

DOI: 10.17516/1998-2836-0301

EDN: IXOCUP

УДК 661.728.7

Intermediate Flax Straw-Derived Cellulose

Yu. A. Gismatulina*

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
(IPCET SB RAS)
Biysk, Russian Federation*

Received 25.02.2022, received in revised form 16.06.2022, accepted 26.07.2022

Abstract. Due to the shortage of traditional cellulose-containing raw materials, the search for new sources of cellulose is of paramount importance. The aim of the work was to obtain cellulose from flax straw by a modified alkaline method. The effect of the concentration of sodium hydroxide solution, duration and temperature on the yield and properties of the target cellulose is investigated. Optimal conditions of alkaline treatment were established: sodium hydroxide concentration – 4 %; temperature – 90–95 °C; duration – 4 hours. Under the developed conditions, a sample of cellulose was obtained with a yield of 39.5 % in terms of feedstock, while the mass fractions of α -cellulose were 87.5 %, acid-insoluble lignin was 2.60 %, ash was 0.30 %, pentosans were 4.7 %, and the degree of polymerization was 550. The ways of using cellulose from flax straw as a component in composite paper, where high strength of the product is not required, are proposed.

Keywords: intermediate flax straw, alkaline delignification, alkaline method, cellulose, paper.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the state assignment for project 121061500030-3.

Citation: Gismatulina, Yu. A. Intermediate flax straw-derived cellulose. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(3), 377–386. DOI: 10.17516/1998-2836-0301



Целлюлоза из соломы льна-межеумка

Ю. А. Гисматулина

*Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИПХЭТ СО РАН)
Российская Федерация, Бийск*

Аннотация. В связи с дефицитом традиционного целлюлозосодержащего сырья поиск новых источников целлюлозы имеет первостепенную значимость. Цель работы – получение целлюлозы из соломы льна-межеумка модифицированным щелочным способом. Исследовано влияние концентрации раствора гидроксида натрия, продолжительности и температуры на выход и свойства целевой целлюлозы. Установлены оптимальные условия щелочной обработки: концентрация гидроксида натрия – 4 %; температура – 90–95 °С; продолжительность – 4 ч. В разработанных условиях получен образец целлюлозы с выходом 39,5 % в пересчете на исходное сырье, при этом массовые доли α -целлюлозы – 87,5 %, кислотонерастворимого лигнина – 2,60 %, золы – 0,30 %, пентозанов – 4,7 %, степень полимеризации – 550. Предложены пути использования целлюлозы из соломы льна-межеумка в качестве компонента в композиционной бумаге, где не требуется высокая прочность изделия.

Ключевые слова: солома льна-межеумка, щелочная делигнификация, щелочной способ, целлюлоза, бумага.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке проекта госзадания Минобрнауки 121061500030-3.

Цитирование: Гисматулина, Ю. А. Целлюлоза из соломы льна-межеумка / Ю. А. Гисматулина // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(3). С. 377–386. DOI: 10.17516/1998-2836-0301

Введение

В связи с дефицитом традиционного целлюлозосодержащего сырья исследователи всего мира ведут поиски новых источников целлюлозы [1, 2], рассматривая растительное ежегодно возобновляемое сырье, в том числе лубяное [3]. Весомый аргумент в пользу производства льняной целлюлозы – благоприятное влияние на окружающую среду при возделывании льняных культур, за счет аккумуляции растениями солей тяжелых металлов из почвы [4]. Кроме того, привлекательность переработки льна обусловлена коротким циклом роста, доступностью, широкой распространенностью и быстрой возобновляемостью сырья [5].

Большое количество исследований посвящено получению целлюлозы из волокна льна-долгунца, в котором массовая доля (м.д.) целлюлозы составляет до 87 % [6, 7]. Напротив, исследований по получению целлюлозы из соломы льна несправедливо мало. Однако переработка льняной соломы является весьма высококорентабельной, поскольку затраты на возделывание полностью окупаются продукцией из масличного семени, обладающего ценными пищевыми

и лечебными свойствами. Льняная солома – это многотоннажные отходы производства масличного семени, по утилизации которых нет готовых решений, и они сжигаются на полях, тем самым представляя серьезную угрозу окружающей среде.

Имеются единичные исследования по выделению целлюлозы из волокна льна-межеумка [8], однако вопрос по переработке соломы льна-межеумка в целлюлозу остается открытым. Для получения целлюлозы необходимо провести делигнификацию сырья. М.д. целлюлозы в соломе льна-межеумка находится на высоком уровне – 56 %, при этом м.д. лигнина варьируется в диапазоне 17–23 %. Низкое содержание лигнина и его принципиальное отличие от древесного является еще одной сильной стороной льняного сырья, что позволяет выделять целлюлозу по экологически безвредной («зеленой») технологии в более щадящих условиях со сниженным потреблением энергии и химикатов, в частности без использования серы и хлора, и, соответственно, с минимальным негативным воздействием на окружающую среду [9, 10].

Щелочной способ делигнификации является основным для получения целлюлозы широкого профиля из недревесного сырья [9], преимущественно для бумажной промышленности [11].

В связи с необходимостью расширения сырьевой базы для бумажной промышленности в данном исследовании рассматривается солома льна-межеумка в качестве нового сырья. А поскольку сегодняшние тренды диктуют требования к производству целлюлозы, базирующиеся на энергосберегающих и химически безопасных процессах, исключающих использование серо- и хлорсодержащих реагентов, то целью работы являлось получение целлюлозы из соломы льна-межеумка модифицированным щелочным способом, который заключается в последовательной обработке сырья разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты.

Материалы и методы

В данной работе в качестве сырьевого источника использовалась солома льна-межеумка, (Алтайский край, РФ, 2020 г.) с химическим составом: жировосковая фракция – 2,8 %, зольность – 3,82 %, кислотонерастворимый лигнин (далее – лигнин) – 20,6 %, пентозаны – 18,2 %, целлюлоза по Кюршнеру – 51,5 %. Сырье было измельчено до размера фракции 10–15 мм.

Модифицированный щелочной способ включает в себя следующие стадии: предварительный гидролиз, щелочная обработка, азотнокислая обработка и промывка растворами гидроксида натрия и азотной кислоты. Модуль для проведения процесса был выбран 1:20. Разработка данного способа получения целлюлозы заключалась в установлении оптимальных условий ключевой стадии процесса – щелочной обработки. Изучалось влияние концентрации раствора гидроксида натрия, продолжительности и температуры процесса на выход целлюлозы и м.д. лигнина в ней. Остальные стадии были неизменны. Предварительный гидролиз проводили 0,2%-ным раствором азотной кислоты при температуре 90–95 °С в течение 1 ч. При азотнокислой обработке использовали 4%-ный раствор азотной кислоты при температуре 90–95 °С в течение 6 ч. Промывку проводили последовательно 1%-ным раствором гидроксида натрия, а затем 1%-ным раствором азотной кислоты. После этого целлюлозу фильтровали, промывали до нейтральной реакции промывных вод, высушивали до влажности 7–10 % и взвешивали с точностью 0,1 г для расчета выхода в пересчете на исходное сырье. М.д. α -целлюлозы, лигнина, золы, пентозанов и степень полимеризации (СП) были определены по стандартным методам анализа целлюлозы [12].

Эксперименты были проведены в трехкратной повторности. Опытные данные были статистически обработаны, аппроксимированы, построены уравнения регрессии. Коэффициент детерминации R^2 выхода целлюлозы и м.д. лигнина для всех уравнений регрессий несущественно отличается от единицы, что свидетельствует о хорошем согласовании опытных и расчетных данных. Работа выполнена с использованием приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Обсуждение результатов

Первая стадия модифицированного щелочного способа получения целлюлозы – предварительный гидролиз – приводит к разрыву лигноцеллюлозной матрицы, удалению жиро- и водорастворимых веществ и частично гемицеллюлоз [13]. Вторая стадия – щелочная обработка – является основной делигнифицирующей стадией, на которой разрушаются структурные связи между лигнином и сложными углеродными структурами, разрушается структура лигнина [11, 13]. На третьей стадии – азотнокислой обработки – происходит удаление гемицеллюлозы и извлечение остатков нерастворившегося лигнина. Затем следуют стадии промывки продукта раствором щелочи (для растворения и удаления лигнина, в том числе осевшего на волокнах целлюлозы) и раствором азотной кислоты (для снижения золы путем удаления катионов Na). Преимущество щелочной обработки заключается в легкой растворимости лигнина однолетних и многолетних растений и отходов сельского хозяйства при малой концентрации и атмосферном давлении [9]. Щелочная обработка однолетних растений и соломы сельскохозяйственных культур проводится в следующих условиях: концентрация гидроксида натрия 0,4–10,0 %, температура 70–140 °С, продолжительность 0,3–6 ч, модуль проведения процесса 1:8–1:12 [13, 14]. Блок-схема получения целлюлозы из соломы льна-межеумка представлена на рис. 1.

К целлюлозе для бумажной промышленности не предъявляются такие жесткие требования, как к целлюлозе для химической модификации. В бумажной промышленности находят применение образцы целлюлозы разного качества в зависимости от сорта бумаги. Свою область применения находят образцы целлюлозы с содержанием лигнина вплоть до 6 %. Имеются сорта бумаги для типографии, глубокой печати и других областей применения, для которых допустимо содержание зольности до 14 %. Однако м.д. α -целлюлозы при этом должна быть не менее 85,5 % [15]. Поскольку известно, что содержание лигнина и золы в бумаге нежелательно, так как они придают волокнам жесткость и ломкость, понижают белизну и долговечность бумаги [16], то для нахождения оптимальных условий получения целлюлозы была поставлена

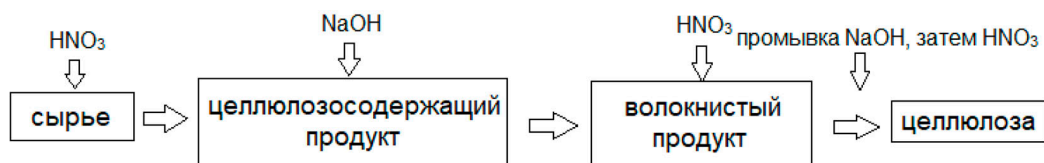


Рис. 1. Блок-схема получения целлюлозы из соломы льна-межеумка модифицированным щелочным способом

Fig. 1. Block diagram of cellulose isolation from intermediate flax straw by the modified alkaline method

задача нахождения максимального выхода целлюлозы при м.д. лигнина не более 3 % (выбран средний диапазон, подходящий для большинства сортов бумаги).

Первым изучаемым параметром щелочной обработки соломы льна-межеумка, влияющим на выход и качество целлюлозы, являлась концентрация раствора гидроксида натрия при проведении процесса, остальные параметры были выбраны следующие: температура – 95 °С, продолжительность – 6 ч, модуль – 1:20. Концентрацию гидроксида натрия варьировали от 2 до 8 %. На рис. 2 представлены графики, полученные аппроксимированием экспериментов.

На рис. 2 показано, что м.д. лигнина при концентрации гидроксида натрия, равной 2 %, составляет 3,20 %, что незначительно, но все же превышает установленные требования по м.д. лигнина не более 3 %. Обработка 4%-ным раствором гидроксида натрия приводит к высокому выходу 37,8 % – при содержании лигнина менее 3 % (а именно 1,95 %). В дальнейшем увеличение концентрации раствора гидроксида натрия более 4 % нет необходимости, так как это приводит к более низкому выходу целлюлозы – 33,6 % без существенного снижения м.д. лигнина, что является нецелесообразным.

Вторым изучаемым параметром щелочной обработки соломы льна-межеумка, влияющим на выход и качество целлюлозы, являлась температура проведения процесса, остальные параметры были выбраны следующие: концентрация гидроксида натрия – 4 %, продолжительность – 6 ч, модуль – 1:20. Температуру варьировали от 60 до 100 °С. На рис. 3 представлены графики, полученные аппроксимированием экспериментов.

Из рис. 3 следует, что условие достижения м.д. лигнина менее 3 % выполняется при температуре 95–100 °С. Проведение щелочной обработки при температуре, равной 95 °С, приводит к высокому выходу целлюлозы 36,9 %, при выполнении заданных ограничений по лигнину. Температура 90 °С также является допустимой при проведении щелочной обработки и позво-

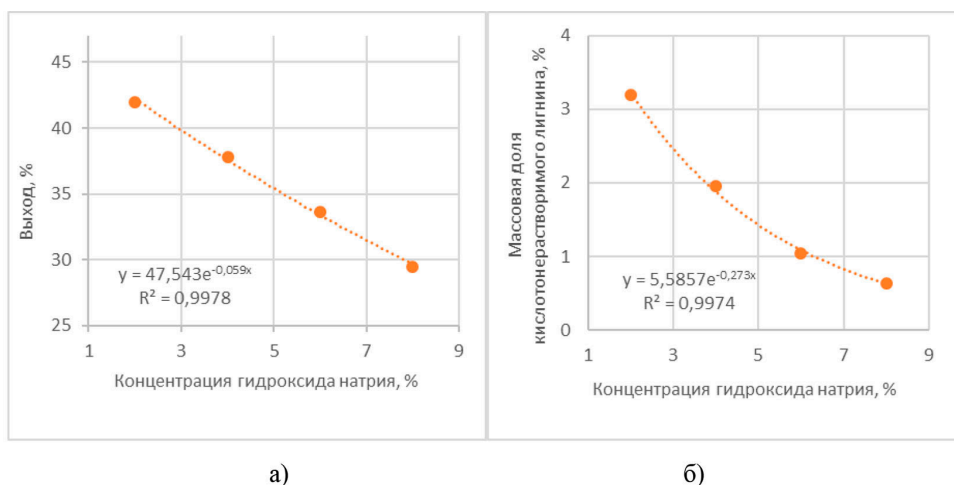


Рис. 2. Влияние концентрации гидроксида натрия на выход (а) и м.д. кислотонерастворимого лигнина (б) целлюлозы из соломы льна-межеумка

Fig. 2. NaOH concentration plotted against (a) yield and (b) acid-insoluble lignin content of intermediate flax straw-derived cellulose

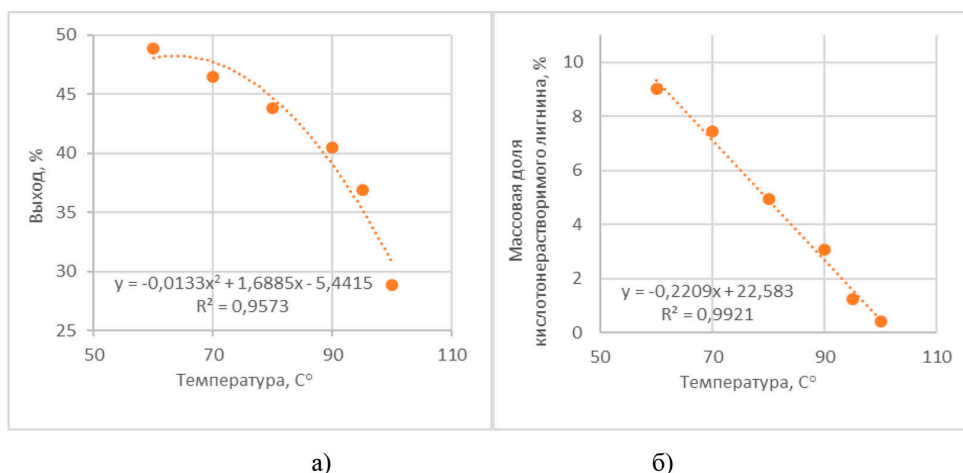


Рис. 3. Влияние температуры щелочной обработки на выход (а) и м.д. кислотонерастворимого лигнина (б) целлюлозы из соломы льна-межеумка

Fig. 3. Alkali treatment temperature plotted against (a) yield and (b) acid-insoluble lignin content of intermediate flax straw-derived cellulose

ляет получить выход конечного продукта выше на 3,6 %, при этом м.д. лигнина незначительно превышает 3 % (3,06 %). Несмотря на выполнение условия по м.д. лигнина не более 3 %, проведение щелочной обработки при температуре 100 °С является нецелесообразным, поскольку значительно снижается выход до 28,9 % при м.д. лигнина 0,43 %. Такое высокое качество целлюлозы не требуется для большинства сортов бумаги, следовательно, оптимальный диапазон температуры для проведения щелочной обработки – 90–95 °С.

Третьим изучаемым параметром щелочной обработки соломы льна-межеумка, влияющим на выход и качество целлюлозы, являлась продолжительность проведения процесса, остальные параметры были выбраны следующие: концентрация гидроксида натрия – 4 %, температура – 95 °С, модуль – 1:20. Продолжительность процесса варьировали от 2 до 8 ч. На рис. 4 представлены графики, полученные аппроксимированием экспериментов.

Графики, представленные на рис. 4, указывают на то, что содержание лигнина менее 3 % устанавливается при продолжительности процесса 4 ч. Увеличение времени щелочной обработки более 4 ч является неблагоприятным условием, так как происходит снижение выхода продукта при несущественном снижении лигнина.

Разработаны условия щелочной обработки в процессе получения целлюлозы модифицированным щелочным способом из соломы льна-межеумка: концентрация гидроксида натрия – 4 %; температура – 90–95 °С; продолжительность – 4 ч. В таких условиях был получен образец целлюлозы из соломы льна-межеумка с выходом 39,5 % в пересчете на исходное сырье, при этом м.д. α -целлюлозы – 87,5 %, лигнина – 2,60 %, золы – 0,30 %, пентозанов – 4,7 %, СП – 550. На рис. 5 представлен химический состав исходного сырья и готовой целлюлозы.

Полученный образец целлюлозы соответствует показателям качества, предъявляемым к целлюлозе для бумажной промышленности. В частности, м.д. α -целлюлозы составляет 87,5 %, что выше необходимого минимума для целлюлозы, используемой в бумажной промышленности – 85,5 % [15]. М.д. лигнина, золы и пентозанов составляют 2,60 %, 0,30 % и 4,7 %

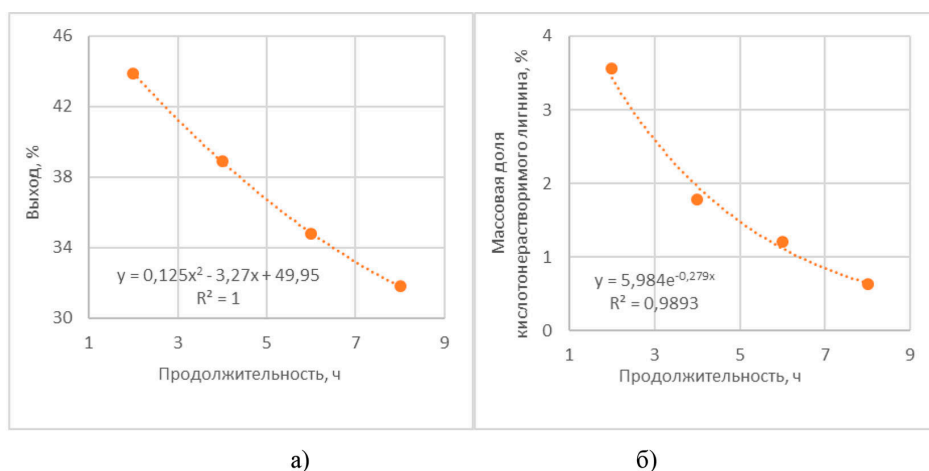


Рис. 4. Влияние продолжительности щелочной обработки на выход (а) и м.д. кислотонерастворимого лигнина (б) целлюлозы из соломы льна-межеумка

Fig. 4. Alkali treatment time plotted against (a) yield and (b) acid-insoluble lignin content of intermediate flax straw-derived cellulose

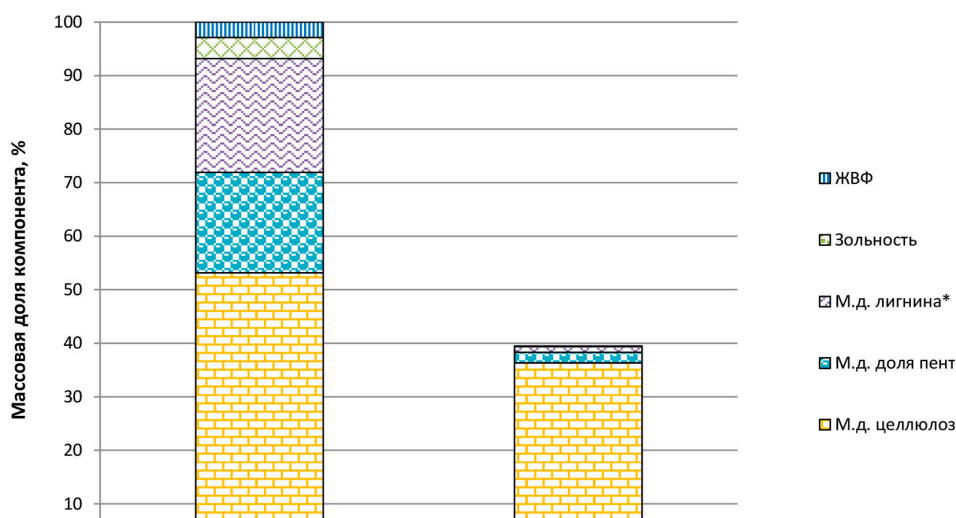


Рис. 5. Химический состав исходного сырья и готовой целлюлозы

Fig. 5. Chemical composition of pristine feedstock and finished cellulose

соответственно, что также отвечает нормативным пределам для целлюлозы, используемой в бумажной промышленности [16]. Данный компонентный состав предполагает хорошие бумагообразующие свойства целлюлозных волокон. Обязательным требованием, предъявляемым к целлюлозе для бумажной промышленности, является наличие пентозанов на уровне 2–10 %, так как они улучшают бумагообразующие свойства волокон, способствуют процессу размла волокон, облегчая диспергирование и фибрилляцию, формированию межволоконных связей в бумаге и повышению прочности листа. Снижение м.д. пентозанов в целлюлозной массе ниже 2 % не допустимо, так как приводит к снижению бумагообразующих свойств волокон. При

содержании пентозанов выше 10 % бумага начинает приобретать нежелательные свойства: повышенную жесткость, прозрачность и ломкость [16].

Единственный показатель, не соответствующий требованиям, предъявляемым к целлюлозе для бумажной промышленности, – это СП, которая должна быть не менее 1000, а у целлюлозы из соломы льна-межеумка ниже практически в 2 раза (550). Низкая СП может привести к излишней рваности волокон в процессе размола и, как следствие, малому количеству фибрилл. Низкая СП целлюлозы из соломы льна-межеумка обусловлена природной особенностью сырья, а именно высоким содержанием низкомолекулярной фракции целлюлозы в исходном сырье. Опираясь на низкое значение СП образца целлюлозы из соломы льна-межеумка, коротковолокнистость и специфику недревесного растительного сырья [17], можно предположить, что волокна целлюлозы из соломы льна-межеумка являются коротковолокнистыми, тонкими и гибкими, что будет оказывать позитивное влияние на сцепление волокон при формировании бумажного листа. Предположительно стадия азотнокислой обработки в процессе выделения целлюлозы из соломы льна-межеумка модифицированным щелочным способом (рис. 1) заменяет необходимость пропускания полупродукта через фибриллирующие механизмы. Применение коротковолокнистых полуфабрикатов в композиции бумаги способствует равномерности вырабатываемой бумаги, повышению ее показателей сопротивления, истирания [17] и прочности [11]. Так, добавление целлюлозной волокнистой массы из мальвы, сальфии и лугового сена к березовой волокнистой массе обеспечивает более высокую прочность бумаги [11]. Авторами [18] установлена возможность применения рафинерной механической массы из льняной костры в смеси с макулатурной массой для производства продукции с невысокими требованиями к прочностным свойствам (бумага санитарно-гигиенического назначения). Использование недревесного сырья уменьшит давление на рынок древесины и приведет к увеличению площади лесов и правильно используемых пастбищ во всем мире, что поспособствует уменьшению выбросов CO₂ одной из самых энергоемких отраслей в мире.

Использование традиционных делигнифицирующих технологий для получения целлюлозы из соломы масличного льна не представляется возможным, исходя из химического состава сырья и природы лигнина. Использование льняной соломы для получения целлюлозы может быть реализовано на небольших установках с доступным оборудованием, разбавленными растворами простых реактивов, которые могут использоваться неоднократно [2], что удовлетворяет современным экологическим требованиям, переходу к экономике замкнутого цикла, и получению широкого спектра продуктов от льняного масла до целлюлозно-бумажной продукции из одного вида растительного сырья.

Целлюлоза из соломы льна-межеумка может расширить сырьевую базу целлюлозно-бумажной отрасли и может выступать в качестве компонента в композиционной бумаге, упаковочной бумаге или использоваться самостоятельно для получения особых сортов бумаги, где не требуется высокая прочность изделия, в частности для бумаги специального назначения, разрыв которой гарантирует четкую высечку при повреждении. Можно предположить использование целлюлозы из соломы льна-межеумка для упаковочной бумаги, но технология изготовления и оборудование будут принципиально отличаться от традиционной технологии.

Выводы

Разработан модифицированный щелочной способ получения целлюлозы из отхода производства масличного семени – соломы льна-межеумка. Исследовано влияние концентрации раствора гидроксида натрия, продолжительности и температуры основной стадии процесса – щелочной обработки на выход и свойства целлюлозы. Установлено, что оптимальными условиями щелочной обработки являются: концентрация гидроксида натрия – 4 %; температура – 90–95 °С; продолжительность – 4 ч. В разработанных условиях был получен образец целлюлозы с выходом 39,5 % в пересчете на исходное сырье, при этом м.д. α-целлюлозы – 87,5 %, лигнина – 2,60 %, золы – 0,30 %, пентозанов – 4,7 %, СП – 550. Предложены пути использования целлюлозы из соломы льна-межеумка в качестве компонента в композиционной бумаге, упаковочной бумаге и/или для получения особых сортов бумаги, где не требуется высокая прочность изделия, а использование древесины невозможно или нецелесообразно. Результаты исследования указывают на потенциал расширения сырьевой базы для целлюлозно-бумажной отрасли новым целлюлозосодержащим сырьем – соломой льна-межеумка.

Список литературы / References

1. Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Мискантус гигантский сорта «КАМИС» – новое сырье для нитратов целлюлозы. *Журнал Сибирского Федерального университета. Химия* 2020. 13(4), 565–577. [Korchagina A. A., Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Zolotukhin V.N., Bychin N.V., Sakovich G.V. Miscanthus × giganteus var. KAMIS as a new feedstock for cellulose nitrates. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2020. 13(4), 565–577. (In Russ.)].
2. Kashcheyeva E.I., Skiba E.A., Zolotukhin V.N., Budaeva V.V. Recycling of nitric acid solution in chemical pretreatment of oat hulls for biorefining. *BioResources* 2020. 15(1), 1575–1586.
3. Manian A.P., Cordin M., Pham T. Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review. *Cellulose* 2021. 28(13), 8275–8294.
4. Лен в пороховой промышленности. Научное издание, доп. и перер. / под. ред. С.И. Григорова. М: ФГУП «ЦНИИХМ», 2015. 348 с. [Flax in powder industry. Under Ed. S.I. Grigorov. Moscow, 2015. 348. (In Russ.)].
5. Papadopoulou E., Bikiaris D., Chrysafis K., Wladyka-Przybylak M., Wesolek D., Mankowski J., Kolodziej J., Baraniecki P., Bujnowicz K., Gronberg V. Value-added industrial products from bast fiber crops. *Industrial Crops and Products* 2015. 68, 116–125.
6. Makarov I.S., Golova L.K., Vinogradov M.I., Egorov Y.E., Kulichikhin V.G., Mikhailov Y.M. New Hydrated Cellulose Fiber Based on Flax Cellulose. *Russian Journal of General Chemistry* 2021. 91(9), 1807–1815.
7. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2014. 7(1), 63–70. [Levdansky V.A., Levдansky A.V., Kuznetsov B.N. Method of obtaining from flax the cellulosic product with high content of alfa-cellulose. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2014. 7(1), 63–70. (In Russ.)].
8. Titov V.A., Stokozenko V.G., Titov Y.V., Moryganov A.P. Pulping of flax raw materials using plasma-chemical treatment. *High Energy Chemistry* 2015. 49(6), 459–464.

9. Danielewicz D., Surma-Ślusarska B. Miscanthus × giganteus stalks as a potential non-wood raw material for the pulp and paper industry. Influence of pulping and beating conditions on the fibre and paper properties. *Industrial Crops & Products* 2019. 141, 111744.

10. Павлов И.Н., Кухленко А.А., Севастьянова Ю.В. Гидротропная варка мискантуса для получения целлюлозы. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2019. 12(4), 483–493. [Pavlov I.N., Kukhlenko A.A., Sevastyanova Yu.V. Hydrotropic pulping of Miscanthus to obtain pulp. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2019. 12(4), 483–493. (In Russ.)].

11. Höller M., Lunze A., Wever C., Deutschle A.L., Stücker A., Frase N., Pestsova E., Spiess A.C., Westhoff P., Pude R. Meadow hay, *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby and *Silphium perfoliatum* L. as potential non-wood raw materials for the pulp and paper industry. *Industrial Crops & Products* 2021. 167, 113548.

12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 [Obolenskaya A.V., El'nickaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. Moscow: Ecology, 1991. 320 (In Russ.)].

13. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. М.: Экология, 1994. 592 [Nepenin N.N., Nepenin Yu.N. Cellulose Technology. 3 Vols. Vol. III. Cellulose Purification, Drying and Bleaching. Other Pulping Methods. Moscow: Ecology, 1994. 592. (In Russ.)].

14. Hu F., Ragauskas A. Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry. *BioEnergy Research* 2012. 5, 1043–1066.

15. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 1142 [New Reference Book for Chemist and Engineer. Feedstock and Products of Organic and Inorganic Industry. Part II. St. Petersburg: NPO Professional Publisher, 2006. 1142. (In Russ.)].

16. Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е. М., 2006. 696 [Ivanov S.N. Paper Technology. 3 Ed. Moscow, 2006. 696. (In Russ.)].

17. Фляте Д.М. Технология бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 [Flyate D.M. Paper Technology. Moscow, 1983. 456. (In Russ.)].

18. Марченко Р.А., Чендылова Л.В., Каретникова Н.В., Пен Р.З., Алашкевич Ю.Д. Свойства рафинерной массы из льняной костры. *Химия растительного сырья* 2018. 4, 247–253. [Marchenko R.A., Chendyllova L.V., Karetnikova N.V., Pen R.Z., Alashkevich Yu.D. Properties of refiner pulp from flaxshive. *Chemistry of Plant Raw Materials* 2018.4, 247–253. (In Russ.)].