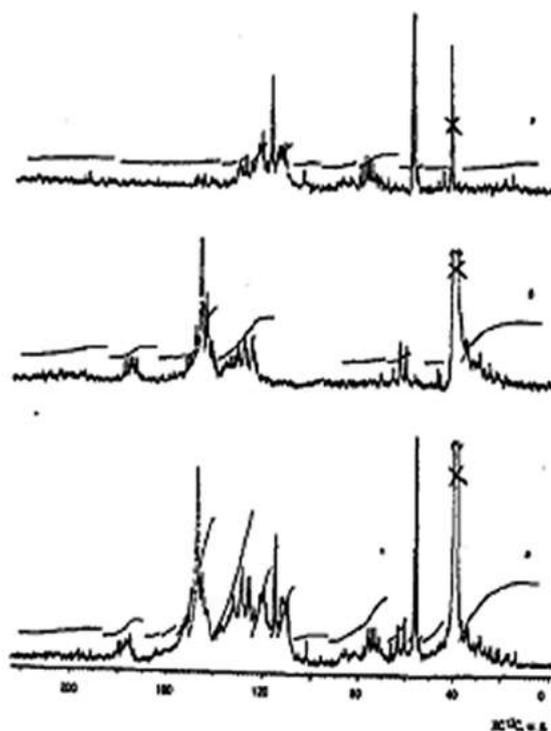


Рис. 47 (2). Спектр ЯМР ^{13}C полифенола с новым катализатором (а) и подспектры $\text{C}+\text{CH}_2$ (б) и $\text{CH}+\text{CH}_3$

Конечные результаты расчета количества структурных фрагментов и связей на основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , с учетом данных элементного состава, представлены в табл. 25.

Данные об элементном составе препаратов 1–5

№*	t**, мин	Элементный состав полифенолов, %				Катализатор	Содержание, %
		С	Н	S	зола		
1	150	52,85	6,82	0	3,99	без катализатора	8,8
2	240	63,66	5,48	0	2,14	без катализатора	6,1
3	180	62,04	7,04	2,89	1,05	полисульфид	4,1
4	150	64,26	7,30	0	3,24	ДДА	4,0
5	150	60,38	5,92	2,24	3,43	новый кат	3,9

* Номер образца.

** Продолжительность щелочной обработки (гидролиза).

Распределение атомов водорода по структурным фрагментам лигнина

Фрагмент	$P_x^* = I_x / I_{общ}$							Диапазон ХС ^1H δ , м. д., отнесение сигналов
	ДЛС	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	
C(O)OH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	14,0–12,0 Н _{ОН} карбоксильных групп
C(O)H	0,0036	0,0000	0,0000	0,0006	0,0019	0,0016	0,0000	9,8–9,0 Н альдегидных групп
ОН _{фен}	0,0209	0,0353	0,0241	0,0425	0,0399	0,0455	0,0410	12,4–8,4 Н _{ОН} при С-4 G', H' и G**
H _{Ar}	0,2199	0,1189	0,1086	0,2283	0,2486	0,2199	0,2420	8,4–6,3 Н ароматических групп
H _{O-Alk}	0,6874	0,7250	0,7698	0,4785	0,5161	0,5366	0,6420	6,3–2,9 HC = CH, CH, CHO, CH ₂ O, CH ₃ O в α , β , γ -положениях к ароматическому кольцу; атомы Н углеводов и H ₂ O

CH, CH ₂ , CH ₃	0,0689	0,1210	0,0985	0,2504	0,1934	0,1964	0,0730	2,9–0,3 CH, CH ₂ , CH ₃ ненасыщенных углеводов в α, β, γ-положениях к ароматическому кольцу
--	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---

* P_x — доля атомов Н в определяемом фрагменте; I_x — интегральная интенсивность в спектре ¹Н ЯРМ определяемого фрагмента; $I_{общ}$ — общая интегральная интенсивность.

** Пирокатехиновые структуры.

Химическая структура нативных полифенолов in side сосны (ДЛС)

Анализ спектров ЯМР¹Н и ¹³С препарата ДЛС показал, что его усредненная макромолекула состоит в основном из гваяцильных колец (G, G'), структур, близких по типу замещения ароматического кольца к 1-ацетил-2-метокси-6-гидрокси-9,9-диметилхроману (A') и пирокатехину (3,4-диоксифенильные звенья).

На присутствие ароматических колец, замещенных по типу A', указывают резонансные сигналы: четвертичных атомов углерода ароматических колец C-3 в подспектре (C+CH₂) с химическими сдвигами (ХС) в диапазоне спектра 114116 м. д.; атомов C-5 с ХС ~ 100 м. д. и атомов ОСН₃-групп с ХС ~ 61 м. д. в подспектре (СН + СН₃). Интенсивные резонансные сигналы с ХС¹³С 151–154 м. д. указывают на наличие большого количества G-звеньев, связанных посредством 4–О–5 связей (C-3,5 атомы этерифицированного кольца). Количество звеньев G с а–С=О и С(О)Н группами, ХС C-4 которых также находятся в диапазоне 151–154 м. д., не превышает 3–4 на 100 АК.

О наличии 3,4-диоксифенильных структур в макромолекуле ДЛС свидетельствуют узкие резонансные сигналы с ХС¹³С-143 м. д., 145–146 м. д., принадлежащие, соответственно, C-4 и C-3 атомам этих структур. Боковые цепи в макромолекуле ДЛС слабоокислены. Средняя длина цепи составляет 1,72 атома углерода на АК. Количество олефиновых фрагментов Ar–СН=СН–R (R¹Н) составляет 11/100 АК. ХС¹³С (–СН=НС–) находятся в диапазоне 126–134 м. д. подспектра (СН + СН₃).

Степень конденсированности препарата ДЛС довольно высока: примерно в каждом втором ароматическом кольце имеется заместитель Ar или Alk (связь C_{ар}–С). Замещенность звеньев G, G' по положениям C-2,5,6 приведено в табл. 28. Общее количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании простых эфирных арилалкильных и ариларильных связей в ДЛС, составляет 103/100 АК

Количество атомов углерода во фрагментах в расчете на одно ароматическое кольцо (n_x)

Фрагмент	N_x						Диапазон ХС ^{13}C δ , м. д., отнесение сигналов	
	ДЛС	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5		№ 6
1	2	3	4	5	6	7	8	9
>C=O	0,053	0,047	0,049	0,67	0,59	0,119	0,050	220-190 C=O кетонов
-C(O)H	0,053	0,000	0,000	0,009	0,019	0,025	0,00	210-185 C=O альдегидов
COO(R,H)	0,053	0,339	0,228	0,310	0,276	0,321	0,230	185-164 COOR, COOH
C_{Ar} -O-(1)	0,085	0,112	0,095	0,159	0,158	0,331	0,154	164-154 C-4 H, H'; C-2/C-4 A, A'
C_A -O-(2)	0,386	0,439	0,290	0,265	0,346	0,305	0,209	154-151 C-4 G в α -CO; C-3/C-5 в 5-O-4 (кольцо B)
C_{Ar} -O-(3)	1,675	1,795	1,670	1,775	1,671	1,805	1,959	151-140 C-3/C-4 G, G'
$\sum C_{Ar}$ -O-	2,146	2,346	2,055	2,159	2,135	2,301	2,182	164-140
$C_{CH=CH}$	0,216	0,372	0,452	0,455	0,474	0,414	0,245	156-120 HC=CH в связях типа Ar-CH=CH-R
C_{Ar} -C	1,455	1,482	1,618	1,503	1,651	1,670	1,727	140-123 C-1 G, G'; C-5 β -1, 5-5, C-1, β -1 123-119 C-1 H, H'
C_{Ar} -H	0,736	0,956	0,965	0,964	0,870	0,726	0,769	132-125 C-2/C-6 H, H'; 125-117 C-6 G, G'
C_{Ar} -H _{ortho} (1)	0,664	0,485	0,490	0,534	0,474	0,492	0,539	117-114 C-5 G, G'; C-3/C-5 H, H'
C_{Ar} -H _{ortho} (2)	0,774	0,730	0,778	0,744	0,782	0,670	0,618	114-108 C-2 G, G'

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{Ar}	0,007	-	-	-	-	-	0,024	119-95 C-1/C-3 структур A, A'
$C^2-1_{угл}$	0,022	0,027	0,012	0,035	0,069	0,017	0,043	130-92 C/-1 аномерный атом углеводов
>CH-O-(1)	0,525	0,455	0,207	0,219	0,138	0,182	0,209	94-78 C_{α} в α -O-4, β - β , HC α -OH; C β в β -O-4
>CH-O-(2)	0,293	0,317	0,238	0,303	0,089	0,233	0,227	78-65 C_{α} в β -O-4
-CH ₂ -O-(1)	0,016	0,089	0,033	0,038	0,035	0,038	0,000	74-71 -CH ₂ -O- пинорезинольные и в структурах -CH ₂ -O-R (R \neq H)
-CH ₂ -O-(3)	0,233	0,288	0,111	0,308	0,247	0,124	0,125	61-59 C_{γ} -OH в β =O-4
OCH ₃	0,913	0,870	0,819	0,827	0,827	0,839	0,824	56-54 OCH ₃ в Ar-OCH ₃
CH (п.-р., ф.-к.)	0,108	0,069	0,102	0,085	0,079	0,093	0,000	54-50 C β в β -5, β - β , β -1
C (алкил. на-сыщ.)	0,625	1,356	1,350	1,499	1,176	1,325	1,699	45-5 CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
CH ₂ O (н.м.)*	0,000	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,598	65-60 резонансные сигналы атомов
C=O (н.м.)*	0,052	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	210-190 углерода примеси
-C(O)H (н.м.)*	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	200-185 низкомолекулярные соединения
F_a	0,643	0,588	0,618	0,585	0,607	0,606	0,598	Степень ароматичности всего препарата, равная $F_a = I_{Ar} / I_{общ}$
f_a	0,656	0,678	0,727	0,700	0,725	0,704	0,736	Степень ароматичности лигнина:
k	9,330	10,20	9,712	10,25	9,885	9,900	10,04	$k = 6 / f_a$

* Резонансные сигналы низкомолекулярных соединений.

Содержание основных функциональных групп, структурных звеньев и связей, приходящихся на 100 АК усредненной макромолекулы полифенола ($N_x = (q_x \times 6) / f_a \times 100$; $q =$ доля атомов C_x в спектре ^{13}C)

Звено, функциональная группа, связь	N_x						Отн. ошибка
	ДЛС	1	2	3	4	5	
1	2	3	4	5	6	7	8
G	83	87	82	83	84	72	4,2
A'	7	0	0	0	0	0	9,5
3,4-диоксифенильные кольца	10	13	18	17	16	28	10,0
% замещения							
положений: C-2	7	16	5	6	19	-	6,4
C-5	20	43	40	43	41	19	6,4
C-6	11	0	0	0	13	-	6,4
ОН _{ФЕН}	20	57	66	52	61	48	7,1
C=O	5-6	5	5	6	12	13	6,2
C(O)H	5-6	0	0	2	3	0	6,5
OCH ₃	91	87	82	83	84	72	4,2
OHg	40	29	21	25	25	10	7,7
SCHO (α, β)	82	77	45	23	42	13	6,4
SCH ₂ O	42	38	24	37	29	13	6,4
-HC=CH-	11	19	23	24	20	28	6,7
CH (п.р., ф.к., β -1)	11	7	10	8	4	6	4,2
SC _{БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ}	172	159	124	142	168	123	12,7
C _{АР} -C	46	48	62	65	67	69	6,7

1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{\text{Сар-О-С}}$	103	91	67	88	99	74	-
$C_{\text{АР-О-С(О)-R}}$	0-5	34	23	28	23	23	-
$\alpha, \beta\text{-O-4}$	52	45	21	14	18	9	-
$C_{\text{АР-O-CH=CH-Ar}}$	0	0	14	1	0	0	-
4-O-5	26	6	5	23	25	21	-
$C_{\text{АР-O-С}}$	78	51	40	38	43	53	-
$f_a = I^{13}C_{\text{TOTAL}}/I^{13}C_{\text{AR}}$	0,66	0,68	0,73	0,73	0,70	0,75	4,2

($C_{\text{Сар-о-с}}$, табл. 28). Количество α -O-4 и β -O-4 связей оценили, исходя из содержания атомов углерода в диапазоне 75–94 м. д. (табл. 28). Количество ариларильных простых эфирных связей рассчитывали следующим образом: $(103-52)/2=25,5$. Следовательно, общее количество простых эфирных связей в макромолекуле ДЛС составляет: $52 + 25,5 = 77,5$.

Химическая структура препаратов полифенола 1–5.

Простые эфирные арилалкильные и ариларильные связи,

Фенольные ОН-группы, сложноэфирные связи.

Существует взаимосвязь между скоростью образования новых фенольных ОН-групп в макромолекуле полифенола и степенью перехода полифенола из углеводной матрицы в раствор при различных методах щелочного гидролиза биомассы.

Казалось бы, наиболее надежным параметром для оценки изменения количества эфирных связей в полифеноле должно быть количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в эфирных связях: $N C_{\text{ар-о-с}} = [(S N C_{\text{ар}} - O) - (N \text{CH}_3\text{O}) - (N \text{OH}_{\text{фен}})]$ (табл. 28). Однако анализ спектров ЯМР¹³С препаратов 1–5 показал, что суммарное количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании эфирных связей ($C_{\text{ар-о-с}}$, табл. 28) незначительно уменьшается по сравнению с макромолекулой ДЛС. Количество фенольных ОН-групп в препаратах 1–4 увеличилось в 2,6–3,3 раза по сравнению с ДЛС, в препарате 5 — в 2,4 раза. Однако, корреляции между увеличением содержания фенольных ОН-групп

и степенью расщепления α , β -О-4 связей не наблюдается (табл. 28). Добавка нового катализатора приводит к самому эффективному расщеплению α , β -О-4 связей, однако количество фенольных ОН-групп в препарате 5 самое низкое, подобное можно отметить и для препарата 3. Следовательно нельзя делать выводы относительно степени расщепления связей α , β -О-4 в полифенолах различных способов щелочной обработки по содержанию фенольных ОН-групп.

Кроме того, при щелочной обработке и полисульфидной в процессе перехода ароматической компоненты углеводной матрицы в раствор образуются винилариловые эфиры $C_{ap}-O-C_bH=C_aH-Ar$. Об их наличии свидетельствуют резонансные сигналы C_bH -атомов в диапазоне 140–144 м. д. подспектра ($CH + CH_3$). В подспектрах ($CH + CH_3$) полифенолов, полученных в процессе щелочной обработки с ДДА не обнаружено резонансных сигналов винилариловых эфиров. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований процесса делигнификации с катализаторами антрахинонового типа (к которым и относится ДДА).

В ЯМР¹³C спектрах препаратов 1–5 появляются интенсивные резонансные сигналы сложноэфирных групп, причем их количество в 4,3–6,3 раза превышает таковое в ДЛС. Преобладают фрагменты $C_{ap}-O-C(O)-Alk, Ar$, а не $C_{ap}-C(O)-O-Alk$, поскольку в подспектрах ($C+CH_2$) наблюдается небольшой интенсивности сигнал -O-CH₂- групп в диапазоне 75–71 м. д. Этот факт можно объяснить только высвобождением полифенола со структурой, отличной от структуры ДЛС, и это так же приводит к увеличению количества $C_{Cap-o-c}$. При увеличении длительности процесса щелочной обработки количество сложноэфирных связей убывает.

C_{ap} -С связи (степень конденсированности препаратов полифенолов)

Степень конденсированности препаратов 1–5 возрастает по сравнению с препаратом ДЛС в 1,3–1,5 раза. Анализ ХС¹³C в диапазонах 140–163 м. д., 120–140 м. д. подспектра ($C + CH_2$) указывает на появление большого количества G-звеньев, замещенных по положению C-5 (резонансные сигналы с ХС¹³C ~ 142 м. д., 144 м. д., 147 м. д., соответствующие C-4 и C-3 атомам и сигналы при 125–127 м. д., принадлежащие C-5 атомам). Расчет степени замещенности положений C-2,5,6 G-звеньев, в основу которого взяли количество CH_{ap} — фрагментов, показал, что в препаратах 1–4 замещенность положений C-5 увеличивается в 2 раза по сравнению с ДЛС, а замещенность положения C-2 возрастает в препарате 1 — в 2 раза, 4 — в 3 раза, а в 5 практически не изменяется.

Степени конденсированности у препаратов 2–5 близки, однако у полифенолов при щелочной обработке в присутствии катализаторов ДДА и нового катализатора несколько выше, чем у 1–3.

Это свидетельствует о том, что процессы вторичной конденсации не конкурируют с процессами деполимеризации полифенолов и переходу их из углеводной матрицы в раствор на основной стадии процесса. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами исследования конденсационных превращений мономерных моделей полифенола в присутствии антрахинона (АХ), где показано, что при добавке в варочный раствор катализатора АХ подавления конденсационных процессов не наблюдалось.

Боковые цепи

Во всех изученных в работе процессах наблюдалось образование олефиновых фрагментов. Их количество по сравнению с ДЛС возрастает в ~2–2,5 раза (ХС ^{13}C -СН = СН- фрагментов находится в области 136–122 м. д.; -О-СН=СН- 141–145 м. д. подспектра (СН+СН₃)).

Особо следует сказать о длине окисленной боковой цепи в выделенных препаратах. В целом сумма атомов углерода боковых цепей, как связанных с атомами кислорода (С=О, С(О)Н, С(О)ОН, С(О)О, СНО, SCH₂O), так и не связанных с ними (СН, СН₂, СН₃), уменьшается со временем в 1,7–4,8 раза. Наибольшее количество связей С-С боковых цепей разрушается в присутствии нового катализатора (табл. 28).

Функциональные группы

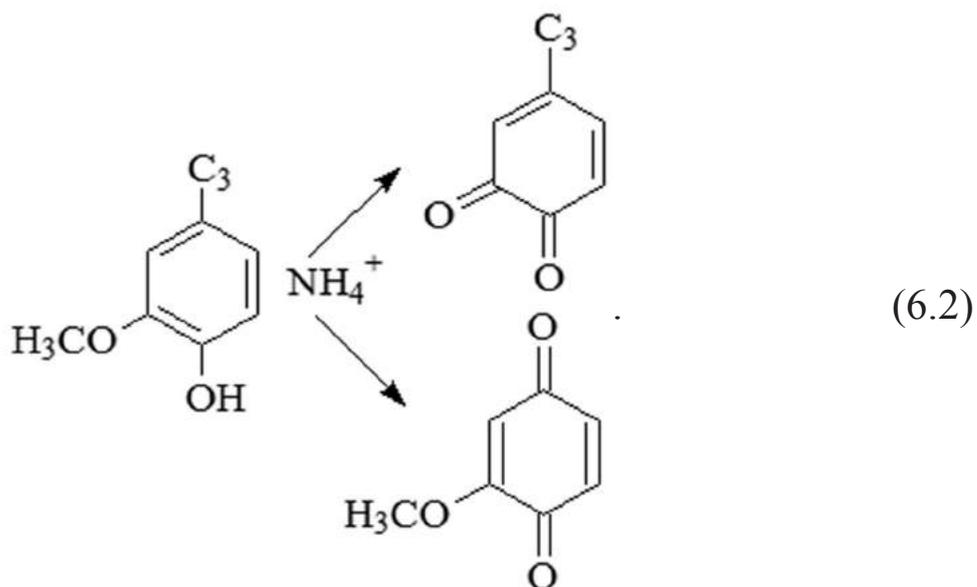
Содержание альдегидных групп в препаратах уменьшается в процессе каталитической деполимеризации. Количество алифатических ОН_г-групп в препаратах 1–5 снижается в 1,6–4 раза по сравнению с ДЛС.

Количество метоксильных групп незначительно уменьшается по сравнению с исходным ДЛС в полифенолах 1–4 за счет удаления структуры А'. Следовательно, деметилирования ароматических колец G, G' — высокомолекулярной составляющей полифенола, в опытах 1–4 не происходит. Однако при добавлении нового катализатора наблюдается существенное уменьшение содержания ОСН₃-групп.

Таким образом, в условиях щелочной обработки полифенолы серии 5 в присутствии нового катализатора существенно отличаются по химической структуре от традиционных препаратов природных полифенолов. Они содержат существенно меньшее количество звеньев G, G' и, соответственно, большее количество звеньев типа пирокатехина.

Следовательно, более интенсивно протекают реакции деметоксилирования G-звеньев с последующим нуклеофильным замещением.

Количество $\text{OH}_{\text{фен}}$ -групп в сравнении с исходным ДЛС увеличивается. Исследование путей превращения фенолов в присутствии аминов показывает, что при действии заряженного аминного фрагмента на оксинафталин образуется оксинафтохинон (по схеме 6.2).



Содержание алифатических OH_{γ} -групп уменьшается, содержание кетонных ($\text{C}=\text{O}$)-групп увеличивается.

Средняя длина боковых цепей при щелочной обработке с новым катализатором существенно ниже. Это свидетельствует об интенсивной деструкции макромолекулы полифенола по C_{α} - C_{β} и C_{β} - C_{γ} связям боковых цепей.

Таким образом, анализ химической структуры полифенолов позволяет нам более наглядно на количественном уровне представить вклад реакций дегградации макромолекулы, выраженный в отн.% (табл. 29).

**Характеристика промышленного процесса делигнификации
целлюлозы. Относительное количество связей расщепившихся
на основной стадии щелочного гидролиза (%)**

Расщепившиеся связи	α -О-4, β -О-4	4-О-5	$C_{ар}$ -О-С(О)-R*	C_{β} - C_{γ}
Щелочной гидролиз	60	77	32	43
Полисульфид	73	6	18	12
ДДА	65	0	32	32
Новый кат	83	19	32	70

* Относительно количества сложноэфирных групп в лигнине 1.

Анализ химической структуры макромолекул природных полифенолов методом количественной спектроскопии ЯМР¹H и ¹³C позволил наглядно, на количественном уровне, представить вклад каждой реакции, способствующей деполимеризации макромолекулы полифенола. Из этих данных видно, что в случаях I и III процесс протекает в результате активной фрагментации макромолекулы полифенола за счет реакций расщепления алкиларильных простых эфирных и сложноэфирных связей, и -С-С- связей боковых цепей; в случае II — в основном за счет расщепления α -О-4 и β -О-4 простых эфирных связей и в меньшей степени за счет расщепления -С-С- боковых цепей и сложноэфирных связей. Новая каталитическая система (IV) способствует более глубокому и эффективному, чем ДДА, расщеплению α -О-4, β -О-4, 4-О-5 связей и С-С связей боковых цепей. Во всех экспериментах образуются олефиновые фрагменты, уменьшается содержание метоксильных групп; однако в способе IV эти процессы выражены наиболее сильно. Показано, что количество фенольных ОН-групп в полифенолах не является показателем степени расщепления α , β -О-4 связей, а реакции вторичной конденсации фрагментов полифенолов, перешедших в раствор, не составляют конкуренции реакциям деполимеризации на основной стадии процесса.

Теперь, зная механизм протекания реакций на различных стадиях технологического процесса получения целлюлозы, мы можем посредством регулирования технологических параметров получать продукты двойного назначения (целлюлоза → нитроцеллюлоза → пороха) с заранее заданными конечными свойствами.

Математические модели технологических режимов щелочной варки древесины на основе знаний о химизме процесса

Щелочная (сульфатная) варка древесины может быть выполнена без затруднений, однако специфические свойства древесины требуют внесения корректив в технологию варки с учетом полученных данных о химизме процесса.

Наиболее характерными особенностями хвойной древесины являются: меньшая реакционная способность лигнина, высокая плотность древесины.

Принимая во внимание повышенную плотность хвойной древесины и связанные с этим затруднения пропитки, можно было предположить, что удлинение периода заварки с одновременным сокращением собственно варки должно иметь благоприятные последствия. Анализ результатов показал, что изолинии выхода, степени делигнификации и сопротивления раздиранию почти симбатны: если увеличивать продолжительность заварки с одновременным сокращением собственно варки с таким расчетом, чтобы степень делигнификации оставалась неизменной, то выход и сопротивление раздиранию также почти не меняются. Разрывная длина целлюлозы при этом несколько увеличивается, однако положительный эффект очень невелик — он составляет прирост прочности на 2,5% при удлинении варки на 2 часа, что не может быть оправдано экономически.

Химический состав древесины весьма изменчив. Анализ имеющейся информации о количествах целлюлозы (Ц) и арабиногалактана (АГ) (массовые доли, %) позволил вывести уравнение: $C = 50,09 - 0,49(AГ)$, с помощью которого можно прогнозировать выход технической целлюлозы при переработке древесины разного состава.

Для оптимизации варки переменные факторы X_i — температуру, продолжительность и концентрацию активной щелочи — варьировали по плану Бокса-Хантера. Выходными параметрами Y_n служили выход, степень делигнификации и прочность целлюлозы, а также обобщенный параметр оптимизации с весами Q_n (уравнение 6.3):

$$W_c = \exp [\sum Q_n \ln f(Y_n) / \sum Q_n]. \quad (6.3)$$

Зависимость каждого из выходных параметров от переменных факторов варки аппроксимировали полиномами второй степени (уравнение 6.4):

$$Y_n = Q_0 + \sum Q_i X_i + \sum Q_{ij} X_i^2 + \sum Q_{ij} X_i X_j. \quad (6.4)$$

Увеличение выхода целлюлозы сопровождается снижением показателей прочности. Это свойство, присущее щелочной (сульфатной) целлюлозе, характерно для нее.

Математические модели использованы для решения ряда задач. Оптимальные режимы позволяют заметно увеличить выход целлюлозы без существенного снижения прочностных свойств.

Проверку разработанных оптимальных режимов провели в варочной лаборатории СибНИИЦК (г. Братск). Разработанный оптимальный режим варки целлюлозы обеспечил повышение выхода продукта на 1,5–2,0% по сравнению с существующими режимами варки.

6.3. Способ получения целлюлозы

Всесторонне исследовав процессы, протекающие в ходе переработки растительной биомассы, можно прогнозировать и получать (синтезировать) различные ценные продукты с заданными конечными свойствами. Одним из базовых крупнотоннажных продуктов переработки древесной биомассы является целлюлоза.

Катализ варочных процессов реагентами, растворенными в щелоке (как и сами эти процессы), согласно известной классификации *Эммануэля и Кнорре (1974 г)*, является гетерофазным гомогенным. Это обусловлено тем, что несмотря на наличие двух или трех фаз, участвующих в процессе, макромолекула протолигнина полностью окружена раствором, пропитавшим древесную матрицу, в котором исходно равномерно распределены как молекулы (ионы) варочных реагентов, так и катализатора.

Химия фрагментации природных полифенолов биомассы, составляющая сущность варочного процесса при любом способе делигнификации лигноцеллюлозных материалов, и катализ реакций, приводящих к этой фрагментации, связаны теснейшим образом.

Несмотря на бурное развитие катализа в последние 30–40 лет и использование его практически во всех отраслях химической технологии, достижения в области катализа применительно к процессам получения целлюлозы следует признать достаточно скромными. Лишь в 80-х годах прошлого века был предложен первый эффективный катализатор щелочной делигнификации — 9,10-антрахинон, ускоряющий процесс примерно 1,5...4 раза. 9,10-антрахинон и его замещающие остаются самыми эффективными катализаторами щелочного гидролиза растительной биомассы и сегодня.

В настоящее время наиболее перспективными считаются гомогенные катализаторы делигнификации растительной биомассы, которые растворяются в щелочной среде, поскольку обладают повышенной эффективностью по сравнению с гетерогенными катализаторами. На технические решения по получению высококачественной целлюлозы получен ряд патентов Российской Федерации на изобретение: №№ 2104353, 2104354, 2151228, 2151229, 2158326.

Сущность изобретения

Композиция варочного раствора для получения целлюлозы, содержащая гидроксид натрия и элементарную серу, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит гидразингидрат при следующем соотношении компонентов, масс.%, от абсолютно сухой древесины: гидроксид натрия 0,38–3,75; элементарная сера 0,3–3,0; гидразингидрат 0,5–5,0.

Композиция варочного раствора для получения целлюлозы, содержащая гидроксид натрия, элементарную серу и гидразингидрат, отличается тем, что она дополнительно содержит динатриевую соль 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена (ДДА) при следующем соотношении компонентов, мас.‰: гидроксид натрия — 5–35; элементарная сера — 12–60; гидразингидрат — 20–85; ДДА — 1–15.

Композиция для получения целлюлозы, содержащая элементарную серу, отличается тем, что она дополнительно содержит гидразингидрат и амин при следующем соотношении компонентов, масс.‰: элементарная сера 28–46; амин 4–43; гидразингидрат 29–56.

Технический результат изобретения:

Из представленных данных видно, что предлагаемый способ получения целлюлозы с использованием добавок 5-нитробензотриазола и смеси 5-нитробензотриазола с динатриевой солью 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена (ДДА) в заявленных пределах позволяет повысить выход с 42,1–48,0 (по прототипу) до 43,0–48,8 и степень делигнификации

целлюлозы с 43,9–70,0 (по прототипу) до 26,5–55,7 ед. Каппа. Выход за указанные пределы приводит к снижению степени делигнификации целлюлозы. Эта тенденция прослеживается и в представленных результатах: например, при уменьшении расхода НБТ от 1,0 до 0,5 масс.%, время варки 150 мин, степень делигнификации снижается с 55,7 до 67,4 ед. Каппа

Приведенные данные по влиянию расхода композиционной добавки на выход продукта и степень делигнификации показывают, что при увеличении расхода катализатора от 1,0 до 6,0% увеличивается выход целлюлозы на 4,0–4,5% при одновременном снижении жесткости целлюлозы.

Проведены укрупненные лабораторные и полупромышленные варки различных образцов древесины.

Определен оптимальный расход нового катализатора к массе абсолютно сухой древесины сосны (табл. 30). Он составляет 0,5 масс.%.

Таблица 30

Селективность щелочного гидролиза (производство целлюлозы)

Показатели	Расход катализатора, масс.%				
	0	0,3	0,5	1,0	2,0
Выход целлюлозы, %	49,8	46,8	45,5	43,8	42,3
Содержание лигнина Класона, %	8,7	4,8	3,6	3,5	3,2
Селективность, отн. ед.	5,7	9,8	12,6	12,5	12,9

Проведена серия сравнительных варок с новым катализатором и его зарубежным аналогом (табл. 31).

Анализ результатов однозначно показал преимущество отечественного катализатора.

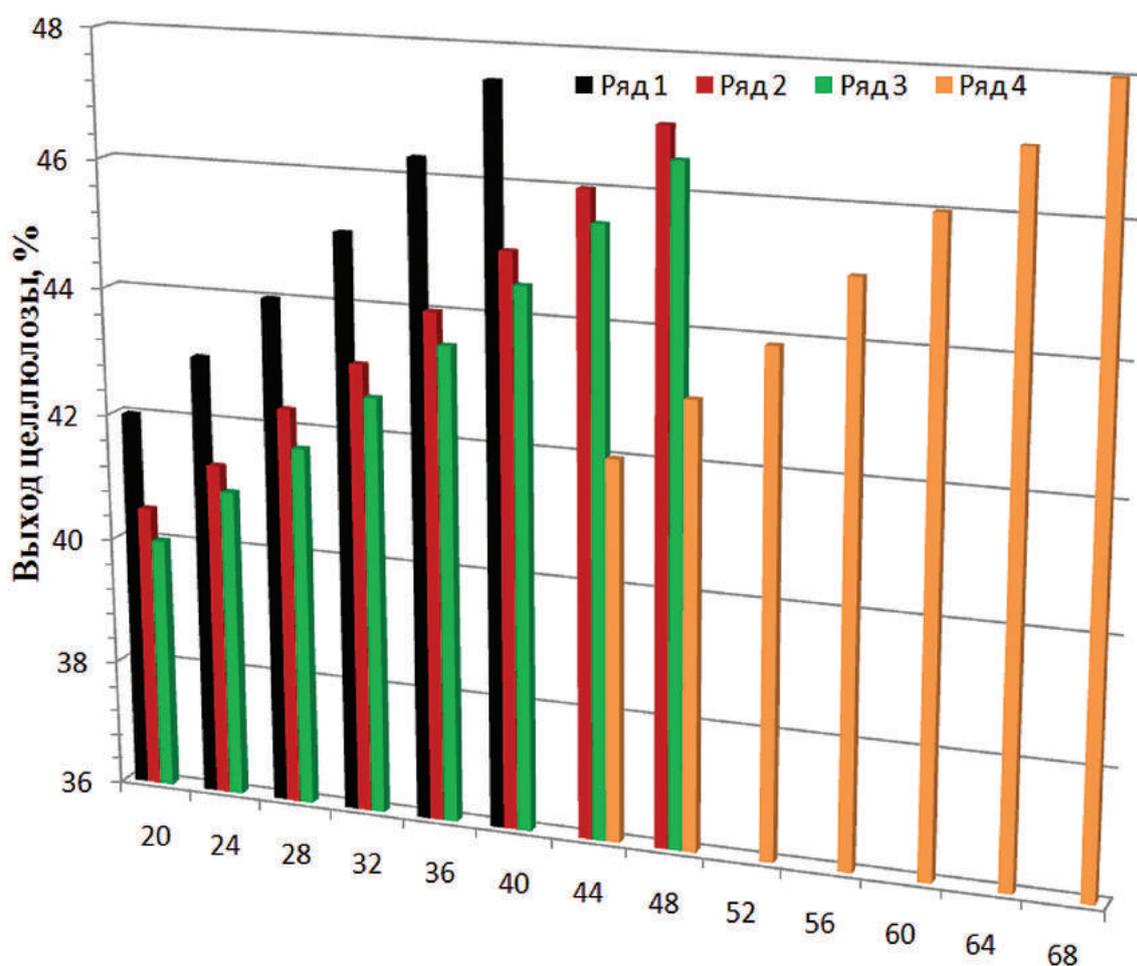
На основании результатов серии экспериментов построена графическая зависимость выхода целлюлозы от количества остаточного лигнина (рис. 48).

Зависимость показывает, что при одной жесткости продукта, например 32 ед. Каппа, выход полуфабриката при щелочном гидролизе с новым катализатором увеличивается примерно на 0,3–0,5%. Для многотоннажного производства это существенное достижение.

Отметим, что применение катализаторов варочных процессов позволяет снижать сульфидность исходных зеленых варочных щелоков,

Сравнительные характеристики щелочного гидролиза с различными катализаторами

Щелочной гидролиз с новым катализатором, 0,5%			Щелочной гидролиз с ДДА, 0,1,%		
τ, мин	Выход целлюлозы, %	Жесткость, ед. Каппа	τ, мин	Выход целлюлозы, %	Жесткость, ед. Каппа
90	46,0	56,0	90	45,6	47,1
120	45,0	42,0	120	44,6	36,5
150	42,5	31,5	150	43,6	33,1
180	42,0	30,3	180	42,9	32,7
210	41,6	24,0	210	41,3	27,1



Остаточные полифенолы в целлюлозе, ед.Каппа

Рис. 48. Зависимость выхода целлюлозы от содержания остаточного лигнина: ряд 1 ДДА+новый кат., ряд 2 новый кат., ряд 3 ДДА, Ряд 4 без кат.

что способствует снижению экологической нагрузки в районах влияния ЦБ производств. Высокосернистые сульфатные процессы получения целлюлозы — основные в настоящее время (в мире этим способом производится до 80% целлюлозы) — позволяют вырабатывать продукт высокого качества, но при этом образуются в огромном количестве токсичные, канцерогенные и дурнопахнущие вещества (диоксины, метилмеркаптаны (ММ), диметилдисульфиды (ДМДС), диметилсульфиды (ДМС), сероводород и др.), представляющие большую опасность для окружающей среды и человека. В России производится примерно 200 тыс. т целлюлозы в год, а суммарное количество образующихся сернистых соединений на 1 т целлюлозы достигает 5 кг и зависит от уровня сульфидности варочного раствора. При изменении сульфидности варочного щелока в диапазоне от 20 до 40% выход ММ растет в 1,2–1,5 раза с увеличением сульфидности на каждые 20%. Проблемы утилизации серосодержащих выбросов до настоящего времени не имеют исчерпывающего решения. Применение нового катализатора позволит получать целлюлозу по качеству соответствующую современным требованиям, а также снизить сульфидность варочного раствора, что приведет к снижению: в газовых выбросах ММ на 47%; сероводорода — на 75%; ДМС — на 9,6%; ДМДС — на 69%.

Проведены сравнительные процессы варки хвойной и лиственной древесины различных пород (табл. 32).

Таблица 32

Сравнение сульфатного процесса по выходу целлюлозы

Продукт	Сульфатный процесс	
	Хвойная целлюлоза	Лиственная целлюлоза
Общий выход продукта, в том числе:	47%	53%
Целлюлоза	35%	34%
Лигнин	3%	2%
Глюкоманнан	4%	1%
Ксилан	5%	16%
Экстрактивные вещества	0,5%	0,5%

На рис. 49 приведена схема введения катализатора в варочную систему.

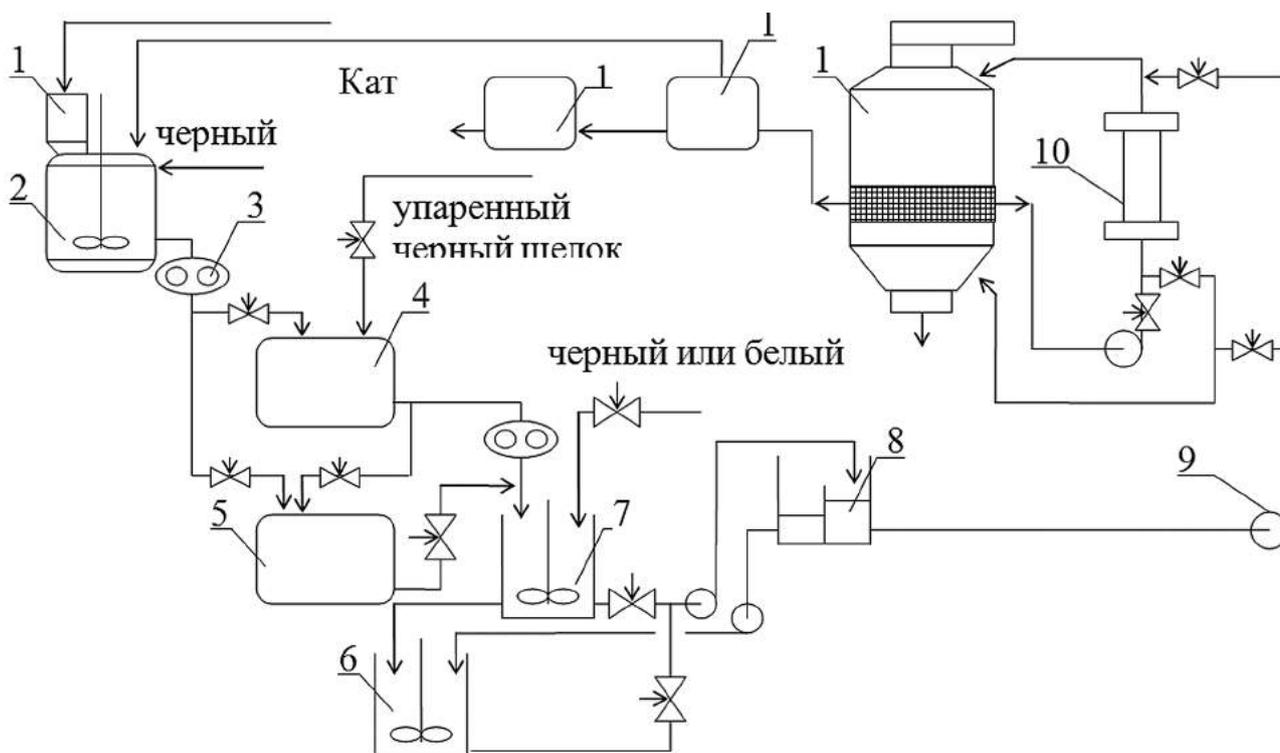


Рис. 49. Схема введения катализатора в промышленную схему:
 1 — дозатор; 2 — мешалки; 3 — насосы шестеренчатые; 4 — мельница центробежная; 5 — установка ультразвукового размола; 6 — буферная мешалка; 7 — разбавительная мешалка; 8 — бак постоянного уровня; 9 — насосы центробежные; 10 — теплообменник; 11 — варочный котел; 12 — вакуум-выпарная установка; 13 — сордерегенерационная установка

На рис. 50–51 показана зависимость выхода целлюлозы и остаточного лигнина от количества катализатора при различных его расходах.

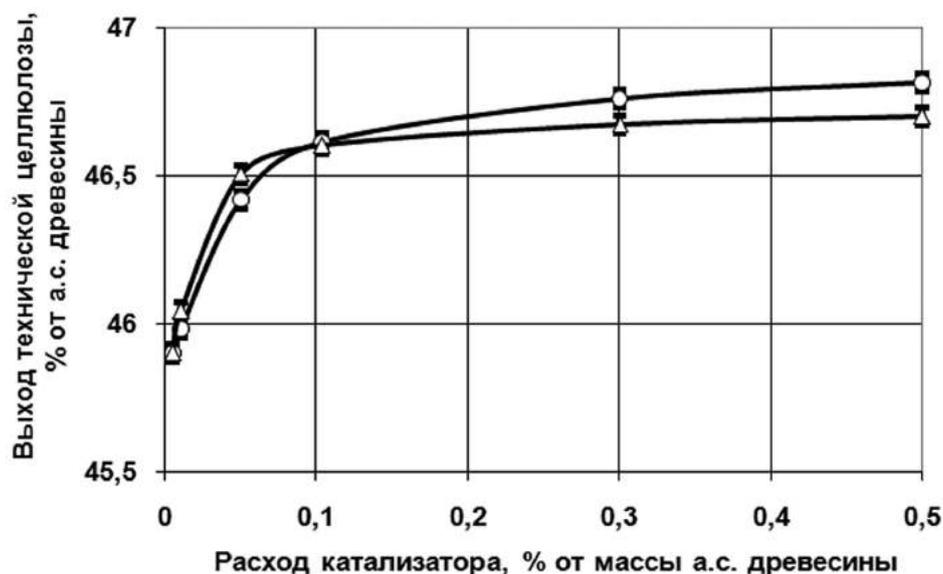


Рис. 50. Влияние расхода катализатора на выход технической целлюлозы [92]:

—○— ДДА; —△— Кат

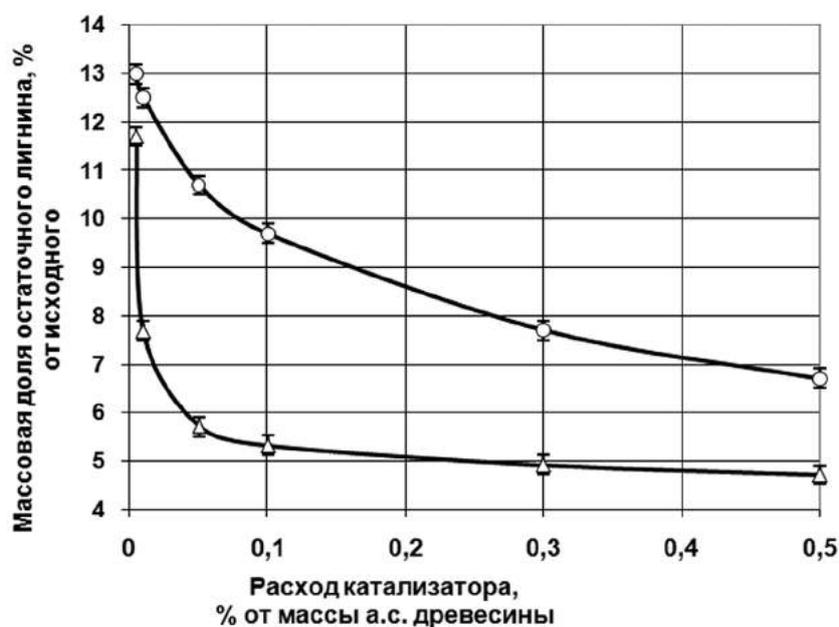


Рис. 51. Влияние расхода катализатора на массовую долю остаточного лигнина: —○— ДДА; —△— Кат

Таким образом, в результате проведенной экспериментальной оценки эффективности действия нового катализатора установлено, что каталитическая система эффективно ускоряет процесс делигнификации при различных способах щелочного гидролиза. По эффективности каталитического действия новый катализатор превосходит известный зарубежный аналог ДДА; при этом простота (используются широко известные и дешевые реагенты для синтеза) и экологическая чистота процесса получения самого катализатора (так как отсутствуют вредные стоки и газовые выбросы в атмосферу) делают его более привлекательным для промышленного использования. Предлагаемый процесс варки целлюлозы, основанный на применении новой суперактивной каталитической системы делигнификации древесного сырья может стать альтернативой существующим сульфатным процессам получения целлюлозы.

Качественные показатели представлены в табл. 33–34. Анализ результатов показывает, что целлюлоза, полученная каталитическим методом с новым катализатором, превосходит по всем параметрам целлюлозу с зарубежным аналогом ДДА.

Качественные характеристики целлюлозы

Способ получения	Лигнин, ед. Каппа	Разрывная длина, м	Сопротивление		
			продавливаю, кПа	излому, ч. дв. пер.	раздираю, мН
Натронный	70,0	8400	432	1300	1120
Сульфатный	38,0	11700	640	1600	1100
Новый катализатор 0,5%	29,0	11500	598	1700	1300
Новый катализатор 1,0%	18,0	11400	570	1700	1200
<i>ДДА</i>	33,0	11300	609	1500	1055

Таблица 34

Степень полимеризации целлюлозы

№ п.п.	Время варки, мин	Жесткость, ед. Каппа			Степень полимеризации		
		Без катализатора	Новый катализатор	<i>ДДА</i>	Без катализатора	Новый катализатор	<i>ДДА</i>
1	90	91,6	68,2	44,6	-	1729	1542
2	150	69,8	33,0	31,5	980	1585	1320
3	210	48,8	24,0	28,6	-	1513	1289

Целлюлоза, получаемая промышленным методом с новым катализатором по своим качественным и количественным характеристикам соответствует мировым стандартам и может быть использована для дальнейшей переработки не только в бумажные изделия, но и в ценные продукты двойного назначения.

6.4. Способ получения нитратов целлюлозы и порохов

Одна из приоритетных задач отечественной оборонной промышленности — развитие артиллерийского вооружения. Эффективность боевого применения артиллерии зависит от эффективности действия артиллерийских выстрелов, составной частью которых являются металлические заряды, изготавливаемые из нитроцеллюлозных порохов. Для

производства нитратов целлюлозы (НЦ), являющихся полимерной основой пироксилиновых и баллиститных порохов для артиллерийских, танковых, морских, авиационных систем и систем ближнего боя, в качестве сырья обычно используются хлопковая и древесная (рулонная бумага) целлюлоза. Качество целлюлозного сырья во многом определяет технологические, физико-механические и химические свойства изготавливаемых порохов.

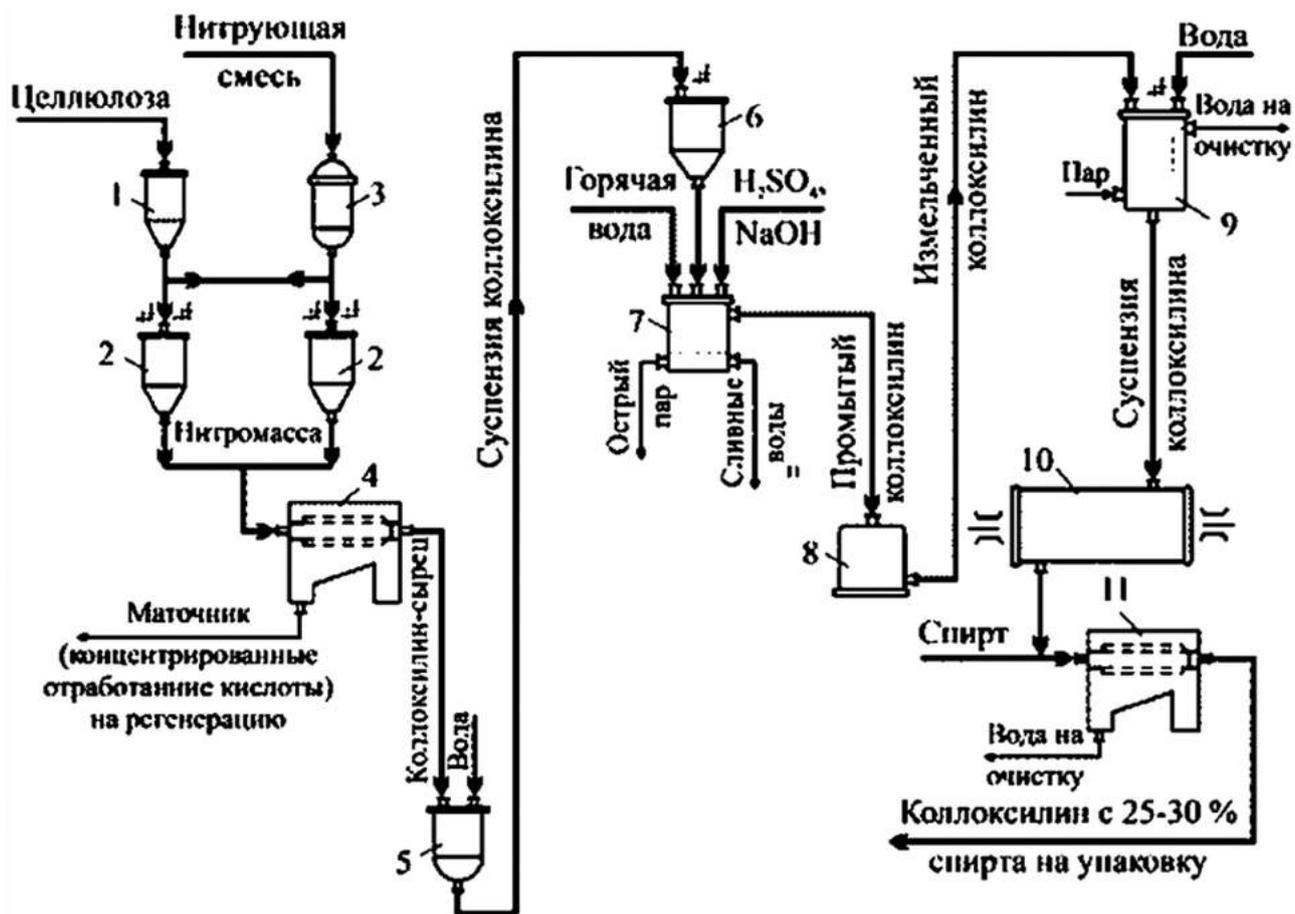


Рис. 52. Схема получения нитроцеллюлозы

[Закощиков А. П. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950. 370 с.]

Наиболее высококачественные НЦ для нужд оборонной промышленности изготавливали из ХЦ. Однако отечественная ХЦ из-за отсутствия сырья — линта — в настоящее время не производится, так как до недавнего времени хлопковый линт поставляло более 100 хлопковых заводов Узбекистана и Таджикистана. Российская Федерация собственных источников хлопкового сырья, за исключением небольшого количества линта, получаемого в южных районах Астраханской обл., не имеет и в связи

с этим в последние десятилетия имеет место зависимость России от поставок этого важного стратегического сырья из стран ближнего зарубежья. Поэтому перед отечественными учеными стоит стратегическая задача — ликвидация зависимости Российской Федерации от поставок импортного хлопкового сырья для производства порохов. Для сырьевого обеспечения пороховых производств необходимо разрабатывать наукоемкие технологии, которые в качестве источника целлюлозы в первую очередь рассматривают отечественное традиционное сырье — хвойную, лиственную древесину и однолетние растения (лубяные культуры). Именно комплексное использование всех видов отечественного возобновляемого сырья позволит оборонной промышленности выпускать всю номенклатуру продукции специального назначения и существенно снизить ее себестоимость.

Для сырьевого обеспечения пороховых производств необходимы развитие промышленной базы на основе отечественных источников сырья и освоение целлюлозы новых видов, пригодных для производства различных продуктов, в том числе двойного назначения.

Итак, на современном этапе наиболее рациональным является использование в качестве сырьевого ресурса древесной целлюлозы.

Физико-химические и энергетические характеристики нитратов целлюлозы на основе различных видов сырья.

Нитроцеллюлоза — сокращенный технический термин, характеризующий сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты. НЦ образуется при обработке целлюлозных материалов смесью азотной и серной кислот. В общем виде реакция образования НЦ представлена уравнением:



Для получения стойкого и качественного продукта производится очистка НЦ от кислот и других примесей путем стабилизации ее в кислой, щелочной и нейтральной средах. НЦ является высокомолекулярным взрывчатым веществом с линейной структурой макромолекул. Длина макромолекулы зависит от степени полимеризации элементарного звена и составляет $5 \times 10 \dots 5 \times 10^4$ А. Молекулярная масса НЦ составляет $250000 \dots 500000$. Макромолекулярное состояние НЦ наблюдается в разбавленных растворах, в твердом же состоянии макромолекулы НЦ объединяются в ассоциаты, фибриллы и волокна.

Классификация нитроцеллюлоз

1. *Колоксилин*. Содержание азота: 11,5–12,0% (178–191,5 мл NO на 1 г). Полностью растворяется в смесях спирта и эфира, в ацетоне. Применяется для приготовления лаков, целлюлоида, пленок, нитроглицериновых порохов и т. д.

2. *Пироксилин № 2*. Содержание азота: 12,05–12,4% (192–199 мл NO на 1 г). Растворяется в смеси спирта и эфира не менее 90%, полностью растворяется в ацетоне. Применяется в смеси с пироксилином № 1 для приготовления пироксилиновых порохов.

3. *Пироколлодий*. Открыт Д. И. Менделеевым. Содержание азота $12,6 \div 0,1\%$ (200–203 мл NO на 1 г). Растворяется в смеси спирта и эфира не менее 95%. Полностью растворяется в ацетоне. В Америке широко применяется взамен смесевой нитроцеллюлозы (т.е. смеси пироксилина № 1 и пироксилина № 2) для приготовления пироксилиновых порохов.

4. *Пироксилин № 1*. Содержание азота: 13,0–13,5% (207,5–215 мл NO на 1 г). Растворяется в смеси спирта и эфира на 5–10%. Полностью растворяется в ацетоне. Применяется в смеси с пироксилином № 2 для приготовления пироксилиновых порохов.

По агрегатному состоянию НЦ является твердым веществом и не может быть жидким или газообразным ввиду того, что ее возможная температура плавления выше температуры разложения.

По фазовому состоянию НЦ относится к аморфным веществам, так как ее макромолекулы расположены преимущественно хаотично и лишь часть из них находится в ориентированном состоянии.

По физическому состоянию НЦ относится к стеклообразным системам с очень слабыми упруго-эластическими свойствами. При комнатной температуре в НЦ не происходит движения макромолекул и имеет место лишь ограниченное движение звеньев цепи. Это объясняется сильным взаимодействием макромолекул между собой и наличием между ними прочных связей. Вследствие этого НЦ во всем интервале температур, вплоть до своего разложения, не обладает пластичностью и не может перерабатываться в порох без применения растворителей.

Растворы НЦ по агрегатному состоянию могут быть твердыми и жидкими в зависимости от их состава и начальной температуры, а по фазовому состоянию они являются аморфно-кристаллическими.

По физическому состоянию растворы НЦ могут быть стеклообразными, высокоэластическими и вязкотекучими системами в зависимости

от их состава, температуры и давления. НЦ является неоднородным веществом и характеризуется физической и химической полидисперсностью.

В промышленности получают технические виды НЦ, которые различаются между собой по содержанию азота, растворимости и вязкости.

Содержание азота в НЦ выражается либо в процентах, либо в количестве окиси азота на 1 г (NO (мл)/г):

$$X = 14 \cdot n \cdot 100/M = |14 \cdot n \cdot 100/(162 + 45 n),$$

где:

X — содержание азота N , %;

n — степень нитрации (количество нитратных групп в одном звене);

M — молекулярная масса элементарного звена НЦ;

14 — атомная масса азота;

162 — молекулярная масса элементарного звена НЦ;

45 — коэффициент увеличения молекулярной массы элементарного звена целлюлозы за счет замены одной гидроксильной группы на нитратную.

Для экспериментального определения содержания азота в НЦ используется достаточно точный газообъемный метод, который основан на переводе азота из НЦ в окись азота и определении объема выделившихся газов NO на пятиколонном нитрометре [2, 31].

Для определения содержания азота используются формулы:

$$V = 15,95 \cdot X \text{ (NO мл/г)} \text{ или } X = 0,0006256 \cdot 100 \cdot V,$$

где:

X — содержание азота, %;

0,0006256 — масса азота (в граммах), содержащаяся в 1 мл NO при 760 мм рт. ст. и $T = 0$ °С;

V — содержание азота, NO мл/г.

Применяют также метод определения содержания азота по теплоте взрывчатого превращения (калорийности) с последующим расчетом

содержания азота (в процентах или мл/г). Калорийность $Q_{p(ж)}$ — количество тепла, ккал/кг (кДж/кг), выделяющегося при сгорании 1 кг НЦ в вакууме при отсутствии кислорода, или в среде инертного газа при постоянном объеме и охлаждении продуктов сгорания до 18...40 °С в жидком состоянии. Калорийность $Q_{p(ж)}$ НЦ достаточно точно увязывается с содержанием азота с помощью следующих аналитических уравнений:

$$N = 0,0077 Q_{p(ж)} + 5,15\%, \quad N = 0,123 Q_{p(ж)} + 82,3 \text{ NO мл/г.}$$

Если известно содержание окиси азота, можно определить теплоту взрывчатого превращения НЦ (ккал/кг):

$$Q_{p(ж)} = \frac{NO(\text{мл}) - 82,3}{0,123}.$$

Рядом авторов для определения теплоты взрывчатого разложения предложена следующая формула:

$$Q_{p(ж)} = 100 \beta = 100 (1,3 N(\%) - 6,7).$$

Для изготовления порохов и топлив баллиститного типа используется НЦ с содержанием азота 11,8...12,1%. Это есть по существу коллоксилин. До настоящего времени при изготовлении коллоксилина для баллиститных составов использовалась хлопковая целлюлоза, а основные технические требования, предъявляемые к коллоксилину, изложены в отраслевом стандарте ОСТ 84-2440-90 «Коллоксилин марки «Н».

В условиях отсутствия в Российской Федерации хлопка возникла задача — исследовать коллоксилин, полученный на основе древесного сырья, и оценить основные его свойства в соответствии с требованиями отраслевого стандарта.

Проведенные экспериментальные работы и анализ физико-химических и механических показателей позволяют предполагать, что получаемая целлюлоза обеспечит возможность получения нитратов целлюлозы, не уступающих по качеству эталонным и соответствующих техническим условиям (табл. 35–36).

Таблица 35

Характеристики древесной Ц по ТУ и инновационному методу

Порода древесины	Содержание компонентов в целлюлозе, %				
	α -целлюлоза	Лигнин	Смолы	Зола	Пентозаны
Хвойная (ТУ)	98	следы	0,2	0,3	1,5
Хвойная (сульфатная с катализатором)	96–98	следы	0,2	0,1–0,3	1,5

Таблица 36

Физико-химические характеристики различных типов целлюлозосодержащего сырья

Наименование показателей	Хлопковая целлюлоза		Древесная целлюлоза в виде «папки»
	ХЦ-25 ГОСТ 595	ХЦ-8	
Массовая доля α -целлюлозы, %	96...99,9	89...92	–
Массовая доля растворимых веществ в щелочи, %	–	–	–
Динамическая вязкость, мПа•с	25	8,3	13..26
Засоренность, %	–	–	6...10
Массовая доля золы, %	0,1...0,3	0,15	0,1...0,3
Зрелость, %	–	–	–
Массовая доля пыли, %	2,0	–	–
Массовая доля лигнина, %	–	–	0,3...0,4
Смачиваемость, г	145	147,3	–

Таблица 37

Сравнительные характеристики целлюлоз, полученных из различного сырья

Характеристика	Марки целлюлоз		
	Хлопковая целлюлоза	Рулонная бумага	Льняная целлюлоза
Массовая доля α -целлюлозы, %	97,5...98,5	92...94	88...95
Смачиваемость, г	140...150	–	100...140
Впитываемость, мм	–	50...70	–

Массовая доля, %:			
зола	0,1...0,2	0,2...0,3	0,1...0,2
жировых и вискозообразующих веществ	–	0,2...0,3	0,1...0,2
лигнина	–	–	0,1
Динамическая вязкость, Мпа	15...70	30...70	15...25
Молекулярная масса	400...500	150...220	500...700
Степень полимеризации	2500...3500	1000...1400	3300...4300

Таблица 38

Результаты входного контроля опытных образцов древесного коллоксилина на соответствие ОСТ В 84-2440-90

Характеристики	Результаты анализа	Требования ОСТ В 84-2440-90
Объемная концентрация окиси азота, мл/г	187	189,0 ... 194,5
Вязкость условная, оЭ	2,6	1,9 ... 3,0
Растворимость в этаноле, %	8,0	не более 10
Химическая стойкость, мл/г	2,3	не более 2,5
Щелочность, %	0,19	не более 0,2
Массовая доля зола, %	0,46	не более 0,5
Степень измельчения по методу просеивания (остаток на сите), %		-
063	соответствует	не более 0,2
016	соответствует	2 ... 7
Массовая доля влаги, %	38,4	не менее 25
Засорение посторонними примесями	соответствует	не допускается

Выводы по разделу

В последние годы в качестве сырьевых источников для производства целлюлозы вполне обоснованно рассматриваются отечественные ресурсы возобновляемого растительного сырья. Появляется возможность, с учетом полученных новых сведений об особенностях анатомического строения, химического состава и физико-химических свойств целлюлозы и ее спутников, создания новых технологий получения целлюлозы. Проведенные комплексные исследования показали практическую возможность использования НЦ на основе отечественного сырья в качестве основного компонента порохов. Новые отечественные технологии получения целлюлозы

позволят в кратчайшие сроки уменьшить зависимость России от импортных поставок и в конечном счете повысить обороноспособность страны.

6.5. Способ утилизации отходов нитроцеллюлозного производства

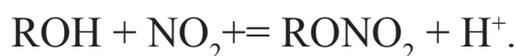
В настоящее время существует проблема утилизации отходов нитроцеллюлозы.

В России в технологических водоемах аккумулированы сотни тысяч тонн нитроцеллюлозы (НЦ).

Нитраты целлюлозы находят широкое применение: в производстве порохов, фильтрующих материалов, лаков, красок, искусственных кож, целлулоида; в фармацевтике. Объем производства НЦ в гражданских отраслях достигает 70000 тонн в год. Нитраты целлюлозы получают обработкой целлюлозы серно-азотной кислотной смесью. В общем виде схему реакции можно представить следующим образом:



Реакция протекает по уравнению:

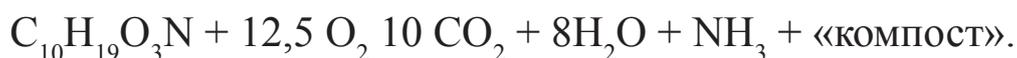


Образование катиона нитрония описывается уравнением:



Максимальное содержание азота НЦ 14,1% масс. Ди- и тринитраты целлюлозы с содержанием азота свыше 10% являются взрывоопасными. На практике применяется нитроцеллюлоза с массовым содержанием азота 13,0–13,5%. При производстве нитроцеллюлозы образуется большое количество сточных вод, содержащих НЦ, которые накапливаются в прудах-отстойниках (прудах) в виде донных отложений. НЦ, попадая в водоемы в условиях средней климатической полосы России; в естественных условиях микроорганизмами и грибами разлагается крайне медленно. В больших объемах отходы НЦ приравняются к веществам с выраженным мутагенным действием.

Разработан эффективный биологический метод обезвреживания застарелых осадков (шламов) нейтрализованных сточных вод производства НЦ — полевое компостирование, в котором органический субстрат подвергается анаэробной биодegradации в условиях повышенной температуры и влажности. Конечный продукт — ценное органическое удобрение — компост. «Компост» используется для внутренних нужд предприятия (рекультивация земель) и не поступает на рынок для свободной продажи. Проведение процесса предусматривается мобильными и передвижными установками.



Технология не требует затрат на капитальное строительство и закупку сложного технологического оборудования. Технология основана на передовых разработках (содержит «ноу-хау»).

Основные технологические стадии:

оптимизация значения рН и влажности НЦ: интенсивное перемешивание массы НЦ проводится в объеме пруда-отстойника с целью его гомогенизации, равномерного распределения концентрации НЦ по всему водоему и выводу из анаэробного режима придонных отложений. Перемешивание проводится специализированным оборудованием. Регулярно проводится измерение рН среды и принимается решение о целесообразности внесения извести. Технологическая операция повторяется многократно до момента достижения уровня рН 7–8;

приготовление компоста: соотношение НЦ, наполнителя и вспомогательного материала: 1:0,5:05. В качестве вспомогательного материала используются: бытовой мусор, опилки, отходы растениеводства, нечистоты и т. п.;

наполнитель: навоз, влажный торф. За счет внесения вспомогательного материала происходит «разбавление» концентраций тяжелых металлов, веществ, регламентированных санитарно-эпидемиологическим инструкциями в случае их высокого содержания в исходном органическом сырье, что расширяет возможности использования готовых компостов;

внесение специализированных энзимных препаратов «ноу-хау» с дальнейшим проведением компостирования в вегетационный период: с апреля по ноябрь.

Длительность процесса составляет от двух недель до 8–9 месяцев.

Цель переработки — быстрое разложение остаточного количества нитроцеллюлозы до безопасных следовых концентраций на уровне не более 5% по сухому веществу и доведение влажности продукта до значений, не превышающих 50%. Контроль готовой партии «компоста» осуществляется по группе показателей: кислотность pH; массовая доля общего азота ($\text{NO}_3 + \text{NH}_4$); массовая доля фосфора (P_2O_5); массовая доля калия (K_2O); валовое содержание тяжелых металлов (свинец, ртуть, кадмий, медь, цинк, никель, мышьяк); микробиологические и паразитологические показатели (бактерии группы кишечной палочки, энтерококки, патогенные микроорганизмы); влажность; содержание органических веществ; остаточное содержание нитроцеллюлозы.

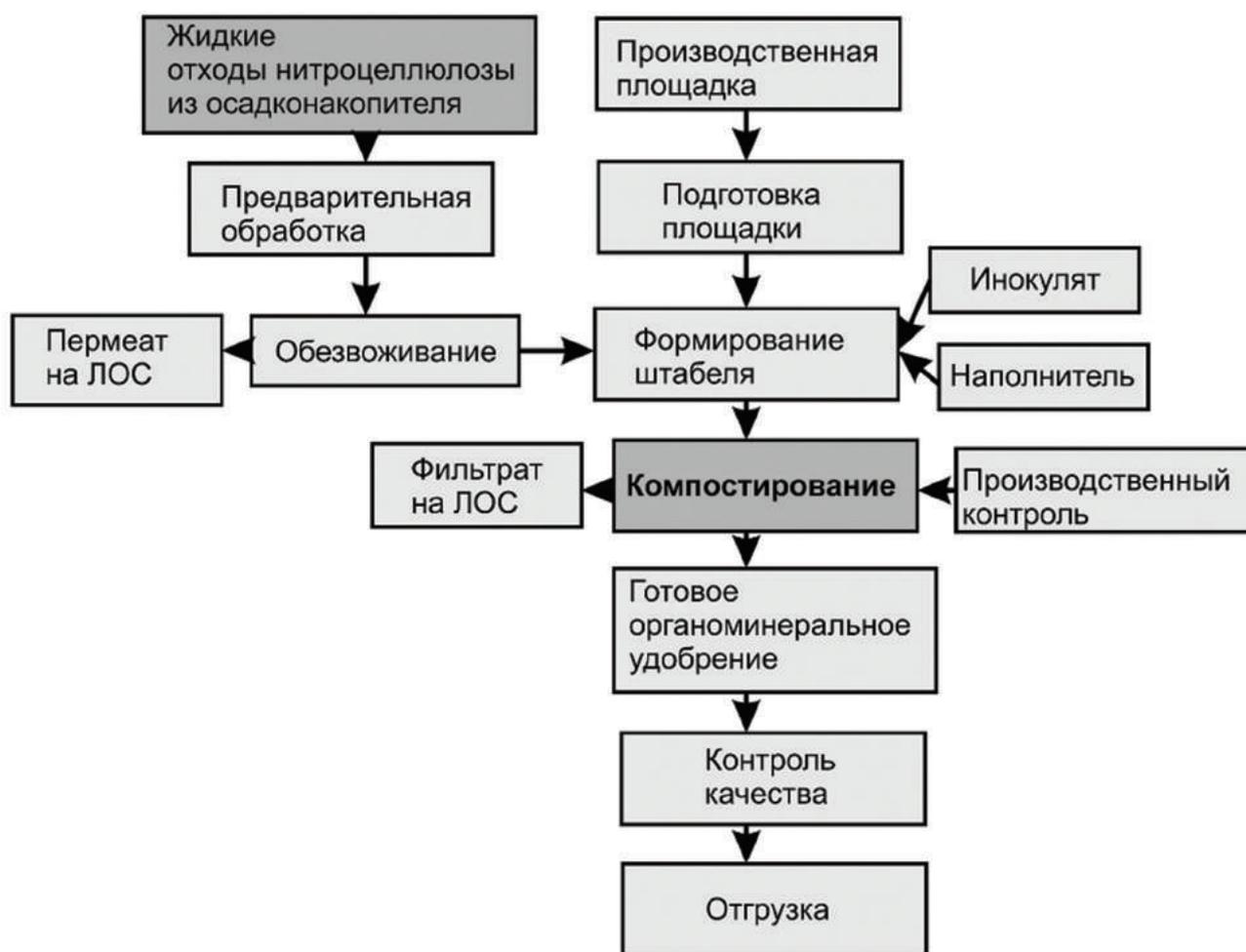


Рис. 53. Компостирование отходов нитроцеллюлозного производства

Альтернативой захоронению отходов на специализированных площадках (шламонакопителях) является применение физико-химической и/или биологической утилизации отходов.

Технология утилизации проста и не требует значительных затрат, протекает в две элементарные стадии:

оптимизация значения рН и температуры производственных стоков, содержащих нитроцеллюлозу (НЦ);

трансформация НЦ в различных модельных анаэробных системах, денитрификация НЦ и «запуск» процесса вовлечения труднодоступных углерода и азота в круговорот веществ «ноу-хау».

Принципиальная технологическая схема компостирования (варианты) приведена на рис. 54.

Биореакторы с суспензионной биомассой обеспечивают глубокую очистку сточных вод с удалением растворенных и коллоидных органических веществ, а так же таких солей, как: сульфаты, нитраты, нитриты, концентрации которых регламентируются технологическим регламентом процесса очистки сточных вод химических производств. Твердый остаток направляется на компостирование или подвергается глубокому гидролизу; сточная вода поступает в установки обеззараживания и сбрасывается в водный объект или используется повторно в производстве.

Сточная вода поступает в емкость, в которой производится корректировка рН с использованием раствора извести. Затем сточная вода направляется в барабанный смеситель, в который подается раствор флокулянта, и вертикальный отстойник. После вертикального отстойника сточная вода поступает в установки, обеззараживается и сбрасывается в водный объект или используется повторно в производстве.

Продукты утилизации: чистая вода, жидкие минеральные удобрения или твердые органические удобрения (исходя из утвержденной технологической схемы).

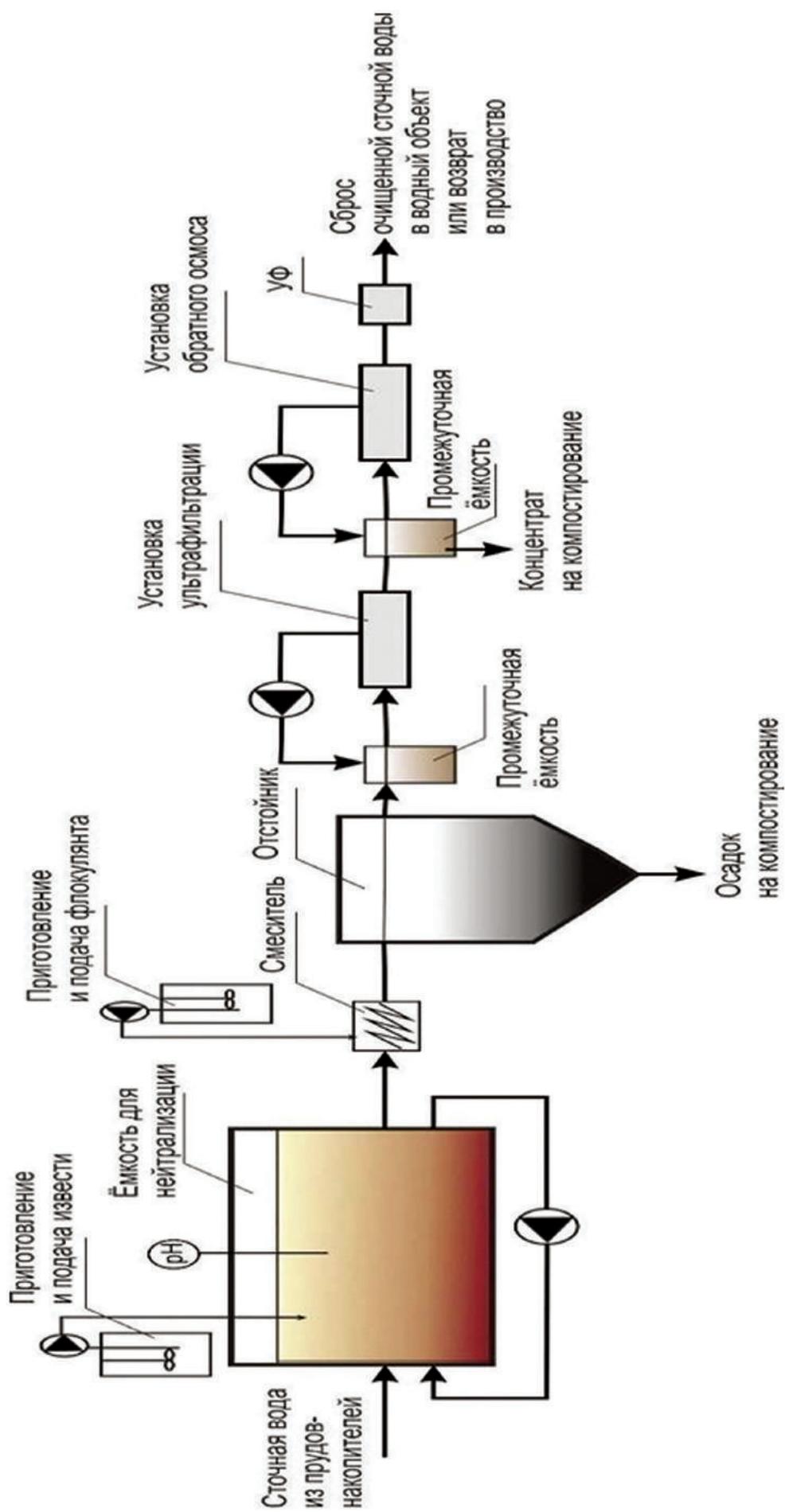


Рис. 54. Принципиальная технологическая схема очистки производственных сточных вод (один из возможных вариантов), замкнутый цикл

6.6. Способ утилизации полифенолов и получения нитролигнинов

Химическая переработка растительной биомассы сопровождается появлением большого количества отходов, одним из основных компонентов которых является природный полифенол. Лигносодержащие отходы на предприятиях химико-лесного комплекса не находят рационального применения и утилизируются либо путем сжигания, либо вывозятся в отвалы. Однако лигнин целесообразно рассматривать в качестве сырья для получения ценных химических продуктов, синтез которых из нефти достаточно сложен. К таким продуктам относятся ароматические оксиальдегиды — ванилин и сиреневый альдегид. Получение ароматических оксиальдегидов — один из немногих примеров рационального природопользования [Патенты Российской Федерации на изобретение: №№ 2165920, 2158192, 2164511, 2175314, 2179968].

Сущность изобретения:

Способ получения ароматических альдегидов путем щелочного нитробензольного окисления лигнина лиственных пород древесины при повышенных температуре и давлении, отличающийся тем, что процесс окисления осуществляют в присутствии органической добавки — виолуровой кислоты, в количестве 0,5–5,0% к массе абсолютно сухой древесины.

Технический результат изобретения:

Навеску опилок осины, 5 г абсолютно сухой древесины (а. с. д.), содержащую 1,04 г лигнина, помещают в стальной автоклав, заливают 37,5 мл 2 н. раствора NaOH и 2,5 г нитробензола. Автоклав герметично закрывают и помещают в баню, нагретую до 1702 °С, выдерживают автоклав при постоянном перемешивании в течение 180 мин. Затем автоклав охлаждают и охлажденную реакционную массу фильтруют от остатков древесины и продуктов частичного восстановления нитробензола — азобензолов, выделяющихся в виде красно-оранжевых кристаллов при охлаждении, и щелочной фильтрат экстрагируют органическим растворителем. После этого щелочной водный раствор подкисляют до pH 1–2 и снова экстрагируют. Экстракт сушат, концентрируют и анализируют на содержание альдегидов известным методом (чаще — методом газожидкостной хроматографии). Анализ ГЖХ показал выход сиреневого альдегида — 31,0%, ванилина — 9,0% (в сумме 40,0%). Для создания

экологически сбалансированной технологии комплексной переработки растительных полимеров в целлюлозу и химические продукты целесообразно осуществить интеграцию процессов каталитической делигнификации с малой сульфидностью варочного раствора и селективного окисления лигнинной составляющей биомассы в ароматические альдегиды.

В настоящее время доля лиственной древесины, перерабатываемой в ЦБП России, составляет около 9,0 млн м³. Она перерабатывается преимущественно щелочным сульфатным способом в целлюлозу для производства бумаги и химической переработки. Высокие объемы производства (примерно 250 тыс. т целлюлозы в год) позволяют рассматривать черные сульфатные щелока как масштабный сырьевой источник получения ароматических альдегидов (общий ресурс может составить 1400 т альдегидов в год).

В настоящее время доминирующее развитие получили способы окисления лигнина кислородом воздуха, как наиболее экологически безопасные в сравнении с процессом щелочного окисления лигнина нитробензолом. Последний процесс так и не нашел своего промышленного воплощения именно из-за токсичности окислителя — нитробензола. Нитробензол является самым селективным окислителем лигнина и потому дает максимально возможный выход ароматических альдегидов. Кислород в отношении лигнина является менее селективным окислителем. Замена нитробензола на кислород приводит к резкому (в 2–3 раза) снижению выхода альдегидов при окислении лигнина. Поэтому применение кислорода как окислителя обязательно сопряжено с использованием катализаторов.

Наибольшую эффективность в процессах окисления лигнина до альдегидов показали медь и ее соли. Но при использовании солей меди в рекомендуемых концентрациях возникают проблемы с ее регенерацией. Высокий выход ароматических альдегидов достигается окислением лигнинов молекулярным кислородом в присутствии активаторов окисления. В качестве активаторов использовали нитро- и нитрозопроизводные лигнина в комплексе с катализаторами делигнификации.

Наибольшее развитие в направлении повышения выхода альдегидов при окислении лигнина кислородом имеет применение катализаторов. Наиболее известны и перспективны среди гомогенных катализаторов АХ, о-фенантролин. Предложен новый метод окисления лигнина кислородом воздуха в присутствии активаторов окисления нового синтезированного катализатора. Экспериментально показано, что предлагаемый вариант

позволяет сочетать экологическую чистоту процесса окисления, присущую окислению кислородом, и высокий выход альдегидов, присущий способу щелочной деструкции лигнинов нитробензолом.

Исследования синтезированных препаратов модифицированных лигнинов методом спектроскопии в УФ- и видимой области спектра показали, что полученные производные лигнинов обладают способностью к таутомерным превращениям и в щелочной среде азотсодержащие фрагменты потенциальных окислителей выступают в хиноидной форме. По аналогии с более широкоизвестными азопроизводными лигнина нитрозолигнин обладает самым коротковолновым максимумом поглощения в щелочной среде — при 430 нм, нитролигнин — при 440 нм, а азолигнин — при 490–500 нм; хотя в кислой среде все три производных имеют максимум поглощения в области 360–370 нм.

Таблица 39

Выход продукта по технологической схеме (рис. 54)
(СА-сиреневый альдегид, В-ванилин)

Катализатор	Скорость потока жидкой фазы, л/ч	Выход альдегидов			
		% от массы лигнина		г/л раствора	
		СА	В	СА	В
Стружка нерж. сталь	1,6±0,30	11,4±0,3	3,0±0,3	3,0±0,3	0,5±0,04
Гидроксид меди	1,42±0,15	9,4±0,3	3,7±0,3	1,89±0,07	0,74±0,03
Медная стружка	1,40±0,20	26,4±4,5	9,0±0,9	5,29±0,87	1,80±0,38

Дальнейший прогресс в целенаправленной переработке лигнина видится во все большем применении катализаторов и поиску окислительных систем, проявляющих синергетический характер. Явление синергизма в теории катализа объясняется тем, что компоненты системы, проявляющие синергизм, действуют по разным механизмам, т.е. действие одного компонента не перекрывается действием другого.

В табл. 40 сопоставлены данные по выходу ароматических альдегидов в различных процессах окисления лигнинов. Доказано, что добавление активирующей добавки в технологический процесс увеличивает выход целевого продукта (ванилина и сиреневого альдегида) и позволяет заменить высокотоксичный нитробензол экологически чистой добавкой, что

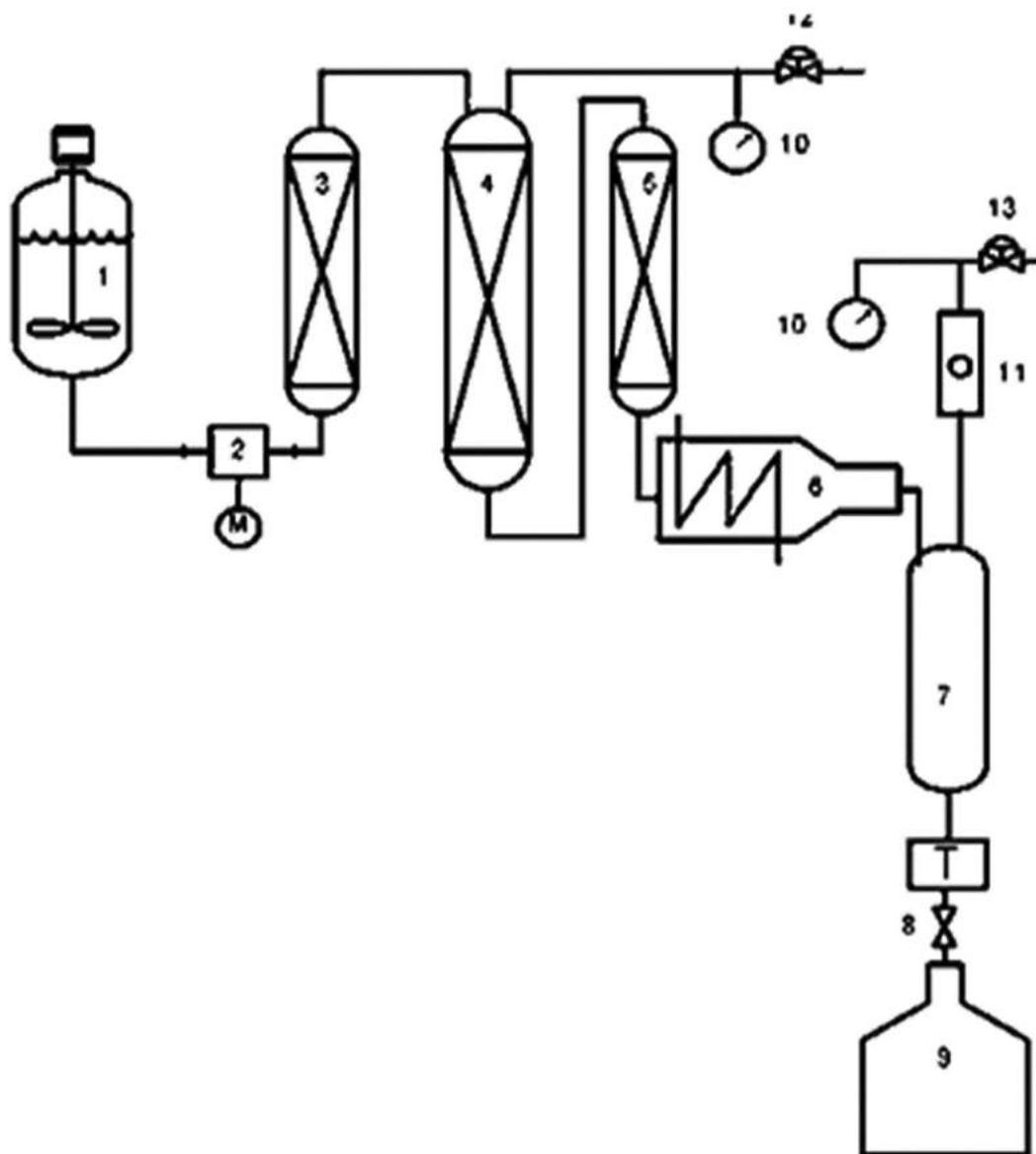


Рис. 55. Схема проточной установки для окисления древесины и лигносульфонатов древесины: 1 — емкость для реакционной смеси; 2 — плужерный насос; 3 — подогреватель жидкой фазы; 4, 5 — реактор; 6 — холодильник; 7 — сепаратор; 8 — магнитный клапан сброса; 9 — сборник реакционной массы; 10 — манометр; 11 — ротаметр; 12 — вентиль подачи окислителя (кислород или воздух) в установку; 13 — вентиль, регулирующий поток газа из установки

значительно снижает экологическую нагрузку на окружающую среду в районах промышленного производства.

Таким образом, экспериментально доказано, что совместное применение в качестве окислителя азотсодержащего производного лигнина и катализатора окисления лигнина (комбинированное окисление) приводит к повышению селективности процесса, и выход АА, в частности — ванилина, возрастает до 15%. Подтверждено, что различные химические

добавки, проявляющие свойства катализаторов делигнификации, обнаруживают свою каталитическую активность и в процессах селективного окислительного расщепления лигнинов до ароматических альдегидов.

Ряд известных катализаторов окисления лигнина может быть дополнен новым отечественным катализатором. Каталитический эффект в реакции окисления объясняется присутствием в катализаторе стабильного полисульфида. Кроме того, лигнинсодержащие отходы можно нитровать для получения нитролигнинов — компонентов буровых растворов, моторных топлив.

Таблица 40

Выход ароматических альдегидов

Сырье древесное	Окислительная система	Выход АА, %
Лигносulfонаты	Нитробензол (НБ)	23,8
	НБ + 2% кат	27,0
	НБ + 3% кат	28,9
	НБ + 3,5% кат	29,2
Сульфатный лиственный лигнин	НБ	5,6
	НБ + 3% кат	7,8
Древесина сосны	НБ	19,7
	НБ + 3% кат	26,7
Древесина осины	НБ	41,6
	НБ + 3% кат	49,8
Древесина березы	НБ	51,0
	Нитролигнин из сульфатного лигнина + O ₂ (1,0 МПа)	25,1
	Нитролигнин из сульфатного лигнина + O ₂ (1,0 МПа) + кат	54,8
Лигносulfонаты	Азолигнин 3,0	18,7
	Азолигнин 1,0 + 0,5% кат	13,8
	Азолигнин 3,0 + 0,3% кат	20,4
	Азолигнин 3,0 + 0,5% кат	21,1
	Азолигнин 3,0 + 1,0% кат	21,9
	Азолигнин 3,0 + 2,5% кат	22,3
Древесина пихты	Азолигнин 3,0 + 0,5% кат	13,7
	Азолигнин 3,0 + 2,0% кат	15,9

6.7. Способ получения альтернативных топлив из возобновляемых источников сырья и энергии

Биотопливо (биогенное топливо) — жидкое, газообразное и твердое искусственное топливо, получаемое в результате переработки биомассы. Несомненно, что самым мощным источником углеродов являются целлюлозные материалы. Так, древесина содержит целлюлозу (полимер глюкозы), гемицеллюлозу (смешанные гексозы и пентозы) и ксилан (полимер ксилозы), которые в процессе конверсии превращаются в различные биотоплива.

В настоящее время около 90% первичной энергии производится из ископаемых источников энергии: на долю нефти приходится около 40% потребляемой энергии, угля — примерно 30%, природного газа — около 25%. Наиболее перспективными видами альтернативных топлив считаются топлива, вырабатываемые теми или иными процессами из возобновляемых источников сырья и энергии — биомассы. В процессе фотосинтеза ежегодно образуется 200 млрд т биомассы, а ежегодный прирост древесины составляет 12 млрд м³, что значительно превышает мировую добычу всех ископаемых органических топлив. Поглощая углекислоту (то есть парниковый газ — самый масштабный загрязнитель атмосферы), растения превращают ее в потенциально полезные продукты — в сырье для производства компонентов моторных топлив, полимеров, органических кислот и ряда других химикалий. Биомасса — в основе новой парадигмы органической химии и химмотологии. Департамент энергии США недавно определил 10 самых востребованных продуктов, которые промышленность будет производить из биомассы: этанол, углеводороды (компоненты моторных топлив), органические кислоты и ароматические оксиальдегиды. США ставит задачу к 2022 г. заменить половину дизельного топлива, производимого из нефти, на биодизель. Та страна, которая первая осуществит переход на альтернативные источники сырья и энергии, будет иметь решающие экономическое и военное преимущества.

На рис. 56 представлена одна из возможных схем переработки биомассы в топлива и другие ценные химические химикалии. В табл. 41 показаны возможные варианты замены ископаемых топлив из биомассы и, в частности — из углеводной ее части. В настоящее время более 20 стран производит жидкое биотопливо из различного растительного сырья.

Среди этих биотоплив наиболее целесообразными для РФ являются растительные масла, биоэтанол, биометанол. Только в США допустимым является содержание этанола 92,1% в смеси с водой и денатурирующими присадками. В других странах этанол для автотранспорта должен быть безводным, т.е абсолютным спиртом после ректификации водного раствора.

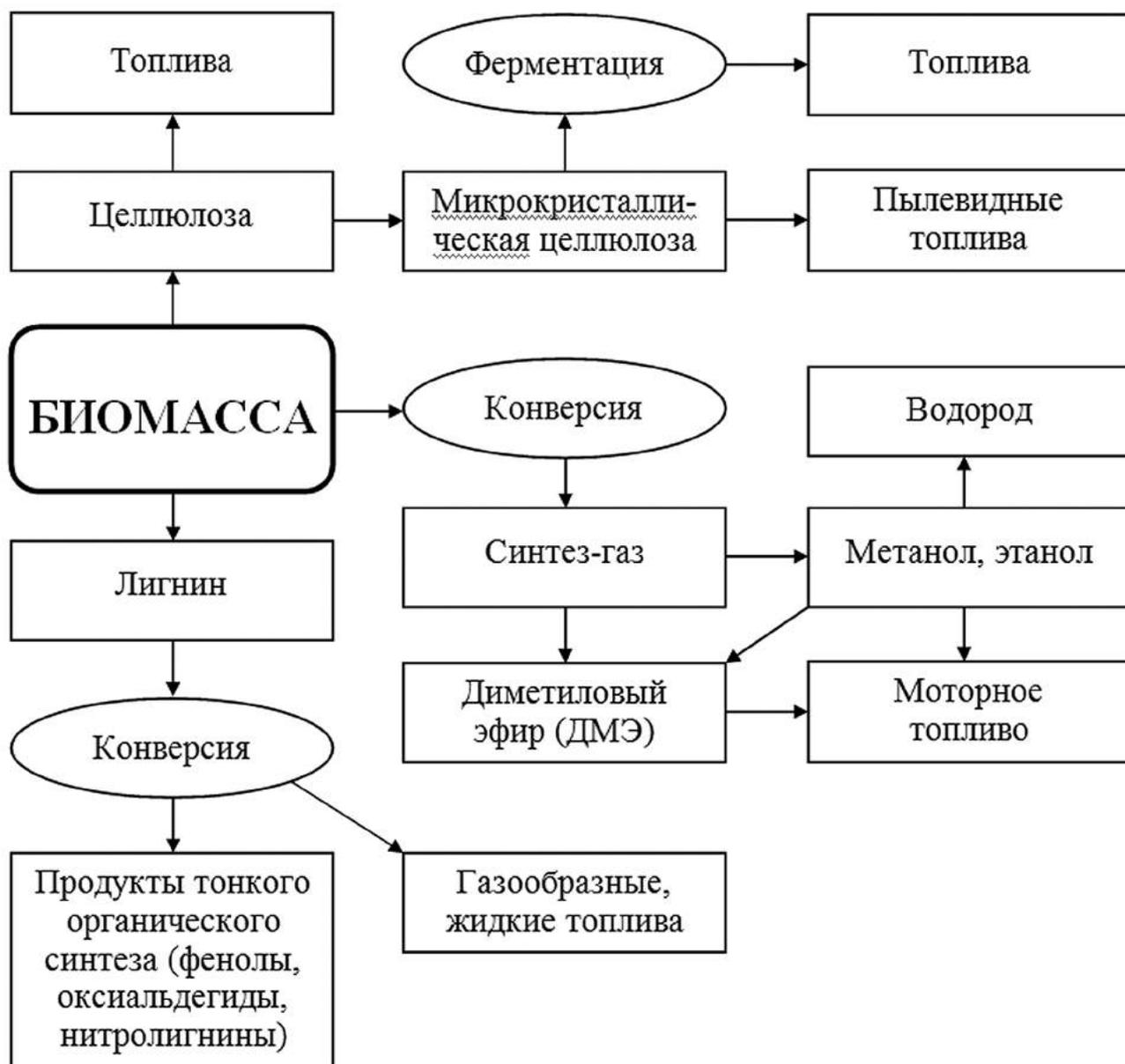


Рис. 56. Переработка растительной биомассы

Для Российской Федерации наиболее приемлемым способом, технологией получения биотоплива, по нашему мнению, является биохимический с получением спиртов. В качестве сырья в нашем случае выступает лигноцеллюлозное сырье.

Основные преимущества биохимического метода получения этанола из лигноцеллюлозного сырья:

технологичность процесса, т. е. техническая реализация данного процесса проста;

сырье — растительная биомасса (лигноцеллюлозное сырье, постоянно возобновляемое в природе).

Таблица 41

Возможная замена горючих ископаемых топливом из растительной биомассы

Общие процессы	Технологические процессы	Основные продукты	Заменители ископаемого топлива
Биоконверсия	Спиртовая ферментация	Этиловый спирт	Бензин, добавки к дизельному топливу
	Анаэробная ферментация	Биогаз	Бензин, дизельное топливо, керосин, природный газ, сжиженные газы
Термическая конверсия	Пиролиз	Древесный уголь	Каменный уголь, лигнит, топливные масла, природный газ
	Газификация	Синтезированный газ, метиловый спирт	Топливные масла, бензин
	Сжижение	Топлива	Бензин, дизельное топливо
	Превращение в сложный эфир	Дизельное топливо из растений	Дизельное топливо
	Термокаталитический крекинг	Бензин и дизельное топливо из растений, керосин	Бензин, дизельное топливо, керосин

Технология получения биотоплива из биогаза требует более сложного аппаратного оформления из-за несовершенства технологий и более жестких требований к исходному сырью. Но зато решает сразу четыре проблемы: экологическую, агрохимическую (производство удобрений), энергетическую и экономическую. Одним из компонентов сырья для

получения биогаза могут служить отходы ЦБК, а также отходы пороховых производств — нитроцеллюза из шламонакопителей.

В процессе конверсии из биомассы были получены образцы биотоплив, физико-химические показатели которых соответствуют требованиям, предъявляемым к традиционным топливам (табл. 42).

Таблица 42

Физико-химические показатели, характеризующие некоторые эксплуатационные свойства альтернативных топлив

Показатель	Нефтяные топлива		Метанол	Этанол
	бензин	дизельные топлива		
Плотность при 25 °С, кг/м ³	710–760	820–870	7821	7894
Температура, °С:				
кипения	36–195	180–360	64,72	78,89
застывания (плавления)	–60÷80	–10÷60	–97,78	–144,64
Давление насыщенных паров при 38 °С, кПа	65–92	0,3–0,35	12,6	17,0
Теплота испарения, кДж/кг	289–306	210–250	1173	920
Стехиометрический коэффициент, кг/кг	14,5–15,0	14,1–14,3	6,51	9,06
Температура горения, К	2336	2289	2185	2235
Энергоемкость, МДж/кг	44,0	43,43–43,51	19,98	2,9
Энергоплотность, МДж/л	32,56	33,55	15,88	21,25
Теплота сгорания смеси:				
кДж/кг	2782–2811	2715–2790	2660	2674
кДж/м ³	3524–3553	3405–3418	3632	3685
Границы устойчивости работы двигателя по α	0,7–1,1	0,9–5,0	0,7–1,4	0,7–1,25
Октановое число:				
моторный метод	66–85	–	88–94	92
исследовательский метод	75–95	–	102–111	108
Цетановое число	8–14	45–55	3	8
Пожаро- и взрывоопасность				средняя
ПДК р.з., мг/м ³	100	300	5,0	1000

Заключение

К началу XXI века техногенная нагрузка на окружающую природную среду достигла критических пределов. Привычные свалки твердых бытовых отходов давно стали неотъемлемым атрибутом как мегаполисов, так и небольших поселений. Накопление отходов перерастает в глобальную проблему планетарного масштаба: мы с тревогой говорим о «космическом мусоре», горы отходов плавают в Мировом океане, вопрос об «арктическом мусоре» решается на государственном уровне. Не меньшую тревогу вызывают экологические проблемы, связанные с разливами нефти, проблемами утилизации токсичных компонентов ракетного топлива, проблемами уничтожения химического оружия. Особо сложной является утилизация токсичных компонентов ракетного топлива и боевых отравляющих веществ. Показана перспективность использования получаемых из реакционных масс ценных продуктов народно-хозяйственного назначения. Охватить в рамках одной монографии все эти важные вопросы не представляется возможным, но нельзя еще и еще раз не обратить внимания на необходимость поиска путей их решения.

Список использованных источников

1. *Абалкин И.Л.* Экология и экономика: пути оптимизации / И.Л. Абалкин, В.И. Соколов // США-Канада: экономика, политика, культура. 2000. № 11. С. 111–127.
2. *Аленина М.А.* Основные направления деятельности международного фонда содействия конверсии и экологии / М.А. Аленина, П.И. Филатов [и др.] // Военный парад. 1997. № 5. С. 34–38.
3. *Аликин В.Н.* Комплексный подход для решения проблем обеспечения экологической полноценности производств специальной технической химии / В.Н. Аликин, Я.И. Вайсман [и др.] // Полимерные материалы и двойные технологии технической химии: Материалы третьей Уральской конференции. Пермь, 12-14 октября 1999. С. 19–23.
4. *Алексеев В.А.* Общественная значимость мероприятий по государственному мониторингу окружающей среды на объектах хранения и уничтожения химического оружия / В.А. Алексеев, В.И. Заболотских, Т.Г. Габричидзе // Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия: Информационно-аналитический сборник. 2003. Вып. 4. С. 128–131.
5. *Ульяновский Н.В.* Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методами тандемной хроматомасс-спектрометрии: Дисс. к. х. н. Архангельск, 2015.
6. *Адушкин В.В., Козлов С.И., Петров А.В.* Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду: Справочное пособие. М.: Анкил, 2000. 640 с.
7. ФЦП Программа «Развитие российских космодромов на 2006–2015 годы». Распоряжение Правительства РФ № 2049-р от 28 ноября 2005 г.
8. *Тимофеев А.Ф., Ягуд Б.Ю.* Техника безопасности при хранении, транспортировании и применении хлора. М., 1996. 519 с.
9. *Шаталов А.А., Ягуд Б.Ю., Перевоицков В.Я., Сегаль М.Д., Кениг М.* Безопасность при обращении с хлором / Под. ред. А.А. Шаталова / Институт риска и безопасности. М., 2000. 328 с.
10. Правила безопасности при производстве, хранении, транспортировании и применении хлора (ПБ 09-594-03). Серия 09. Выпуск 5 / колл. авт. М.: Государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2003.
11. *Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С.* Химия и технология брома, йода и их соединений. М.: Химия, 1995.
12. Правила безопасности для производств перекиси водорода, брома, йода, аминов, фтористого водорода, фреонов и фторполимеров. М.: Недра, 1973.
13. Правила безопасности для производств перекиси водорода, йода, брома, аминов, фтористого водорода, фреонов и фтормономеров. М.: Недра, 1977.

14. ГОСТ 10929-76. Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1989.
15. Химия и технология перекиси водорода / Под ред. Г.А. Серышева. Л.: Химия, 1984.
16. ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2006.
17. ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2008.
18. ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001.
19. ГОСТ 61-75. Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2008.
20. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, перераб. и доп. В 3-х т. Том III. Неорганические и элементарноорганические соединения / Под ред. засл. деят. науки проф. Н.В. Лазарева и д. б. н. проф. И.Д. Гадаскиной. Л.: Химия, 1977.
21. Специализированные цистерны для перевозки опасных грузов: справочное пособие. М.: Издательство стандартов, 1993.
22. ГОСТ 19433-88. Грузы опасные. Классификация и маркировка. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.
23. Аварийные карточки на опасные грузы, перевозимые по железным дорогам СНГ, Латвийской Республики, Литовской Республики, Эстонской Республики (утв. 30.05.08). М., 2010.
24. Опасные грузы. Классификация. Знаки опасности. Идентификация: Справочник / В.В. Андросюк, В.Н. Андросюк, Г.В. Крыжановский, С.А. Попов, Т.А. Ручкина, В.М. Рудановский / Под общ. ред. В.Н. Андросюка. М.: Маршрут, 2004.
25. Цистерны. (Устройство, эксплуатация, ремонт): Справочное пособие / В.К. Губенко, А.П. Никодимов, Г.К. Жилин и др. М.: Транспорт. 1990.
26. ГОСТ 3760-79 (СТ СЭВ 3858-82). Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (с Изменениями №№ 1, 2)
27. Экспресс-обнаружение соединений урана и аварийно химически опасных веществ на поверхностях различных объектов / В.А. Пашинин, П.Н. Косырев, Н.Н. Посохов, А.А. Семин // Технологии гражданской безопасности. 2014. Т 11. № 3 (41). С.74–78.
28. Совершенствование комплекта аэрозольных устройств для экспресс-обнаружения соединений урана и аварийно химически опасных веществ на поверхностях различных объектов / В.А. Пашинин, П.Н. Косырев, Н.Н. Посохов, А.А. Семин // Технологии гражданской безопасности. 2015. Т 12. № 1 (43).
29. Перспективные методы и средства экспресс-контроля степени зараженности поверхностей: технологии и пути развития / В.А. Пашинин, П.Н. Косырев,

- Н.Н. Посохов, И.А. Пушкин, Н.П. Валуев // Технологии гражданской безопасности. 2016. Т. 13. № 4 (50). С. 60–63.
30. *Золотов Ю.А.* Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. М.: Едиториал УРСС, 2002.
 31. *Отто М.* Современные методы аналитической химии / М. Отто / Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера, 2008.
 32. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1992.
 33. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособ. для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001.
 34. Индикаторы. Т. 1 / Под ред. Э. Бишопа / Пер. с англ. М.: Мир, 1976.
 35. *Семин А.А., Пашинин В.А., В.Г. Назаров.* Средства экспресс-обнаружения токсичных химикатов и взрывчатых веществ на поверхностях объектов // Второй Московский научный форум: Сб. докл. М.: ОАО «МКНТ», 2005.
 36. *Пашинин В.А., Семин А.А., Фадеев М.В.* Аналитическая система оперативного выявления опасных химических веществ на объектах железнодорожного транспорта // Наука и техника транспорта. 2011. №1. С.8–11.
 37. *Пашинин В.А., Мчедлидзе М.Т., Фадеев М.В.* Экспресс-поиск взрывчатых веществ // Мир транспорта. 2009. № 3. С.130–133.
 38. *Семин А.А., Пашинин В.А., Лукьяненко Г.П.* Малозатратные средства экспресс-обнаружения СДЯВ / Научная конференция «Методы оценки экологической обстановки на военных объектах»: Тезисы докладов. Москва, ноябрь 2004 г. М.: ЭЦ МО РФ, 2004.
 39. *Фадеев М.В.* Разработка средства экспресс-обнаружения веществ окислительного характера на поверхностях объектов железнодорожного транспорта. Дисс. к. т. н. М, 2012 г.
 40. *Пашинин В.А., Косырев П.Н., Посохов Н.Н., Семин А.А.* Экспресс-обнаружение соединений урана и аварийно химически опасных веществ на поверхностях различных объектов // Технологии гражданской безопасности. 2014. Т. 11. № 3 (41). С. 74–78.
 41. *Пашинин В.А., Семин А.А., Татаринов В.В.* Экспресс-обнаружение радиационного, химического и биологического загрязнения // Вестник Академии военных наук. 2013. № 2. С. 132–134.
 42. *Пашинин В.А., Косырев П.Н., Посохов Н.Н.* Портативная химическая экспресс-лаборатория модульного типа для индикации агрессивных химических веществ на поверхностях объектов // Технологии гражданской безопасности. 2019. Т. 16. № 2 (60). С. 16–22.
 43. *Ахмадуллин И.Б., Безруков Г.Н., Залиханов М.Ч., Кузнецов Н.П., Серeda В.В. и др.* Конверсионная утилизация вооружений и военной техники: инженерные аспекты. Ч. I. Концепция конверсионной утилизации и сферы применения утилизируемой военной техники по новому назначению / Под общ.ред.

- Н.П. Кузнецова. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2017. 632 с.: ил.
44. *Байклз Н.* Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. М., 1979. Т 2. 510 с.
 45. *Баталова Ш.Б., Мукитанова Т.Р.* Разработка технологии гидролизного производства // Гидролиз и лесохимическая промышленность. 1983. № 2. С. 8–9.
 46. *Бейсиков Т.* Актуальные проблемы гидролизного производства // Гидролиз и лесохимическая промышленность. 1980. № 3. С. 21–23.
 47. *Бейсиков Т., Ержанова М.С., Сокольский Д.В.* Получение предгидролизата // Гидролиз и лесохимическая промышленность. 1983. № 5. С. 9–11.
 48. *Беляев Е.Ю.* N,N-диметилгидразин в органическом синтезе / Е.Ю. Беляев. Красноярск: СибГТУ, 1999. 172 с.
 49. *Бендер Н.* Биоорганическая химия ферментативного катализа / М. Бендер, Р. Бергерон, М. Комяма. М.: Мир, 1987. 352 с.
 50. *Бойлс Д.* Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки / Пер. с англ. М.: Агропромиздат, 1987. 150 с.
 51. *Бойлс Д.* Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки / Д. Бойлс. М.: Агропромиздат, 1987. 152 с.
 52. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков. М.: Наука, 1986. 304 с.
 53. *Боресков Г.К.* Катализ: вопросы теории и практики / Г.К. Боресков. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.
 54. *Борц М.С., Сильченко И.Д., Гуревич Т.С.* Гидролиз древесного сырья // Гидролиз и лесохимическая промышленность. 1983. № 5. С. 5–8.
 55. *Бочек А.М., Калюжная Л.М.* Особенности взаимодействия целлюлозы и ацетатов целлюлозы с водой при измерении системы водородных связей в них и гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекул // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. № 6. С. 1007–1011.
 56. Пат 4138440 США, МПК С 07 С 1/24. Conversion of liquid alcohols and ethers with fluid mass of 2SM-S type catalyst / C.D. Chang, S.M. Yacob, A.J. Silvestry. Оpubл. 06.02.1979.
 57. Пат. 1018536 РФ, МПК С 01 G 43/00. Способ дезактивации оборудования ядерных паропроизводных установок / Ю.В. Балабан-Ирменин, Г.В. Мацкевич, А.Л. Теплицкий. Оpubл. 10.09.1999.
 58. Пат. 2030571 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Способ повышения продуктивности скважин / В.И. Ивашов. Оpubл. 10.03.1995.
 59. Пат. 2087673 РФ, МПК Е 21 В 33/138. Вспененный тампонажный состав / В.А. Иванов, А.С. Трофимов. Оpubл. 20.08.1997.
 60. Пат. 2102190 РФ, МПК В 22 F 9/00. Способ получения ультрадисперсного порошка меди / Ф.А. Дорда, Н.В. Дедов. Оpubл. 20.01.1998.

61. Пат. 2107959 РФ, МПК G 21 C 19/44. Способ очистки урана от плутония / В.П. Уфимцев, П.П. Шевцов, Л.М. Рамазанов. Оpubл. 27.03.1998.
62. Пат. 2111835 РФ, МПК B 22 F 9/30. Способ получения особоочистой порошковой меди / Е.П. Бучихин, Д.А. Сергиевский, А.М. Чекмарев. Оpubл. 27.05.1998.
63. Пат. 2149139 РФ, МПК C 01 C 11/00. Способ превращения гидразинов в аммиак или аммиак и соответствующие амины (варианты) / Р.У. Джонсон, Б.С. Дефео, Ф.С. Лаптон. Оpubл. 20.05.2000.
64. Пат. 2171855 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ извлечения платиновых металлов из шламов / Н.И. Тимофеев, В.И. Богданов, А.В. Ермаков. Оpubл. 10.08.2001.
65. Пат. 2184083 РФ, МПК C 01 G 43/00. Способ очистки урана (VI) от технеция (VII) / С.Н. Круглов, Е.М. Зеленцев, В.М. Короткевич. Оpubл. 27.06.2002.
66. Пат. 2189945 РФ, МПК C 22 B 7/00. Способ извлечения платиноидов из шламов, находящихся на поверхностях аппаратов химических установок / И.Г. Тертышный, В.И. Чернышев, В.А. Герцовский. Оpubл. 27.09.2002.
67. Пат. 2199163 РФ, МПК G 21 F 9/00. Способ переработки технециевых растворов / Е.Г. Дзекун, А.Н. Машкин, К.К. Корченкин. Оpubл. 20.02.2003.
68. Пат. 2210608 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ получения металлического палладия / Л.А. Поляков, А.Н. Татаринев, Ю.А. Монастырев. Оpubл. 20.08.2003.
69. Пат. 2210609 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ получения металлического палладия / А.Н. Татаринев, Ю.А. Монастырев, Л.Н. Изовская. Оpubл. 20.08.2003.
70. Пат. 2213064 РФ, МПК C 02 F 9/28. Способ регенерации этилендиаминтетрауксусной кислоты из отработанного промывочного раствора парогенераторов электростанций / В.Н. Иванов, Н.П. Ермолаев, В.Б. Смыков. Оpubл. 27.09.2003.
71. Пат. 2228380 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ выделения палладия из азотнокислых растворов / В.Б. Гевирц, Л.А. Зеленцова, А.Е. Козлов. Оpubл. 10.12.2003.
72. Пат. 2277599 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ извлечения серебра из отработанных сорбентов, содержащих йод-129 / С.Н. Ровный, Н.П. Пятин, И.А. Истомина. Оpubл. 10.06.2006.
73. Пат. 2315707 РФ, МПК C 01 B 7/00. Способ концентрирования радиоактивного йода / В.К. Ширяев, Л.А. Смахтин, А.А. Соколов. Оpubл. 27.01.2008.
74. Пат. 2338278 РФ, МПК G 21 F 9/28. Способ химической дезактивации оборудования атомных электрических станций / А.К. Андрианов, Б.А. Гусев, В.В. Кривобоков. Оpubл. 10.11.2008.
75. Пат. 2340967 РФ, МПК G 21 F 9/28. Способ химической дезактивации оборудования атомных электрических станций / А.К. Андрианов, Б.А. Гусев, В.В. Кривобоков. Оpubл. 10.12.2008.

76. Пат. 254280 Eur. Pat., МКИ G 03 C 7/30. Method for processing silver halide color photographic material with developed containing hydrazine compound for improved stability / К. Nakamura, N. Ohki. Оpubл. 01.05.1993.
77. Пат. 2556344 Франция, МПК C 07 D 307/50. Procédé de production de furfural et d'hydroxyméthyl-5-furfural et de dérivés hydrogènes correspondants / M. Durand-Pinchart. Оpubл. 15.06.2006.
78. Пат. 4122671 США, МПК C 06 D 5/04. Ruthenium and iridium or platinum catalyst / W.E. Armstrong. Оpubл. 26.10.1962.
79. Пат. 4318710 США, МПК C 10 L 5/40, C 10 L 5/02. Conversion of cellulose into charcoal / M. Pipilski, F. Martin, E. Michael. Оpubл. 09.03.1982.
80. Пат. 4323366 США, МПК D 21 C 11/04. Process for catalyzing reduction in a kraft recovery boiler / H.W. Nelson. Оpubл. 06.04.1982.
81. Пат. 4574071 США, МПК C 23 F 11/08. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine / S.G. De Silva, C.W. Hearp. – оpubл. 04.03.1986.
82. Пат. 5498401 США, МПК B 01 J 23/44. Disposal of hydrazine propellants [Text] / R.W. Johnson, B.S. De Feo, F.S. Lupton. Оpubл. 12.03.1996.
83. Пат. 5693377 США, МКИ C 23 C 016/34. Method of reducing carbon incorporation into film produced by chemical vapor deposition involving titanium organo-metallic and metal-organic precursor compounds / D.L. Westmoreland. Оpubл. 02.12.1997.
84. Пат. 586917 Eur. Pat. Appl. EP, МКИ C 07 C 251/24. Schiff base-substituted phenols, process for their preparation and their use in the treatment of cell proliferation-associated diseases / R. Matusch, M. Hunz, J. Czech. Оpubл. 21.05.1996.
85. Пат. 9401102 PCT Int. Appl. WO, МКИ A 61 K 31/205. Aminimide-containing molecules and materials as molecular recognition agents / J.C. Hogan. Оpubл. 07.08.2001.
86. Пат. 989795 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ флотации золотосодержащих и медных руд / С.Б. Леонов, О.Н. Белькова, Г.А. Баденикова. Оpubл. 20.04.1999.
87. Пат. РФ № 2318940, МПК D21C3/00, 21C3/04. / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, О.А. Носкова. Оpubл. 10.03.2008.
88. Бутко Ю.Г. / Ю.Г. Бутко, А.И. Новикова, С.С. Маховер, В.И. Виноградова // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Основные направления и координация работ в области химии древесины и целлюлозы до 2000 года». М., 1988. Ч. 1. С. 118–121.
89. Бычков Б.П. Химия непредельных соединений / Б.П. Бычков, В.В. Соловьев, П.К. Чернова // Тез. докл. Всесоюз. конф., посвящ. памяти А.М. Бутлерова (1828–1886). Казань, 1986. Ч. 3. С. 125.
90. Вацуро К.В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. М., 1976. 528 с.

91. Влияние катализатора КД на деструкцию β -арилалкилэфирных связей в лигнине Пеппера / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, В.А. Бабкин и др. // Химия растительного сырья. 1999. № 4. С. 47–51.
92. Волкова И.Ю. Закономерности каталитической делигнификации льняного волокна. Дисс. ... к. х. н. Иваново, 2004. 134 с.
93. Вольпин М.Е. Механизм катализа / М.Е. Вольпин, Ю.Н. Новиков. Новосибирск: Наука, 1984. Ч. 2. С. 100–112.
94. Вураско А.В. Исследование эффективности действия антрахинона при натронной варке смешанных пород древесины / А.В. Вураско, Ю.В. Романова // Изв. вузов: Лесной журнал. 2006. № 1. С. 78–82.
95. Вураско А.В. Повышение каталитической активности антрахинона // Целлюлоза, бумага, картон: Пилот., научн. вып. Ноябрь. 2006. С.4–6.
96. Вураско А.В. Технология щелочной варки целлюлозы с применением синтезированных антрахинонсодержащих катализаторов: Дисс. ... д. т. н. СПб., 2008. 378 с.
97. Вураско А.В. Экономические аспекты применения антрахинона при производстве целлюлозы щелочными способами / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Е.В. Кирилова // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 12. С. 14–17.
98. Вураско А.В. Экономические аспекты применения антрахинонсодержащих катализаторов при производстве целлюлозы / А.В. Вураско, Е.В. Кирилова, Б.Н. Дрикер // Лесной экономический вестник. 2007. № 3 (53). С. 41–46.
99. Гайнуллина Д.Ш. Разработка технологии делигнификации активированной древесины: Дисс. ... к. т. н. Казань, 2015. 177 с.
100. Гарипов Р.М., Семеньева Л.Л., Козлов И.А. Анализ вредных выбросов в атмосферу и расчет необходимости их нормирования на примере топливо-заправочного комплекса // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 132–134.
101. Гелес И.С. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки. Петрозаводск, 2011. 382 с.
102. Гермер, Э.И. Действие антрахинона на основных стадиях натронно-антрахинонной варки / Э.И. Гермер, Н.Г. Галузин // Химия древесины. 1982. № 5. С. 31–35.
103. Гермер Э.И. Изучение суперактивного катализа кислородно-щелочной делигнификации древесины комплексами металлов переменной валентности с использованием в качестве модели 1,10-фенантролината меди (II). 1. Подход к изучению проблемы. Эффективность действия 1,10-фенантролината меди (II) // Известия вузов. Лесной журнал. 2007. № 3. С. 70–81.
104. Гермер Э.И. Исследование эффективности действия антрахинона при получении натронных целлюлоз глубокой степени делигнификации / Э.И. Гермер, Ю.Г. Бутко, П. Вандельт // Химия древесины. 1983. № 5. С. 38–42.
105. Голубев А.Е. Альтернативное сырье для получения нитроцеллюлозы // Боеприпасы и спецхимия. 2009. № 1. С. 123–127.

106. *Грушников О.П.* Достижения и проблемы химии лигнина / О.П. Грушников, В.В. Елкин. М.: Наука. 1973. 296 с.
107. *Гугнин М.Ю., Малков Ю.А., Непенин Ю.Н.* Технология целлюлозного производства // Бумажная промышленность. 1984. № 3. С. 6–7.
108. *Гугнин, М.Ю.* Влияние антрахинона на стабилизацию гемицеллюлоз при полисульфидной и полисульфатной варках целлюлозы из древесины сосны / М.Ю. Гугнин, Н.А. Иванов // Химия, биохимия и использование гемицеллюлоз: Тез. докл. III Всесоюзн. конф. Рига: Зинатне, 1985. С. 123–124.
109. *Гугнин, М.Ю.* К вопросу о механизме действия антрахинона при щелочной варке / М.Ю. Гугнин, Ю.А. Малков, Ю.Н. Непенин // Химия древесины. 1983. № 3. С. 43–46.
110. *Дейнеко И.П.* Изучение кинетики делигнификации древесины в присутствии антрахинона / И.П. Дейнеко, А.Б. Никандров // Химия древесины. 1987. № 2. С. 44–50.
111. *Дейнеко И.П.* Каталитическая активность при щелочной варке продуктов взаимодействия антрахинона с компонентами древесины / И.П. Дейнеко, А.Б. Никандров, С.М. Шевченко // Химия древесины. 1984. № 2. С. 113–114.
112. *Денисов В.В., Викулов И.М., Власов Е.А.* Процессы делигнификации // Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. Архангельск, 1983. С. 116–117.
113. *Дерманов, Н.К.* Исследование и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства / Н.К. Дерманов, А.М. Буренин, Г.А. Фофанова // Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. Архангельск, 1983. С. 115.
114. *Домницкий В.В.* Изучение способа полисульфидной варки целлюлозы из лиственничной древесины с электрохимическим окислением белого щелока: Дисс. ... к. т. н.: 05.21.03. Л., 1979. 174 с.
115. *Дуаренбеков Б.Д.* Разработка технологии лесохимических производств // Гидролиз и лесохимическая промышленность. 1982. № 8. С. 9–11.
116. *Евилевич А.В.* Безотходное производство в гидролизной промышленности / А.В. Евилевич, Е.И. Ахмина, М.И. Распин. М.: Лесная промышленность, 1982. 182 с.
117. *Ермаков Ю.И.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе / Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров, Б.Н. Кузнецов. Новосибирск, 1980.
118. *Ерофеев Б.В.* Кинетика гомогенного катализа / Б.В. Ерофеев. Минск, 1977. 320 с.
119. *Захаров А.Г., Прусов А.Н.* Закономерности формирования структуры в процессе переработки целлюлозы и ее производных в присутствии жидкости // Научные основы химической технологии углеводов / Под ред. А.Г. Захарова М.: ЛКИ, 2008. С. 155–221.

120. Заявка на патент 93012871/02, МПК С 23 G 1/36. Способ регенерации железомеднохлоридного травильного раствора / А.В. Бондаренко, С.А. Семенченко, Т.Л. Речкина. 10.04.1998.
121. *Зорин А.Д.* Комплексный экологический мониторинг промышленных объектов по обращению с высокотоксичными веществами / А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, М.В. Хмелева, Н.М. Горячева, М.Л. Маркова, Н.Е. Тюлина, С.М. Швецов, Д.Р. Гареев, Л.Е. Самсонова // Экологические проблемы промышленных городов: Сб. науч. трудов по материалам VI Всероссийской науч.-практ. конф. с международным участием, Ч. 1. Саратов, 2013. С. 197–199.
122. *Иванова И.С.* Получение полисульфидной целлюлозы и ее применение в производстве бумаги и картона / И.С. Иванова, Н.С. Зонов, А.В. Килипенко // Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1983. Вып. 1. С. 52.
123. *Ионе Г.К.* Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. 271 с.
124. *Иоффе Л.О.* Проблемы комплексного использования древесного сырья // Тез. докл. Всесоюз. конф. Рига, 1984. С. 188–189.
125. Исследование процессов каталитической переработки растительного сырья в целлюлозу и ароматические альдегиды / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, А.Ф. Гоготов, В.А. Бабкин, Л.В. Каницкая // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 213–226.
126. *Кабанов В.А., Сметанюк В.И.* Каталитические процессы целлюлозного производства // Докл. V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. Т. 2. С. 3–24.
127. *Карливан В.П.* Органический синтез // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. Рига, 1982. С. 5–16.
128. Катализаторы в промышленности / Под ред. Б. Лича. М.: Мир, 1986. Т. 1. 324 с.
129. Катализаторы в промышленности / Под ред. Б. Лича. М.: Мир, 1986. Т. 2. 291 с.
130. *Князева Ю.А., Махотина Л.Г., Кутнар А., Э.Л.Аким Э.Л.* Оценка жизненного цикла как характеристика экологичности продукции ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2016. № 8. С. 25–29.
131. *Ковалевская Р.Н.* Применение антрахинона и родственных соединений в качестве добавок при щелочной делигнификации древесины / Р.Н. Ковалевская, Ю.А. Бойко, М.А. Иванов // Химия древесины. 1981. № 2. С. 7–19.
132. *Кожевников И.В.* Катализ гетерополисоединениями / И.В. Кожевников. М.: Знание, 1986. 32 с.
133. *Кожевников Я.А.* Двухступенчатая кислородно-щелочная делигнификация осинового щепы. 1. Щелочная варка первой ступени с антрахиноном /

- Я.А. Кожевников, В.М. Крюков, Б.И. Зубков // Химия древесины. 1981. № 6. С. 19–22.
134. Козлов И.А., Гарипов Р.М. Катализ и его роль в процессах глубокой переработки растительной биомассы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 1(20). С. 189–192. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-189-192.
135. Козлов И.А., Гарипов Р.М. Катализ и его роль в процессах глубокой переработки растительной биомассы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. № 1. Т. 7. С. 24–27.
136. Козлов И.А. Анализ перспективы развития технологий производства синтетических жидких топлив в Российской Федерации / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко, А.С. Непомилуева, О.М. Соболева // Автозаправочный комплекс + Альтернативное топливо. 2014. № 3. С. 16–19.
137. Козлов И.А. Анализ перспективы развития технологий производства синтетических жидких топлив в Российской Федерации / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко, А.С. Непомилуева, О.М. Соболева // Автозаправочный комплекс + Альтернативное топливо. 2014. № 3. С. 16–19.
138. Козлов И.А. Анализ состояния и перспективы развития нефтяной и нефтехимической отрасли: теория и практические расчеты / И.А. Козлов // В кн. «Актуальные проблемы социально-экономического развития, предприятий, отраслей, комплексов»: Монография / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко. Красноярск: Научно-инновационный центр, 2011. 368 с. Гл. 8. С. 138–158.
139. Козлов И.А. Безопасность химических производств. Разработка новых экологически безопасных промышленных технологий / И.А. Козлов, В.П. Твердохлебов // Наука – производству. 2007. № 5. С. 42–46.
140. Козлов И.А. Безопасность химических производств. Разработка новых экологически безопасных промышленных технологий / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко // Инженер. Технолог. Рабочий. 2008. № 10 (94). С. 8–11.
141. Козлов И.А. Возможные пути утилизации гидразина и его производных / И.А. Козлов, И.Т. Севрюков // Труды ГОСНИИ МО РФ: к 50-летию химмотологии. М., 2014. Вып. 56. С. 135–140.
142. Козлов И.А. Исследование фунгицидной токсичности модифицированных нефтепродуктов, содержащих нафтенаты или резинаты солей металлов Cu, Zn / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко // Химия и химическая технология. 2008. № 11. Т. 51. С. 115–116.
143. Козлов И.А. Катализ и химия процессов переработки растительного сырья // Journal Butlerov Communication. 2002. № 5. С. 73–75.
144. Козлов И.А. Концепция структурной перестройки нефтехимической промышленности: теория и практические расчеты / И.А. Козлов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 6. С. 9–29.

145. *Козлов И.А.* Масляные антисептики — заменители высокотоксичных продуктов из угля / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко // Применение инновационных технологий в научных исследованиях: Сб. науч. статей Международной науч.-практ. конференции. Курск. 2010. С. 318–323.
146. *Козлов И.А.* Нефтяные антисептики — как эффективные заменители высокотоксичного каменноугольного масла / И.А. Козлов, А.М. Сиротинин, В.П.Твердохлебов // Химия и химическая технология. 2005. № 8. Т. 48. С. 78–81.
147. *Козлов И.А.* Новые каталитические системы в процессах деполимеризации природных полифенолов / И.А. Козлов // Труды Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (посвященная 100-летию со дня рождения акад. Н.М. Жаворонкова). М., 2007. Т. 3. С. 409–411.
148. *Козлов И.А.* Новые материалы для консервации древесины на основе продуктов нефтепереработки / И.А. Козлов, В.П. Твердохлебов, А.П. Кинзуль // Все материалы: Энциклопедический справочник. 2008. № 4. С. 7–17.
149. *Козлов И.А.* Новые экологически сбалансированные технологии консервации древесины / И.А. Козлов, В.П. Твердохлебов // Химическая промышленность. 2006. № 7. Т. 83. С. 347–350.
150. *Козлов И.А.* Новый взгляд на экологические аспекты безопасности при работе с токсичными КЖРТ / И.А. Козлов, А.В. Ульянов, И.Т. Севрюков // 50 лет химмотологии. Основные итоги и направления развития: Докл. международной науч.-техн.й конференции. М., 2014. С. 94–96.
151. *Козлов И.А.* О влиянии катализатора на процесс удаления остаточного лигнина при щелочных способах делигнификации / И.А. Козлов // Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 87–88.
152. *Козлов И.А.* Оценка агрегативной устойчивости и термической стабильности нефтяного антисептика для шпалопропитки / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко // Химия и химическая технология. 2008. № 11. Т. 51. С. 78–80.
153. *Козлов И.А.* Развитие фундаментальных основ в области каталитической переработки альтернативных (не нефтяных) источников сырья и энергии / И.А. Козлов // 50 лет химмотологии. Основные итоги и направления развития: Докл. международной науч.-техн. конференции. М., 2014. С. 104–106.
154. *Козлов И.А.* Роль криогенного топлива в перспективе развития авиационных, космических и наземных транспортных средств / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко, А.С. Непомилуева // Газовая промышленность. 2014. № 10. С. 107–110.
155. *Козлов И.А.* Современные тенденции применения инициаторов пиролиза и ингибиторов полимеризации в процессе пиролиза / И.А. Козлов, В.П. Твердохлебов // Технологии нефти и газа. 2007. № 6. С. 5–25.
156. *Козлов И.А.* Теоретические основы процессов получения и переработки полимерных материалов / И.А. Козлов, И.П. Черенюк // Методическое

- издание. Красноярск, 2007 [Электронный ресурс] // URL: <http://sibstu.kts.ru> (дата обращения: 19.02.2007).
157. *Козлов И.А.* Технология лакокрасочных и полимерных материалов / И.А. Козлов, И.П. Черенюк // Методическое издание. Красноярск, 2007. [Электронный ресурс] // URL: <http://sibstu.kts.ru> (дата обращения: 19.02.2007).
 158. *Козлов И.А.* Экологически чистый способ получения целлюлозы: синтез и эффективность действия нового катализатора делигнификации древесины / И.А. Козлов // Химическая промышленность. 2002. № 4. С. 32–36.
 159. *Козлов И.А.* Энергобезопасность. Возобновляемые источники энергии / И.А. Козлов, В.К. Ротарь, Р.Н. Гиренко // Modern Scientific Potential-2015: XI International Scientific and Practical Conference, Vol. 38. Sheffield UK. 2015. P. 9–19.
 160. *Козлов И.А.* Энергобезопасность. Развитие альтернативной энергетики в России / И.А. Козлов, В.К. Ротарь, Р.Н. Гиренко // Технодоктрина-2014. Технологическое развитие России: ключевые проблемы и решения: Докл.: I Всероссийский форум технологического лидерства России. М., 2014. С. 94–96.
 161. *Колесников С.В.* Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах / С.В. Колесников. Новосибирск: СибАК, 2014. 110 с.
 162. Количественная ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия лигнинов / И.А. Козлов, Л.В. Каницкая, В.А. Бабкин, А.Н. Заказов // Химия растительного сырья. 1998. № 3. С. 35–40.
 163. *Нишкевич Ю.А., Тропин А.Ю., Козлов И.А. и др.* Коррозия: способы борьбы с коррозией в нефтяной промышленности: Монография. М: ИНФРА-М, 2018. 88 с.
 164. *Косая Г.С.* Основные проблемы интенсификации производства сульфатной целлюлозы // Бумажная промышленность. 1963. Т. 38. № 11. С. 1016.
 165. *Кротов В.С., Лавриенко Т.Ф.* Каталитические технологии получения целлюлозы // Бумажная промышленность. 1985. № 6. С. 10–12.
 166. *Крупенский В.И.* Биодеструкция лигноцеллюлозной массы // Химия древесины. 1983. № 5. С. 90–93.
 167. *Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Яценкова О.В., Шарыпова В.И.* Новые гетерогенно-каталитические методы конверсии лигноцеллюлозной биомассы в химические продукты // Известия Российской Академии наук. Серия химическая. 2013. № 7. С. 1493–1502.
 168. *Кузнецов Б.И., Дуплякин В.К., Ковальчук В.И.* Катализаторы, полученные закреплением платинаоловянных комплексов на поверхности Al_2O_3 // Кинетика и катализ. 1981. № 6. С. 1484–1489.
 169. *Кузнецов Б.И., Ермаков Ю.И., Рындин Ю.А.* Особенности превращения углеводов на нанесенных катализаторах, полученных разложением

- поверхностных комплексов. III. Возможные причины влияния модифицирующих добавок на характер превращения н-гексана платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1199–1206.
170. *Левин Э.Д.* Ценные продукты из древесины // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. Рига, 1982. С. 201–210.
171. Лигнины: Структура, свойства и реакции / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвига / Пер. с англ. М.: Лесная промышленность. 1975. 632 с.
172. *Лисичкин Г.В.* Гетерогенные металлокомплексные катализаторы / Г.В. Лисичкин, А.Я. Юффа. М.: Химия, 1981. 160 с.
173. *Литовски З.* Щелочная варка соломы с добавками / З. Литовски, Т. Божкова // Целлюлоза и хартия. 1982. Т. 13. № 3. С. 21–22.
174. *Лопырев В.А.* Новые пути утилизации высокотоксичного компонента ракетного топлива — 1,1-диметилгидразина / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, Б.М. Ласкин // Российский химический журнал. 2011. Т. XLV. № 5. С. 149–156.
175. *Лопырев В.А.* Прикладная химия 1,1-диметилгидразина и его производных / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, М.Г. Воронков // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. Вып. 8. С. 1233–1248.
176. *Льюис Дж. Е., Чай-Янн Г.* Гомогенный катализ лигноцеллюлозы // Докл. V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. Т. 1. С. 107–133.
177. *Люблин В.С., Баранова Л., Гермер Э.И.* Об эффективности водно-спиртовой варки целлюлозы // Бумажная промышленность. 1988. № 4. С. 16–17.
178. *Макконен И.* Влияние состава гемицеллюлоз на свойства сосновых целлюлоз с точки зрения технологии бумаги / И. Макконен. Хельсинки, 1970. 72 с.
179. *Макушин Е.М.* Двухступенчатая варка осины / Е.М. Макушин // Целлюлоза, бумага и картон. М.: ВНИИЭИлеспром, 1973. № 23. С. 7.
180. *Малинен Р.* Реакции углеводов / Р. Малинен, Э. Шестрем // Химия древесины. М.: Лесная промышленность, 1982. С. 138–153.
181. *Малков Ю.А.* Окислительно-восстановительное превращение серосодержащих компонентов варочных растворов при щелочных варках древесины / Ю.А. Малков, Ю.Н. Непенин, В.В. Домницкий // Изв. вузов. Лесной журнал. 1979. № 5. С. 85–90.
182. *Малков Ю.А.* Полисульфидная варка целлюлозы / Ю.А. Малков, Е.И. Азаренкова, Л.А. Рохлова // Бумажная промышленность. 1983. № 5. С. 17–19.
183. *Махотина Л.Г., Иванова В.Н., Карпов И.А.* Анализ способности технических целлюлоз к переработке в микрокристаллическую и наноцеллюлозу // Вестник СПб ГУПТД. Серия 1. Естественные и технические науки. 2016. № 3. С. 65–68.

184. *Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходаков Ю.С.* Окислительная конденсация метана – новый путь синтеза этана, этилена и других углеводородов // *Успехи химии*. 1988. Т. 57. № 3. С. 385–404.
185. *Моисеев И.И.* Основной органический синтез — от Н.Н. Зинина до наших дней / Академик И.И. Моисеев // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. № 6. С. 540–550.
186. *Муратов В.С., Кыдралиева К.А., Нишкевич Ю.А., Козлов И.А., Терехова В.А.* Получение полифункционального биопрепарата для фиторемедиации нефтезагрязненных почв: от лабораторной до опытно-промышленной технологии // *Экология и промышленность России*. М.: Калвис, 2018. № 7. С. 44–49.
187. *Накано Д.* Щелочная варка с добавлением хиноновых соединений / Д. Накано // *Ками парупу гидзюцу таймусу*. Pulp and Pap. Eng. 1978. Т. 21. № 9. С. 1–7.
188. *Химическая переработка древесины: Сб. статей / Ред. колл.: проф. Ю.Н. Непенин (пред.) и др.* Ленинград, 1973. 119 с.
189. *Непенин Ю.Н.* Поведение углеводных компонентов древесины в процессе щелочной варки с добавкой восстановителей / Ю.Н. Непенин, Г.А. Пазухина // *Cellulose Chemistry and Technology*. 1967. Vol. 1. P. 85–111.
190. *Непенин Ю.Н.* Производство сульфатной целлюлозы / Ю.Н. Непенин. М.: Лесная промышленность, 1990. Т. 2. 597 с.
191. *Непенин Ю.Н.* Технология целлюлозы / Ю.Н. Непенин. М.: Лесная промышленность. 1990. 600 с.
192. *Непенин Ю.Н.* / Ю.Н. Непенин, Н.П. Старостенко, И.А. Сапунова, Н.А. Суворова // *Бумажная промышленность*. 1985. № 4. С. 7–8.
193. *Непенин Ю.Н.* / Ю.Н. Непенин, Н.П. Старостенко, Н.А. Мапунова, Н.А. Суворова // *Бумажная промышленность*. 1985. № 2. С. 4–5.
194. *Никитин В.М.* Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. М.: Лесная промышленность. 1978. 368 с.
195. *Нишкевич Ю.А., Тропин А.Ю., Брычков В.Н., Гарипов Р.М., Козлов И.А.* Борьба с биоповреждениями на предприятиях нефтегазового комплекса // IX Международный конгресс «Биотехнологии: состояние и перспективы развития». М., 2017. С. 45–49.
196. *Нишкевич Ю.А., Тропин А.Ю., Кыдралиева К.А., Терехова В.А., Муратов В.С., Козлов И.А.* Полифункциональные биопрепараты для улучшения фиторемедиации нефтезагрязненных почв на месторождениях Варьеганского нефтяного блока // *Проблемы агрохимии и экологии*. 2017. № 4. С. 54–59.
197. Новая каталитическая система для селективного окисления лигнина в ароматические альдегиды / Н.А. Неверова, А.Ф. Гоготов, В.А. Бабкин, И.А. Козлов // *Химия растительного сырья*. 2001. № 4. С. 45–48.

198. Новый высокоэффективный катализатор делигнификации / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, В.А. Бабкин и др. // Химия растительного сырья. 1999. № 4. С. 41–45.
199. О дальнейшем повышении селективности процессов получения ароматических альдегидов из лигнина / Н.А. Неверова, А.Ф. Гоготов, И.А. Козлов, В.А. Бабкин // Химия растительного сырья. 2001. № 4. С. 78–81.
200. О новых подходах к реализации процессов получения ароматических альдегидов из лигнина / А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко, И.А. Козлов, В.А. Бабкин // Химия растительного сырья. 2001. № 4. С. 49–51.
201. *Пармон В.Н.* Синтез и исследование катализаторов / В.Н. Пармон. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1988. 174 с.
202. *Пармон В.Н.* Современный химический катализ — сплав науки и практики / Академик В.Н. Пармон // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 531–540.
203. Патент № 2104353 РФ. МПК D2C3/02, D21C3/20 Композиция для получения целлюлозы / И.А. Козлов, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин, Э.Н. Дерягина, А.Д. Сергеев, Е.П. Леванова, Э.Н. Сухомазова, П.В. Макиров. 1998.
204. Патент № 2104354 РФ. МПК D2C3/02, D21C3/20 Композиция для получения целлюлозы / И. А. Козлов, В.В. Вершаль, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин, Э.Н. Дерягина, Е.П. Леванова В.И., Сухомазова. 1998.
205. Патент № 2104921 РФ. МПК C01B17/033 Способ растворения элементарной серы / Э.Н. Дерягина, Э.Н. Сухомазова, Е.П. Леванова, В.А. Бабкин, В.В. Вершаль, И.А. Козлов. 1998.
206. Патент № 2151228 РФ. МПК D2C3/02, D21C3/20 Композиция для получения целлюлозы / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, В.А. Бабкин. 2000.
207. Патент № 2151229 РФ. МПК D2C3/02, D21C3/20 Композиция для получения целлюлозы / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, В.А. Бабкин. 2000.
208. Патент № 2158192 РФ. МПК B27K5/00, C07C59/185, C07C47/56, C07C47/575, C07C47/58 Способ химической переработки древесины / В.Е. Тарабанько, И.А. Козлов, Е.П. Первышина, Б.Н. Кузнецов. 2000.
209. Патент № 2158326 РФ. МПК D2C3/02, D21C3/20 Способ получения целлюлозы / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов. 2000.
210. Патент № 2164511 РФ. МПК B27K5/00, C07C59/185, C07C47/56, C07C47/575, C07C47/58 Способ получения ароматических альдегидов из лигносодержащего сырья / И.А. Козлов, А.Ф. Гоготов, Б.Н. Кузнецов, Н.А. Рыбальченко. 2001.
211. Патент № 2165920 РФ. МПК B27K5/00, C07C59/185, C07C47/56, C07C47/575, C07C47/58 Способ получения ароматических альдегидов / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко. 2001.
212. Патент № 2172369 РФ. МПК D2C3/02, D21C3/20 Композиция для получения целлюлозы / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов. 2001.

213. Патент № 2174509 РФ. МПК С07С59/185, С07С51/00 Способ получения левулиновой кислоты / В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, Б.Н. Кузнецов, И.А. Козлов. 2001.
214. Патент № 2175314 РФ. МПК В27К5/00, С07С59/185, С07С47/56, С07С47/575, С07С47/58 Способ получения ванилина / В.Е. Тарабанько, И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, А.Ф. Гоготов. 2001.
215. Патент № 2179968 РФ. МПК В27К5/00, С07С59/185, С07С47/56, С07С47/575, С07С47/58 Способ получения ароматических альдегидов / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко. 2002.
216. Патент № 2184077 РФ. МПК С01В17/033 Способ растворения элементной серы / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов. 2002.
217. Патент № 2377121 РФ. МПК В27К3/50, В27К3/52, В27К/322 Антисептик нефтяной пропиточный для консервации древесины (варианты) / В.П. Твердохлебов, И.А. Козлов, Ю.М. Касюк, О.А. Дружинин и др. 2009.
218. *Пащинин В.А., Козлов И.А.* Способ индикаторной рецептуры для экспресс обнаружения качества дезинфекции поверхностей объектов транспорта веществами окислительного характера // *Экология промышленного производства*. 2019. № 1 (105). С. 63–67.
219. *Пелипец О.В., Воронова М.И., Прусов А.Н., Захаров А.Г., Гиричев Г.В.* // *Журнал физической химии*. 2001. Т. 75. № 12. С. 2202–2205.
220. *Пен В.Р.* Динамика щелочных и некоторых окислительных способов делигнификации древесины: Дисс. ... д. х. н. Красноярск. 2012. 390 с.
221. *Пен Р.З., Бывшев А.В., Шапиро И.Л. и др.* Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины // *Химия растительного сырья*. 2001. № 3. С. 11–15.
222. *Пен Р.З.* Интерпретация информации о поведении лигнина при щелочной варке / Р.З. Пен, И.Л. Шапиро // *Журнал прикладной химии*. 1995. Т. 68. Вып. 11. С. 1925–1927.
223. *Пен В.Р.* Теоретические основы делигнификации / В.Р. Пен, Р.З. Пен. Красноярск: Красноярский писатель, 2007. 348 с.
224. *Пен Р.З.* Кинетика сульфатной варки хвойной древесины / Р.З. Пен, И.Л. Шапиро // *Журнал прикл. химии*. 1995. Т. 68. Вып. 11. С. 1923–1924.
225. *Перникис Р.Я.* Перспективы использования древесины в качестве органического сырья / Р.Я. Перникис. Рига, 1982. С. 161–170.
226. *Плепис Э.Б.* Исследования в области химии древесины / Э.Б. Плепис // Тез. докл. IV конф. молодых ученых. Рига, 1981. С. 36–37.
227. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы / А.Д. Помогайло. М.: Наука, 1988. 303 с.
228. Постановление Правительства Российской Федерации от 12 июня 2003 г. № 344 «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты,

- размещение отходов производства и потребления» // Российская газета. 21 июня 2003 г. № 120 (3234).
229. Прусов А.Н., Радугин М.В., Прусова С.М. и др. О процессах взаимодействия растворителей с целлюлозой // Боеприпасы. 2009. № 1. С. 39–44.
230. Прусов, А.Н., Радугин М.В., Лебедева Т.Н. и др. Теоретический аспект процессов взаимодействия воды с целлюлозой // Боеприпасы. 2010. № 2. С. 48–53.
231. Репях С.М. / С.М. Репях // Химия и химическая технология древесины. Л., 1985. С. 12–77.
232. Рохин А.В. Количественная спектроскопия ЯМР поликомпонентных систем из природного органического сырья: Дисс. ... д. х. н. Иркутск, 2007. 320 с.
233. Сергеев А.Д. Кинетика превращений и механизма ускоряющего действия антрахинона на щелочную варку древесины / А.Д. Сергеев, Т.М. Рыкова // Бумажная промышленность. 1986. № 6. С. 13–15.
234. Середя В.В. Утилизация компонентов ракетных топлив / В.В. Середя // Вооружение. Политика. Конверсия. 1997. № 2. С. 37–41.
235. Серков А.Т. О получении щелочной целлюлозы // Химические волокна. 2000. № 2. С. 11–14.
236. Справочник лесохимика / С.В. Чудинов, А.Н. Трофимов, Г.А. Узлов и др. М.: Лесная промышленность, 1987. 272 с.
237. Сравнительное исследование отработанных щелоков при делигнификации с добавками антрахинона / Б.Д. Богомолов, О.Ф. Горбунова, В.С. Буцаленко и др. // Химия древесины. 1986. № 5. С. 48–53.
238. Старцева Л.Г. К вопросу о комплексной переработке основных компонентов скипидара / Л.Г. Старцева, Г.А. Степанова, В.А. Выродов. Л., 1982. 9 с.
239. Накано Д. Щелочная варка с добавлением хиноновых соединений / Д. Накано // Ками парупу гидзюцу таймусу. Pulp and Pap. Eng. 1978. Т. 20. № 9. С. 45–59.
240. Тарабанько В.Е. / В.Е. Тарабанько, Б.Н. Кузнецов // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Основные направления и координация работ в области химии древесины и целлюлозы до 2000 года». М., 1988. Ч. 1. С. 121–123.
241. Тарабанько В.Е. / В.Е. Тарабанько, Г.Р. Гульбис, Е.В. Шевцов // VII Всесоюзная конференция по химии и использованию лигнина: Тез. докл. Рига, 1987. С. 213–214.
242. Тенденции в области делигнификации древесины / Э.И. Чупка, Г.И. Стромская, А.Н. Заказов и др. // Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986. Вып. 13. С. 60.
243. Технология целлюлозно-бумажного производства: Справочные материалы. В 3-х т. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. СПб.: ЛТА, 2002. 420 с.
244. Технология целлюлозно-бумажного производства: Справочные материалы. В 3-х т. Т. II. Сырье и производство полуфабрикатов. СПб.: ЛТА. 2005. 423 с.

245. *Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы / Ч. Томас. М.: Мир, 1973. 385 с.
246. *Торгун И.Н.* Лен в пороховой промышленности / И.Н. Торгун, В.П. Никишов, А.Г. Захаров и др. М.: 2015. 248 с.
247. *Фенгел Д.* Древесина. Химия, ультраструктура, реакции / Д. Фенгел, Г. Вегенер. М.: Лесная промышленность. 1988. 512 с.
248. *Фенгел Д.* Древесина. Химия, ультраструктура, реакции / Д. Фенгел, Г. Вегенер. М.: Лесная промышленность, 1990. 597 с.
249. *Хенрице-Оливе Г.* Координация и катализ / Г. Хенрице-Оливе. М.: Мир, 1980. 421 с.
250. Химическое строение лигнинов, полученных различными способами делигнификации / И.А. Козлов, Л.В. Каницкая, В.А. Бабкин, А.Н. Заказов // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 1. Т. 7. С. 49–56.
251. *Черный И.Р.* Производство сырья для каталитических нефтехимических синтезов / И.Р. Черный. М.: Химия, 1983. 334 с.
252. *Чиркин Г.С.* Восстановительно-окислительные реакции при щелочных варках древесины / Г.С. Чиркин, Д.В. Тищенко // Журнал прикладной химии. 1962. Т. 35. № 1. С.153–159.
253. *Чудаков М.И.* Промышленное использование лигнина / М.И. Чудаков. М.: Лесная промышленность, 1983. 200 с.
254. *Чупка Э.И.* Стабилизация углеводов при щелочной варке древесины с антрахиноном и полисульфидом / Э.И. Чупка, С.И. Жирнова, И.В. Ушакова // Химия природных соединений. 1987. №1. С. 133–135.
255. *Шевченко С.М.* Химия антрахиноновой варки / С.М. Шевченко, И.П. Дейнеко // Химия древесины. 1983. № 6. С. 3–32.
256. *Шевченко С.М.* Химия антрахиноновой варки: Обзор / С.М. Шевченко, И.П. Дейнеко // Химия древесины. 1983. Т. 10. № 6. С. 3–32.
257. *Шелдон Р.А.* Химические продукты на основе синтез-газа / Р.А. Шелдон. М.: Химия, 1987. 248 с.
258. *Шмига В.* Биотехнологическая переработка щелоков в целлюлозно-бумажной промышленности / В. Шмига. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 48 с.
259. *Щипко М.Л., Ажищев Н.А., Грицко С.Л., Кузнецов Б.Н.* Экпериментальное изучение процесса переработки Канско-Ачинских углей в аппарате с псевдоожиженным слоем катализатора // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 4. С. 119–123.
260. *Эфрос Л.С.* Химия и технология промежуточных продуктов / Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. Л.: Химия, 1980. 584 с.
261. A mechanism for the delignifying effect of anthraquinone in soda pulping / Н. Aminoff, G. Brunow, G.E. Miksche et al. // Paperi ja Puu. 1979. Vol61. № 6–7. P. 441–442.
262. А.с. 1209692 СССР, МКИ С 07 D 307/50. Способ получения фурфурола / Г.П. Потапов, В.И. Крупенский, М.И. Алиева, Т.В. Долгая. Опубл. 10.02.1986.

263. А.с. 927876 СССР, МКП D 21 C 11/06. Способ регенерации химикатов из дымовых газов сульфатно-целлюлозного производства / Н.К. Дерманов, А.И. Торд, А.В. Наумов. Опубл. 10.03.1985.
264. *Abbot J.* The influence of a second additive on the catalytic action of anthraquinone during delignification / J. Abbot, H. Bolker H. // *Svensk papperstidn.* 1984. Bd. 87. № 2. P. 69–73.
265. *Abbot, J.* The significance of the square root relationship during alkaline delignification processes / J. Abbot // *Appita.* 1991. Vol. 44. № 1. P. 21–24.
266. *Adler E.* *Chim., Biochim., Lignine, Cellulose et Hemicelluloses* / E. Adler // Grenoble. 1964. P. 73.
267. *Ahlgren P.* Reactions of cellobiose or hydrocellulose in polysulphide cooking liquor / P. Ahlgren, A. Ishizu, O. Theunder, I. Szabo // *Svensk Papperslitr.* 1968. Bd. 71. № 9. P. 355–357.
268. *Akim Ed. Hansen, Panwar R., Vlosky R.* The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects // Taylor & Francis Group, 2014, NY, P. 462. ISBN: 978-1-4398-7927-6.
269. *Alfredsson B.* Carboxyl end groups in sulphate and polysulphide pulps / B. Alfredsson, O. Samuelson, B. Sandstig // *Svensk Papperstidn.* 1963. Vol. 66. № 18. P. 703–706.
270. *Algar W.H.* The mechanism of soda-quinone pulping / W.H. Algar, A. Farrington, B. Jessup // *Appita.* 1979. Vol. 33. № 1. P. 33–37.
271. *Aliiev S.M., Sokolovskii V.D., Startsev A.N., Kuznetsov B.N.* Sodium hydroxide cooking with catalyst // *React. Kinet. and Catal. Lett.* 1983. Vol. 22. № 1/2. P. 133–137.
272. *Arbin F.L.* Anthraquinone-induced scission of polysaccharide chains / F.L. Arbin, L.R. Schroeder, N.S. Thompson // *TAPPI.* 1980. Vol. 63. № 4. P. 152–153.
273. *Arbin F.L.* The effect of oxygen and anthraquinone on the alkaline depolymerization of amylose / F.L. Arbin, L.R. Schroeder, N.S. Thompson // *Cellul. Chem. and Technol.* 1981. Vol. 15. № 5. P. 523–534.
274. *Armentrout D.N.* Liquid chromatographic determination of anthraquinone in soda and kraft pulping liquors, pulp, air filters, and wastewater / D.N. Armentrout // *TAPPI.* 1981. Vol. 64. № 9. P. 165–169.
275. *Bach B.* Neue Möglichkeiten zur Kohlenhydratstabilisierung im alkalische Holzaufschluss / B. Bach, G. Fiehn // *Zellstoff und Papier.* 1972. Jg. 21. H. 1. P. 3–8.
276. *Basta J.* Sodium hydroxide cooking with addition of anthraquinone / J. Basta, O. Samuelson // *Svensk Papperstidning.* 1981. Vol. 84. № 12. P. R79–R83.
277. *Basta J.* Sodium hydroxide cooking with addition of anthraquinone / J. Basta, O. Samuelson // *Svensk pappersforadlingstidskr.* 1978. T. 81. № 9. P. 285–290.
278. *Basta J.* Sodium hydroxide cooking with anthraquinone. 3. Pretreatment in presence of oxygen / J. Basta, O. Samuelson // *Svensk papperstidn.* 1979. T. 82. № 11. P. 337–344.

279. *Bihani B.* Carbohydrate stabilization in wood by quinones and oxygen / B. Bihani, O. Samuelson // *Polymer Bull.* 1980. Vol. 3. № 8-9. P. 425–430.
280. *Bjorkman A.* Finely divided wood. III. Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvents / A. Bjorkman // *Svensk Papperstidn.* 1956. Vol. 59. P. 243–251.
281. *Bolker H.I.* Kinetics and chemistry of alkaline delignification / H.I. Bolker, J. Abbot // *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry.* Japan, 1983. Vol. 5. P. 12–18.
282. *Branow G.* A kinetic study on the mechanism of β -O-4 ether cleavage in soda-anthraquinone pulping / G. Brunow, K. Poppius // *Paperi ja Puu.* 1981. T. 63. № 12. P. 783–785.
283. *Bronstad J.O.* Determination of trace amounts of 9,10-anthraquinone in aqueous system by differential pulse polarography / J.O. Bronstad, K.H. Schroeder, H.O. Friestad // *Analyt. chim. Acta.* 1980. Vol. 119. № 2. P. 243–249.
284. *Brownell H.H.* Spruce milled wood lignin and lignin-carbohydrate complex: molecular size and frequency of lignin-carbohydrate lineages / H.H. Brownell // *TAPPI.* 1970. Vol. 53. №7. P. 1278–1281.
285. *Brownell H.H.* Stability of the lignin-carbohydrate complex / H.H. Brownell // *TAPPI.* 1971. Vol. 54. №1. P. 66–71.
286. *Brunow G.* Cleavage of β -aryl ether bonds in phenolic lignin model compounds with anthraquinone and anthrone / G. Brunow, K. Poppius // *Acta Chem. Scand.* 1982. Vol. B36. № 6. P. 377–379.
287. *Cameron D.W.* Formation of aryl benzanthrones from anthraquinone-catalysed degradation of lignin / D.W. Cameron, E.L. Samuel // *Tetrahedron Letters.* 1979. № 32. P. 3035–3036.
288. *Cameron D.W.* Introduction of one-carbon units during anthraquinone-catalysed pulping of wood / D.W. Cameron // *Tetrahedron Letters.* 1981. Vol. 22. № 19. P. 1841–1842.
289. *Cameron D.W.* The effect of addition of quinonoid and hydroquinonoid derivatives in NSSC pulping / D.W. Cameron, A. Farrington, P.F. Nelson // *Appita.* 1982. Vol. 35. № 4. P. 307–315.
290. *Carlson U.* Influence of anthraquinone on the degradation of cellulose in alkaline media / U. Carlson, O. Samuelson // *Svensk papperstidn.* 1979. Vol. 82. № 2. P. 48–52.
291. *Carlson U.* Quinones as additives during soda cooking / U. Carlson, O. Samuelson // *J. Wood Chem. Technol.* 1981. Vol. 1. № 1. P. 43–59.
292. *Cassidy R.F.* The reactions of radiolabeled anthraquinone with wood constituents in soda pulping / R.F. Cassidy, L.E. Falk, C.W. Dence // *Svensk papperstidn.* 1981. T. 84. № 12. P. 94R–99R.
293. *Cha W.* High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram-level N-nitrosodimethylamine / W. Cha, P. Fox, B. Nalinakumari // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 566. P. 109–116.

294. *Coughlin R.W., Davoudzadeh F.* Lignin depolymerizes coal at 300 °C // *Nature*. 1983. Vol. 303. № 5920. P. 789–791.
295. *Daggar A.M., Fouteh C.L.* Kinetics and mechanism of acyl transfer by penicillin acylases // *Biotechnol. and Bioengineer. Symp.* 1983. №. 13. P. 41–52.
296. *Delmas M., Gaset A.* Studies on the sorption of As (III) on the synthetic gel Sodium potassium fluorophlogopite // *Ind. Alim., et agr.* 1987. Vol. 104. № 1/2. P. 45-51.
297. *Diaconescu V.* Chimismul dezincrustării sulfat în lumina cercetarilor actuale / *V. Diaconescu* // *Celuloza și hirtie*. 1964. Vol. 13. № 5–6. P. 189–200.
298. *Diaconescu V.* Stadiul actual în dezincrustarea cu polisulfuri / *V. Diaconescu, I. Costan* // *Celuloza și hirtie*. 1970. Vol. 19. №4. P.121-131. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-00-00.
299. *Dong Nam Shin, Jan W. Wijnen, Jan B.F.N. Engberts, Akihiro Wakisaka.* On the Origin of Microheterogeneity: A Mass Spectrometric Study of Dimethyl Sulfoxide-Water Binary Mixture // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105. P. 6759–6762.
300. *Doyle J.E.* Colorimetric determination of anthraquinone in pulping liquor, pulps, and papers from anthraquinone-assisted pulping / *J.E. Doyle, A.F. Wallis* // *Appita*. 1982. Vol. 36. № 2. P. 122–125.
301. *Drasen E.* Determination of anthraquinone // *Appita*. 1982. Vol. 36. № 2. P. 19–25.
302. *Dry M.E.* *Catalysis*. N.Y.: Beinholt Publishing Corp., 1988. P. 160–251.
303. *Elliott D.C.* *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 1981. №11. P. 186–187.
304. *Enkvist T.* New information on the reactions of lignin in Kraft pulping / *T. Enkvist, T. Ashorn, K. Hastbacka* // *Puze Appl. Chem.* 1962. № 5. P. 177–195.
305. *Farrington A.* The effect of anthraquinone on the alkaline degradation of lignin: gel filtration studies / *A. Farrington, P.F. Nelson, N. Vanderhoek* // *Appita*. 1979. Vol. 32. № 4. P. 300–304.
306. *Fleming B.I.* Polarographic analysis of soda-anthraquinone pulping liquor / *B.I. Fleming, G.J. Kubes, J. M. MacLeod* // *TAPPI*. 1979. Vol. 62. № 7. P. 55–58.
307. *Fleming B.I.* Soda pulping with nitrogenous redox catalysts / *B.I. Fleming, G.J. Kubes, J.M. MacLeod, H.I. Bolker* // *TAPPI*. 1979. Vol. 62. № 6. P. 57–60.
308. *Fleming B.L.* Sulfide as a reducing agent in kraft delignification / *B.L. Fleming, P.I. Bolker, G.J. Kubes* // *TAPPI*. 1980. Vol. 63. № 11. P. 73–77.
309. *Fleming B.* Soda pulping with anthraquinone — a mechanism / *B. Fleming, G.L. Kubes, I.M. MacLeod* // *TAPPI*. 1978. Vol. 61. № 6. P. 43–45.
310. *Frostell B.* *Pulp and paper industry* // 69 Annu. Meet. Techn. Sec. Can. Pulp. and Pap. Assoc. Montreal, 1983. P. 209–216.
311. *Fullerton T.J.* Anthraquinone condensation products formed during pulping / *T.J. Fullerton, B.I. Fleming* // *Svensk papperstidn.* 1980. Vol. 83. № 14. P. 396–397.
312. *Fullerton T.J.* Formation of 3-guaiacylbenzanthrone by the reaction of reduced forms of anthraquinone with quinone methides / *T.J. Fullerton, J.A. Hemmingson, G.J. Leary* // *J. Wood Chem. Technol.* 1982. Vol. 2. № 1. P. 97–113.

313. *Fullerton T.J.* Isolation of 3-guaiacylhenzanthrone from anthraquinone pulping liquors / T.J. Fullerton, S.P. Ahern // *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 1979. № 10. P. 457.
314. *Fullerton T.J.* Soda pulping with anthrahydroquinone / T.J. Fullerton // *Appita.* 1978. Vol. 32. № 2. P. 117–118.
315. *Fullerton T.J.* Soda-anthraquinone pulping. The advantages of using oxygen-free conditions / T.J. Fullerton // *TAPPI.* 1979. Vol. 62. № 8. P. 55–57.
316. *Garves K.* Homogeneous tritylation of cellulose in a sulfur dioxide-diethylamine-dimethyl sulfoxide medium // *J. Wood Chem. and Technol.* 1981. Vol. 1. № 2. P. 223-235.
317. *Geisz J.F., Friedman D.J., Olson J.M. et al.* New materials for Future Generations of III-V Solar Cell // Presented at the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting Denver. Colorado. September 8–11, 1998. 8 p.
318. *Ghosh K.L.* Quinone additives in soda pulping of hardwoods / K.L. Ghosh, V. Venkatesh, M.I. Chin // *TAPPI.* 1977. Vol. 60. № 11. P. 127–131.
319. *Gierer J.* Alkaline delignification in the presence of anthraquinone / anthrahydroquinone / J. Gierer, O. Lindeberg, I. Noren // *Holzforschung.* 1979. Bd. 33. № 6. P. 213–214.
320. *Gierer J.* Alkaline delignification in the presence of anthraquinone / anthrahydroquinone / J. Gierer, O. Lindeberg, I. Noren // *Holzforschung.* 1979. Bd. 33. H.6. P. 213–214.
321. *Gierer J.* Beitrage zur Chemie des alkalischen Holzaufschlusses / J. Gierer, I. Noren // *Papier.* 1981. Jg, 35, H. 10A. P. 18–24.
322. *Gierer J.* Chemistry of delignification / J. Gierer // *EUCEPA Symposium Helsinki.* 1980. Vol. 1. Paper 2. P. 2:1–2:31.
323. *Gierer J.* Chemistry of delignification / J. Gierer // *EUCEPA Symposium Helsinki.* 1980. Vol. 1. Paper 2. P. 2:1–2:31.
324. *Gierer J.* Reactions of lignin during sulfate cooking. V. Model experiments on the splitting of aryl-alkyl ether linkages by 2n NaOH and by white liquor / J. Gierer, B. Lenz, H.H. Wallin // *Acta Chem. Scand.* 1964. Vol. 18. № 6. P. 1469–1476.
325. *Gierer J.* The chemistry of delignification. 1 / J. Gierer // *Holzforschung.* 1982. Bd. 36. H. 1. P. 43–51.
326. *Gierer J.* The cleavage of β -mercaptoalkyl aryl ethers with alkali / J. Gierer, L.A. Smedman // *Acta Chem. Scand.* 1964. Vol. 18. № 5. P. 1244–1248.
327. *Gierer J.* Zur spaltung β -Hydroxy-alkyl-arylethern durch Alkali / J. Gierer, I. Kunze // *Acta Chem. Scand.* 1961. Vol. 15. №4. P. 803–807.
328. *Gierer J.* Zur spaltung β -Hydroxy-alkyl-arylethern durch Alkali / J. Gierer, I. Noken // *Acta Chem. Scand.* 1962. Vol. 16. № 7–8. P. 1976–1988.
329. *Gourang L.* Reduction products of anthraquinone. Soda-anthraquinone pulping of Norway spruce / L. Gourang, R. Cassidy, C.W. Dence // *TAPPI.* 1979. Vol. 62. № 7. P. 43–47.

330. *Gratzl J.S.* The reaction mechanisms of anthraquinone in alkaline pulping / J.S. Gratzl // EUCEPA Symposium, Helsinki. 1980. Vol. 2. Paper 12. P. 1–27.
331. *Harkin J.M.* Methods of Attacking the Problems of Lignin Structure, in «Recent Advances in Phytochemistry» / J.M. Harkin. New York, 1969. Vol. 2.
332. *Harkonen M., Nuojus P.* Wood Delignification // *Kemia-Kemi*. 1980. Vol. 7. № 3. P. 98–101.
333. *Harruff L.G.* Residual anthraquinone analysis by gas chromatography with electron capture detection / L.G. Harruff, M.A. Vazquez // TAPPI. 1981. Vol. 64. № 8. P. 109–110.
334. *Heikkila H.* Introduction of aldonic acid endgroups into cellulose by various oxidants / H. Heikkila, R. Sjostrom // *Cellul. Chem, and Technol*. 1975. Vol. 9. № 1. P. 3–11.
335. *Hocking M.B.* An investigation of anthraquinone-catalysed alkaline pulping via component modeling and ESR experiments / M.B. Hocking, H.L. Bolker, B.J. Fleming. // *Canad. J. Chem*. 1980. Vol. 58. № 18. P. 1983–1992.
336. *Holton H.H.* Better cooking with anthraquinone / H.H. Holton // *Pulp and Pap. Int*. 1978. Vol. 20. № 9. P. 49–52.
337. *Holton H.H.* Kraft pulping with anthraquinone / H.H. Holton, F.L. Chapman // TAPPI. 1977. Vol. 60. № 11. P. 121–125.
338. *Holton H.H.* Soda additive Softwood pulping / H.H. Holton // *Pulp and Paper Magazine of Canada*. 1977. Vol. 78. № 10. P. 19–24.
339. *Janson J.* Environmental biotechnology at viikki biocenter, university of helsinki. Research on the biodegradation of organopollutants and on new processes for the pulp and paper industry // *Kemia-Kemi*. 1984. Vol. 11. № 5. P. 348–351.
340. *Kamutzuki W.* Thermal decomposition of a chemical warfare agent simulant on TiO₂: adsorbate reactions with lattice oxygen as studied by infrared spectroscopy // *Papier (BRD)*. 1983. Bd. 37. № 9. P. 428–436.
341. *Keineso E., Iglesias P., Sanches F.* Technology of the delignification // *Invest. Techn. Pap*. 1981. Vol. 18. № 70. P. 911–929.
342. *Kleinert T.N.* Alkaline pulping studies. VI. Discussion of results and of the principles of rapid delignification / T.N. Kleinert // TAPPI. 1965. Vol. 48. № 8. P. 447–451.
343. *Kleinert T.N.* Lignin preparations from rapid Kraft pulping / T.N. Kleinert // *Pulp Paper Mag. Can*. 1966. Vol. 67. № 6. P. 299–307.
344. *Kleppe P.* A mill trial with addition of small amount of anthraquinone to kraft and polysulphite pulping / P. Kleppe // EUCEPA Symposium, Helsinki. 1980. Vol. 2. Paper 13. P. 1–13.
345. *Kosikova B.* Isolation of the lignin-carbohydrate complex / B. Kosikova, J. Policin, M. Dandarova-Vasatkova // *Holzforschung*. 1969. Vol. 23, H. 2. P. 37–43.
346. *Kosikova B.* The effect of anthraquinone on the reactivity of pulp components / B. Kosikova, J. Janson, O. Pekkala // *Paperi ja Puu*. 1980. T. 62. № 4. P. 229–230.

347. *Kosikova B.* The effect of anthraquinone/anthrahydroquinone on the properties of lignin-saccharide bonds in alkaline pulping of wood / B. Kosikova, D. Joniak // 1st Bratislava Symposium on Saccharides. Bratislava, 1981. P. 154.
348. *Kozlov I.A., Kuznetsov B.N.* Wood alkaline delignification with new pulping catalyst // Book of Proc. 6-th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Bodeaux, France. 2000. P. 413–416.
349. *Krishnasamy V., Balasubramanian K.* Structure refinement and impedance properties of polycrystalline orthorhombic yttrium substituted calcium titanate $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ ($x = 0,1-0,3$) // J. Indian Chem. Soc. 1984. Vol. 81. № 4. P. 332–334.
350. *Kubes G.J.* Alkaline pulping with additives / G.J. Kubes, B.I. Fleming, I.M. Bolker, H.I. MacLeod // Wood Sci. and Technol. 1980. Vol. 14. № 3. P. 207–228.
351. *Kuznetsov B.N., Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A.* Catalysis Today // The 6th Japan.–Sov. catalysis seminar. Osaka, 1981. P. 76–87.
352. *Kuznetsov B.N., Kitnkhai O.N., Gutschick D.* Crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and chemical compatibility studies of nanocrystalline $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) // Z. Anorg. Chem. 1982. Bd. 493. № 10. P. 149–157.
353. *Lai-Yuan-Zong.* Structural variation in dehydrogenation polymers of coniferil alcohol / Lai-Yuan-Zong, K.V. Sarkanen // Cellul. Chem. and Technol. 1975. Vol. 9. № 3. P. 239–245.
354. *Landucci L.L.* Quinones in alkaline pulping. Characterization of an anthrahydroquinone-quinone methide intermediate Part I. Soda-AQ // TAPPI. 1980. Vol. 63. № 7. P. 95–99.
355. *Landucci L.L.* Quinones in alkaline pulping. Characterization of an anthrahydroquinone-quinone methide intermediate Part II. Kraft Pulps // TAPPI. 1980. Vol. 63. № 8. P. 90–95.
356. *Lindeberg O.* Studies on the chemistry of delignification in alkaline media / O. Lindeberg // Chem. Commun. Univ. Stockholm. 1979. № 6. P. 1–51.
357. *Lindenfors S.* Additives in alkaline pulping — what reduces what? / S. Lindenfors // Svensk papperstidn. 1980. Bd. 83. № 6. P. 165–173.
358. *Lowendahl L.* Carbohydrate stabilization during kraft cooking with addition of anthraquinone / L. Lowendahl, O. Samuelson // Svensk papperstidn. 1977. Bd. 80. № 17. P. 549–551.
359. *Lowendahl L.* Carbohydrate stabilization during soda pulping with anthraquinone / L. Lowendahl, O. Samuelson // TAPPI. 1978. Vol. 61. № 2. P. 19–21.
360. *Lowendahl L.* Carbohydrate stabilization with anthraquinone during alkaline pulping / L. Lowendahl, O. Samuelson // Polymer Bull. 1978. Vol. 1. № 3. P. 205–210.
361. *Lynda G.* Low-kappa pulping without capital investment: using anthraquinone for low-kappa pulping / G. Lynda, S. Pitl, Y. Pitl // TAPPI Journal. 1987. Vol. 70. № 7. P. 95–100.

362. *MacLeod J.M.* The carbohydrate composition of soda-additive pulps / J.M. MacLeod, H. Iwase, H.I. Bolker // TAPPI Journal. 1984. Vol. 67. № 5. P. 123–124.
363. *MacLeod M.* International participation sparks discussion at wood chemistry meet / M. MacLeod // Pulp and Pap. Can. 1976. Vol. 77. № 11. P. 76–79.
364. *MacLeod M.* Yellow magic — anthraquinone pulping appears poised for success / M. MacLeod // Pulp and Paper Mag. Canada. 1979. Vol. 80. № 12. P. 54–56.
365. *Mao-Young M.* / M. Mao-Young, W.R. Camplei, R. Kencki // Chem. future: Proc. 29th IUPAC Congr., Cologne. Oxford ets., 1984. P. 347–354.
366. *Mathewa J.F.* / J.F. Mathewa, M.G. Tepylo, R.L. Eager // Can. J. Chem. Eng. 1985. Vol. 63. № 4. P. 686–689.
367. *Matsukura M.* On the heterogenous to delignification of spruce wood / M. Matsukura, A. Sakakibara // J. Japan Wood Res. Soc. 1969. Vol. 15. № 1. P. 35–39.
368. *Merewether J.W.* Lignin-carbohydrate complex in wood / J.W. Merewether // *Holzforschung*. 1957. Bd. 11, H. 1. P. 65–80.
369. *Michel J.M.* 3D-Biohybrid Systems: Applications in Drug Screening // Trends in Biotechnology. Vol. 20, № 3. P. 17–32.
370. *Mortimer R.D.* The analysis of anthraquinone in pulping liquors and pulp products by HPLC and TLC / R.D. Mortimer, B.I. Fleming // TAPPI. 1981. Vol. 64. № 11. P. 114–116.
371. *Musca G., Pop G., Giurca R.* Chemistry of Lignocellulose // Rev. Chim. (RSR). 1985. Vol. 36. № 7. P. 589–593.
372. *Myao S.* Studies on polysulphide cooking stabilization of hemicellulose to hot / S. Myao, I. Nakano, G. Takatsyra // J. Jap. Wood Research Soc. 1967. № 13. P. 202.
373. *Nilsson B.F.* Determination of 9,10-anthraquinone and some derivatives in pulping liquors / B.F. Nilsson, O. Samuelson // J. Wood Chem. Technol. 1982. Vol. 2. № 1. P. 47–56.
374. *Nomura Y.* Quinone additive cooking / Y. Nomura // Japan TAPPI. 1980. Vol. 34. № 1. P. 50–55.
375. *Obst J.R.* Effect of quinones and amines on the cleavage rate of β -0-4 ethers in lignin during alkaline pulping / J.R. Obst, N. Sanyer // TAPPI. 1980. Vol. 63. № 7. P. 111–114.
376. *Obst J.R.* Quinones in alkaline pulping. Ether cleavage of free phenolic units in lignin Part I. Reaction Mechanism / J.R. Obst, L.L. Landucci, N. Sanyer // TAPPI. 1979. Vol. 62. № 1. P. 51–59.
377. *Obst J.R.* Quinones in alkaline pulping. Ether cleavage of free phenolic units in lignin Part II. Thermodynamics of the Chemical Process / J.R. Obst, L.L. Landucci, N. Sanyer // TAPPI. 1979. Vol. 62. № 2. P. 34–39.
378. *Olson J.E.* Inorganic reactions during polysulfide cooking / J.E. Olson, O. Samuelson // Svensk papperstidn. 1966. Bd. 69. № 20. P. 703–710.
379. *Palenius I.* Modernisierungsvarianten von Kraftzellstoffbriken // Zellstoff und Papier (BRD). 1982. Bd.36. № 10A. P. 13–19.

380. *Pekkala O.* Some methods for acceleration of soda delignification / O. Pekkala // EUCEPA Symposium. Helsinki, 1980. Vol. 2. Paper 14. P. 1–19.
381. *Poller S., Miller E.* The Hydrothermal Synthesis of Zeolites // Chem. Techn. (DDR). 1985. Bd. 37. № 12. P. 327–341.
382. *Poller S. Miller E.* Catalysis, Science and Technology // Chem. Techn. (DDR). 1985. Bd/ 37. № 12. P. 517–520.
383. *Prokopowski P.* Katalityczne gotowanie celulozy // Wochenbl. Papierfarb. 1982. Bd. 110. № 6. P. 181–185.
384. *Ramalingan K.V.* Aspects of Industrial chemistry of cellulose-1 / K.V. Ramalingan — Man-made textiles in India. Vol. 24. P. 198–208.
385. Reactions of lignin during sulfate cooking. III. The splitting of aryl-alkyl ether bonds in milled wood lignin by alkali / J. Gierer, B. Lenz, I. Noren et al. // TAPPI. 1964. Vol. 47. №4. P. 233–239.
386. *Ruoho K.* Improved stabilization of carbohydrates by the oxygenquinone system / K. Ruoho, E. Sjoström // TAPPI. 1973. Vol. 61. № 7. P. 87–88.
387. *Saka S.* Fiber surface structure, and fiber liberation in soda-anthraquinone kraft and, soda pulps as determined by conventional electron microscopy / S. Saka, R. Thomas // Wood and Fiber. 1982. Vol. 14. № 2. P. 144–158.
388. *Saka S.* Topochemistry of delignification in Douglas-fir wood with soda, soda-anthraquinone, and kraft pulping as determined by SEM-EDXA / S. Saka, R.J. Thomas, J.S. Gratzl, D. Abson // Wood Sci. and Technol. 1982. Vol. 16. № 2. P. 139–152.
389. *Samuelson O.* Influence of oxygen during soda cooking with anthraquinone addition / O. Samuelson, B. Wennergren // Cellul. Chem. and Technol. 1979. Vol. 13. № 3. P. 357–362.
390. *Samuelson O.* Spent liquors from sodium hydroxide cooking with addition of anthraquinone / O. Samuelson, L. Sjöberg // Cellul. Chem. and Technol. 1978. Vol. 12. № 4. P. 463–472.
391. *Samuelson O.* The impact of polysaccharide chemistry on the wood pulp industry / O. Samuelson // Reprinted from 27 th International congress of Pure and Applied Chemistry. Pergamon Press. Oxford and New York. 1980. P. 291–298.
392. *Samuelson O.* Carbohydrate reactions during alkaline cooking with addition of quinines / O. Samuelson // Pulp and Paper Mag. Canada. 1980. Vol. 81. № 8. P. 188–190.
393. *Sheppard W.L., Lipinsky E.S.* Ethanol fermentation from biomass resources: current state // Biomass untill. Proc. NATO adv. Stud. inst. N.Y.; L., 1983. P. 656–658.
394. *Simard G.L.* The effect of reducing agents on anthraquinone pulping / G.L. Simard, J.M. Genco, K.E. Henrickson // TAPPI. 1979. Vol. 62. № 5. P. 91–92.
395. *Solantausta Y., McKeough P.* Fast Pyrolysis Bio-oil Production and Upgrading // Bioenergy-84. Vol. 3: Biomass conversion: proc. int. conf. on Bioenergy. L.: Elsevier, 1985. P. 1–8.

396. *Soltes E.J., Lin Shin-Chien K.* Energetics of producing agricultural sources of cellulose // *Biotechnology and Bioengineering Symp.* 1983. № 13. P. 53–84.
397. *Soni P.L.* Catalytic Processes in Industry // *J. Sci. and Ind. Res.* 1984. Vol. 43. № 11. P. 589–594.
398. *Spencer E.W.* Effect of soda-anthraquinone pulping conditions on holocellulose fibers / E.W. Spencer // *TAPPI Journal.* 1983. Vol. 20. № 2. P. 85–88.
399. *Surma-Slusarska B.* Catalyzed alkaline sulfur, free pulping / B. Surma- Slusarska, W. Surewicz // *Przegi. papiern.* 1982. T. 38. № 1. P. 3–6.
400. The behavior of lignin in alkaline pulping. II. Model experiments with aryl β -aryl-alkyl ethers / E. Adler, I. Falkahag, J. Marton et al. / *Acta Chem. Scand.* 1964. Vol. 18. № 5. P. 1313–1314.
401. Untersuchung des Bindungscharakters des Lignin-Saccharid-Komplexes, isoliert aus methylliertem Holz / B. Kosikova, J. Policin, M. Dandarova-Vasatkova et al. // *Holzforschung.* 1969. Bd. 23, H. 2. P. 43–47.
402. *Valois M., Akim Ed., Lombard B.* Forest Products Annual Market Review 2015–2016, Ch. 8 “Paper, paperboard and woodpulp” // United Nations, Geneva, 2016, P. 289.
403. *Veel F.J., Whelley P.L.* Catalytic Processing of Biomass // *Convers. and Recycl.* 1981. Vol. 4. № 2. P. 47–57.
404. *Vereshchagin S.N., Anshits A.G., Sokolovskii V.D.* Oxidative Elongation of Lower Paraffins // *React. Kinet. and Catal. Lett.* 1981. Vol. 18. № 1/1. P. 139–142.
405. *Viliava, T.R., Bredenberg J.B-son.* Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Phytomass by Cellulase from *Trichoderma Reesei* // *Holzforschung.* 1986. Bd. 40. № 4. P. 211–219.
406. *Virkola N.E.* Would Anthraquinone be Economical in Your Pulp Mill? // *TAPPI.* 1981. Vol. 64. № 6. P. 51–53.
407. *Vuorinen T.* Effect of solvents on the oxygen oxidation of polysaccharides / T. Vuorinen, E. Sjostrom // *J. Wood Chem. Technol.* 1982. Vol. 2. № 2. P. 129–145.
408. *Wallis A.F.* Effect of anthraquinone on the alkaline degradation of polysaccharides / A.F. Wallis, R.H. Wearae // *Wood and Pulp. Chem.: Int. Symp. Vancouver: Techn. Pap.,* 1985. P. 89–92.
409. *Wandelt P.* Katalizowane alkaliczne roztwarzanie beziarkowe. Matematyczna interpretacja wplywu dawki katalizatora / P. Wandelt // *Prz. pap.* 1981. Vol. 37. № 1. P. 8–9.
410. *Wayman M., Tsuyuki S.* Collagen strip with immobilized luciferase for atp bioluminescent determination // *Biotechnol. and Bioeng.* 1985. № 15. P. 167–177.
411. *Werthemann D.P.* Sulfide and anthraquinone-like catalysts delignify wood via different chemical mechanisms in alkaline pulping / D.P. Werthemann // *TAPPI.* 1982. Vol. 65. № 7. P. 98–101.
412. *Werthemann D.P.* Wood and process-independent parameter for measuring the efficacy of anthraquinone — like additives in soda pulping / D.P. Werthemann, O.I. Pekkala // *Trans.techn. sect.* 1980. Vol. 6. № 3. P. 77–81.

413. *Whyte T.E., Dalla Bella R.A.* Organic technology // Catal. Rev. 1982. Vol. 24. № 4. P. 567-598.
414. *Willcoff H.A.* Organic processes of the future: technological implications // Pure and Appl. Chem. 1986. Vol. 58. № 6. P. 937-946.
415. *Yamaguchi A.* Operating experience with the MOXY process and quinoid compounds / A. Yamaguchi // TAPPI. 1983. Book 2. P. 544-548.
416. *Yermakov Yu. I., Startsev A.N., Kuznetsov B.N., Burmistrov V.A.* Thiophene hydrogenolysis on supported molybdenum catalysts prepared through $\text{MO}(\text{n-C}_3\text{H}_5)_4$ // React. Kinet. and Catal. Lett. 1980. Vol. 14. № 2. P. 155-160.
417. *Yermakov Yu .I., Kuznetsov B.N.* Supported metallic catalysts prepared by decomposition of surface organometallic complexes // J. Mol. Catal. 1980. Vol. 9. № 1. P. 13-40.
418. *Yermakov Yu. I.* Catalysis by supported complexes / Yu.I. Ermakov, B.N. Kuznetsov, B.A. Zakharov. Amsterdam; Oxford: New York: Elsevier sci. publ. Co., 1981. 552 p.
419. *Yoshikata Koga, Yasutoshi Kaasahara, Kasumi Yoshino, Keiko Nishikawa.* Mixing Schemes for Aqueous Dimethyl Sulfoxide: Support by X-ray Diffraction Data // J. of Solution Chemistry. 2001. Vol. 30. № 10. P. 885-893.
420. *Zakharov A.G., Prusov A.N.* In the book: Chemistry of Polysaccharides / Editor: Gennady E. Zaikov. Copyright 2005 by Koninklijke Brill NV, Leiden. The Netherlands. Koninklijke Brill NV incorporates the imprints Brill Academic Publishers, Vartinus Nijhooff Publishers and VSP. P. 150-220.
421. *Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I., Prusov A.N., Girichev G.V.* Application of mass spectrometry for water sorption study on cellulose materials // J. Molecular Liquid. 2003. № 103-104. P. 161-167.

Для заметок

Монография

И.А. Козлов, В.А. Пашинин

**Индикация в различных природных средах
агрессивных и радиоактивных химических веществ
и методы их утилизации и конверсии**

Дизайн и верстка: *В.В. Кожемякин*
Корректор *Н.К. Базанова*

Подписано в печать 23.03.2022. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Объем 18,5 п.л. Тираж 300 экз. Печать цифровая.

Отпечатано в ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ)
121353, Москва, ул. Давыдовская, 7.
Завод № 1. Тираж 25 экз.