

На правах рукописи

ФЕДОРОВА ОЛЕСЯ ВЯЧЕСЛАВОВНА

**МНОГОСТУПЕНЧАТОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИННОГО
КОМПЛЕКСА ИЗ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время для целлюлозно-бумажной промышленности России одной из важнейших задач является реконструкция действующих предприятий с увеличением объема выпуска продукции. Но при этом для ряда комбинатов увеличение производительности целлюлозы по варке сдерживается мощностью системы регенерации химикатов, прежде всего мощностью содорегенационного котла (СРК). Это в ряде случаев требует введения нового СРК, что приводит к увеличению капитальных затрат. Для таких предприятий проблемы с ограничением мощности из-за СРК позволят снять частичное осаждения лигнина из черного щелока. Вместе с тем, частичное осаждения лигнина из черного щелока может рассматриваться и как одно из направлений производства биотоплива, как одна из областей био-рефайнинга древесины, что является новым направлением решения актуальной научной задачи совершенствования технологии химической переработки биомассы дерева.

Цель и задачи исследования. Целью данного исследования являлась разработка технологии частичного осаждения из черного щелока лигнина (10 – 20 % от общего потока) в виде лигноуглеводного комплекса.

Для достижения этой цели необходимо решить ряд задач:

- провести комплекс химико-технологических исследований по выбору исходного вида черного щелока - до его выпаривания или на промежуточных стадиях выпарки;
- определить стадийность собственно осаждения – одно, двух или трех-стадийное;
- определить вид осаждающих реагентов для каждой стадии;
- проанализировать возможные механизмы высаждения полимерных компонентов черного щелока;
- проанализировать возможные пути снижения содержания серы в высаженном продукте;
- проанализировать возможность и целесообразность использования высаженных продуктов в качестве самостоятельного вида биотоплива или компонента композиционного биотоплива.

Решение поставленных задач позволит более эффективно использовать лигнинный комплекс и решить ряд экологических проблем.

Научная новизна. Предложен и научно обоснован способ частичного осаждения лигнина из черного щелока производства сульфатной целлюлозы как одного из направлений био-рефайнинга древесины. Разработан способ вывода полимерных компонентов из черного щелока диоксидом углерода под давлением, с осаждением по нуклеационному механизму. Исследованы и найдены оптимальные параметры такого вывода. Получено регрессионное уравнение для выхода органических соединений. Разработан способ много-ступенчатого осаждения лигнинного комплекса (ЛК).

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработана технология частичной переработки черных сульфатных щелоков целлюлозного производства, которая позволяет:

- выделить из части черного щелока лигно-углеводный комплекс, пригодный в качестве биотоплива и сырья для дальнейшей химической переработки;

- снизить содержание серы в выделенном лигно-углеводном комплексе, с применением предложенного и исследованного процесса очистки от серы, до уровня, необходимого при его использовании в качестве сырья для дальнейшей химической переработки;

- снизить капитальные затраты при реконструкции ЦБК, имеющих ограничения по мощности систем регенерации (выпарка, содорегенерационный котел) сульфат-целлюлозных заводов;

- получить непосредственно на территории ЦБК новые виды биотоплива, пригодные, в частности, для использования в печи обжига известняка.

Методы исследования. В работе использовались современные методы исследования, такие как газовая хроматография, элементный анализатор 5E-C/H/N, рентгеновская люминесцентная спектрометрия (ASTM D4294), калориметрия.

Обоснованность и достоверность. Обоснованность и достоверность полученных данных и выводов основана на использовании совокупности современных экспериментальных методов, а также на согласовании результатов теоретических и экспериментальных исследований выделения лигнина из черного щелока сульфатной варки целлюлозы.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы представлялись и докладывались на 11 конференциях: международная научно-техническая конференция, посвященная памяти профессора В. И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», Архангельск, 2019 г., международная конференция, «Физикохимия растительных полимеров» Архангельск, 2019 г, международная научно-техническая конференция «Леса России: Политика, промышленность, наука, образование», СПб, 2017 г., 2018 г. 2019 г., международная научно-практическая конференция «Новая наука. Проблемы и перспективы», Пермь, 2017 г., международная конференция «МЕНДЕЛЕЕВ 2017», СПб, 2017 г., International Conference «Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine», Saint-Petersburg, Russia, 2017 г., региональная научно-практическая конференция обучающихся и преподавателей «Энергетика и автоматизация в современном обществе», СПб, 2017 г., XX Международный Менделеевский съезд «Современные задачи промышленных технологий в теплоэнергетическом и лесопромышленном комплексе», СПб, 2016 г., Екатеринбург, 2016 г.

Публикации. По результатам исследования опубликована 20 печатных работ, в том числе 4 статьи, входящих в перечень, утверждённый ВАК РФ и 5 патентов РФ.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии во всех этапах работы от постановки конкретных задач, планирования и выполнения экспериментов, до анализа полученных экспериментальных данных, их интерпретации и обобщения, подготовки докладов и публикаций.

Структура и объем работы: Диссертация включает следующие разделы: введение, литературный обзор, теоретический анализ выбора направления работы и постановка задачи исследования, методическую, экспериментальную, технологическую и экономическую части, заключение и список литературы из 163 наименований, приложения. Общий объем диссертации 150 страниц, включая 41 рисунок, 25 таблиц и 2 приложения.

Автор защищает:

- разработку схемы частичного извлечения лигноуглеводного комплекса из черного щелока;
- процесс вывода лигнинного комплекса из черного щелока путем частичного осаждения лигнина и гемицеллюлоз под действием диоксида углерода под давлением 0,3-0,6 МПа, в условиях совмещения процессов осаждения и напорной флотации, определение оптимальных параметров выделения лигнинного комплекса, оценку влияния угольной и серной кислоты на выделение лигнинного комплекса из черного щелока;
- регулирование механизма осаждения путем введения нуклеаторов минерального и органического происхождения;
- определение оптимальных параметров удаления серы из лигноуглеводного комплекса;
- возможность и целесообразность использования лигнинного комплекса, выделенного из черного щелока, как компонента комбинированного биотоплива древесных и древесноугольных брикетов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава. Выполнен аналитический обзор переработки черного щелока. Изучение различных способов переработки черного щелока позволило проанализировать современные направления коренной модернизации существующего способа системы регенерации - переработки черного щелока. В современных работах исследуется проблема вывода из цепи аппаратов СРК (низко и высокотемпературная газификация), а в некоторых случаях и вывод из технологической схемы печи обжига известняка (гидропиролиз черного щелока). Проф. В.Г. Казаковым предложена система регенерации, практически полностью исключая необходимость СРК. Однако, несмотря на большое внимание к разработке эффективной технологии переработки черного щелока, в которой устранены недостатки действующей технологии, эта проблема в полном объеме до сих пор не решена по ряду технологических причин и из-за отсутствия надежного аппаратурного оформления. В тоже

время существуют решения по частичному выводу лигнина из черного щелока путем его выделения серной кислотой. Такая установка существовала на Соломбальском ЦБК; этот же принцип используется в системе ЛигноБууст, предложенной фирмой Валмет около десяти лет назад. Такой метод рассматривается как одно из направлений биорефайнинга древесины.

Вторая глава. Описаны объекты и методы исследования, которые были применены для реализации поставленной задачи. В качестве объектов исследований использовали слабый черный щелок ЗАО «Интернешнл Пейпер», АО «Сегежский ЦБК» и Котласский филиал АО «Группа «Илим». Щелок от варки технологической щепы имел плотность 1,158; 1,161 и 1,163 г/см³ соответственно. Для определения процентного содержания органических соединений в черном щелоке от общей суммы всех соединений в черном щелоке, применялся метод сухого и прокаленного остатка. Наряду со стандартными методами анализа черного щелока, автором разработан оригинальный метод лабораторного осаждения лигнинного комплекса углекислым газом под давлением. Метод основан на обработке черного щелока жидкостью, насыщенной углекислым газом в сатураторе (под давлением 3-6 атм.), состоящем из герметичной емкости из нержавеющей стали с входным и выходным клапанами, рисунок 1.

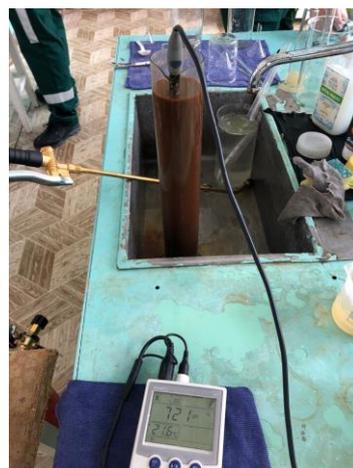


Рисунок 1 – Сатуратор (распылитель Gloria 405 TKS) и осаждение лигнинного комплекса с его помощью

В сатуратор заливают охлажденную воду, подсоединяют баллон с углекислым газом, насыщают воду под давлением. После этого жидкость, насыщенную CO₂ под давлением 0,3-0,6 МПа, через форсунку подают в нижнюю часть цилиндра, куда до этого помещают 200 см³ сульфатного черного щелока. На выходе из форсунки давление резко падает, образуется множество микропузырьков, на поверхности которых проходят реакции, приводящие к осаждению лигноуглеводного комплекса. Жидкость пропускают через черный щелок до тех пор, пока рН среды не достигнет величины 7-8. Полученную суспензию отфильтровывают на вакуумном фильтре, высушивают при комнатной температуре и анализируют.

Для определения теплоты сгорания полученных образцов был использован Калориметр ИКА С 2000. Суть метода заключается в полном сжигании анализируемого образца в калориметрической бомбе в изотермическом режиме, при постоянном объеме, в среде сжатого кислорода.

Содержание общей серы в лигнинном комплексе определяли методом ASTM D4294 (ASTM 2016) с использованием 1,5 г для каждого образца. Для этого анализа использовали рентгеновский флуоресцентный спектрометр Oxford Lab-X 3500.

В третьей главе приведены результаты исследований физико-химических характеристик исходного черного щелока, таблица 1, и экспериментальные данные по выделению из черного щелока органических соединений тремя способами: сернокислотным, углекислотным и многоступенчатым, а также по десульфуризации полученного лигнинного комплекса.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исходного черного щелока

Физико-химические характеристики	Черный щелок ЦБК		
	Филиал «Группы «ИЛИМ» в г. Коряжма	ОАО «Сегежский целлюлозно-бумажный комбинат»	ЗАО «Интернешнл Пейпер»
Плотность, г/см ³	1,163	1,161	1,158
Относительная вязкость	1,125	1,124	1,128
Поверхностное натяжение, мН/м	55	58	53
Общая щелочность, ммоль/дм ³	0,85	0,80	0,87
Содержание органических веществ, % а.с.в.	67	71	65
Содержание минеральных веществ, % а.с.в.	33	29	35

Проведенный анализ литературных данных позволил предложить схему, рисунок 2, частичной переработки черного щелока, в основе которой лежит вывод части лигноуглеводного комплекса из слабого раствора черного щелока 3 способами.

В первом способе осаждение лигноуглеводного комплекса из черного щелока проводилось серной кислотой (80-96 %) при ее расходе 20-100 г/дм³. На этой стадии меняются параметры растворимости системы, проходят реакции расщепления органических соединений, связанных со щелочью и их выпадение в осадок. Кроме того, проходят химические реакции взаимодействия каустической щелочи и серной кислоты с образованием сульфата натрия. Выход органических соединений составляет 80-90 % от общей массы содер-

жащихся в растворе горючих органических веществ. Отфильтрованную твердую фазу горючих органических соединений направляют на переработку в товарный продукт.

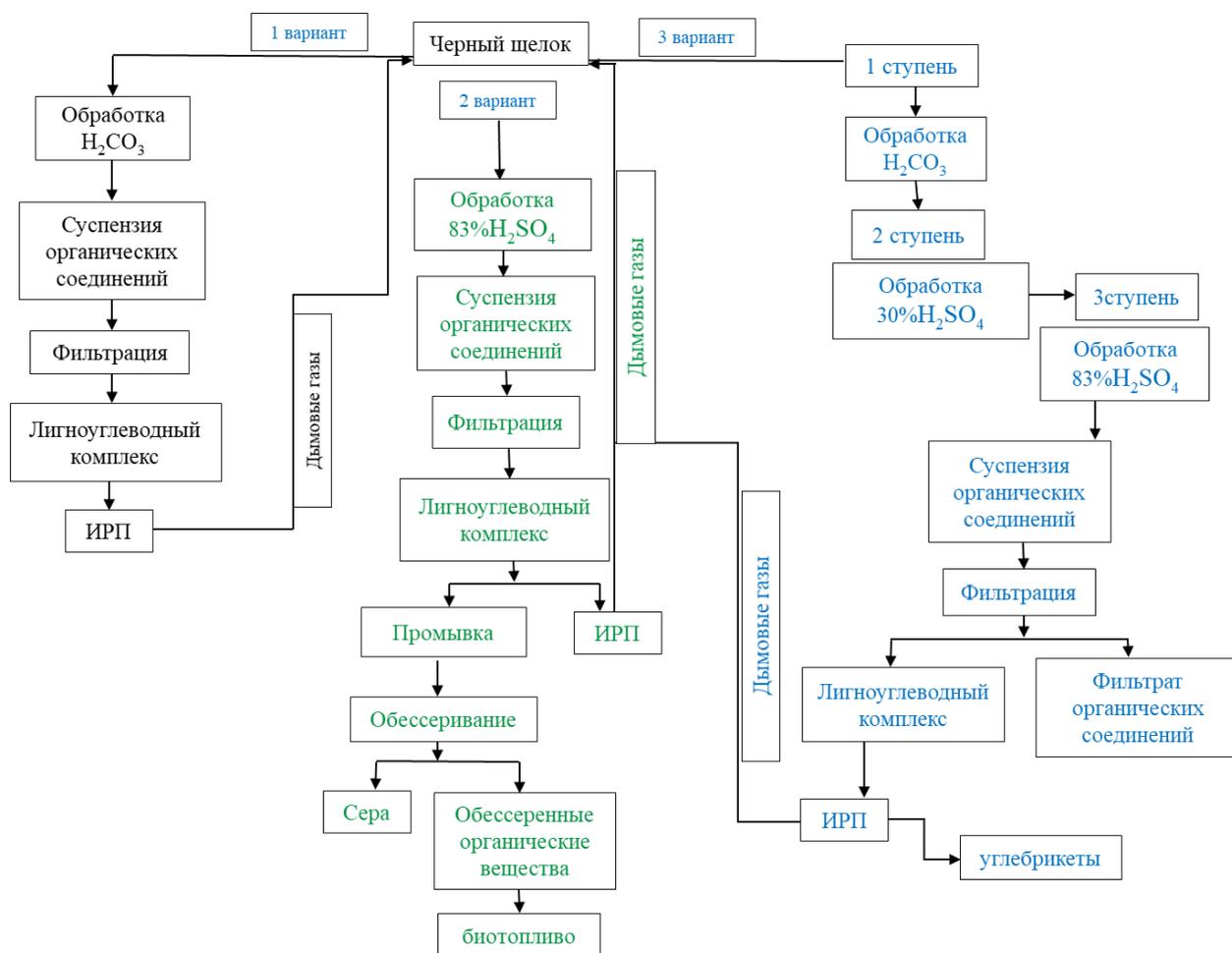


Рисунок 2 – Схема переработки черного щелока

Товарным продуктом может быть гранулированное биотопливо (аналог пеллет), а также химические продукты глубокой переработки лигноуглеводного комплекса. Для разбавления товарной серной кислоты до оптимальной концентрации 80-85 % была изучена и показана возможность и целесообразность использования кислых остатков производства диоксида хлора, представляющих собой 30 %-ный раствор серной кислоты.

Планирование эксперимента было проведено симплекс-методом. Проанализировав полученные данные, принято решение в качестве варьируемых факторов принять следующие переменные, приведенные в таблице 2.

Эти факторы были приняты за основу составления матрицы планирования эксперимента по ротатабельному центральному композиционному плану с целью определения стационарной области максимального извлечения органических веществ и ее исследования.

Выход органических веществ установлен путем определения его в трех точках каждого опыта.

Таблица 2– Уровни варьирования факторов

Факторы	Кодовое обозначение	Звездные точки $x_i=-1,682$	Нижний уровень $x_i=-1$	Основной уровень $x_i=0$	Верхний уровень $x_i=+1$	Звездные точки $x_i=+1,682$
Расход серной кислоты, г/дм ³	x_1	26	40	60	80	94
Концентрация катализатора, г/дм ³	x_2	0	0,081	0,200	0,319	0,400
Время реакции, мин	x_3	2	12	27	42	52

При обработке результатов эксперимента было получено регрессионное уравнение для выхода органических соединений (η , %) из черного щелока в виде полинома второго порядка.

$$\eta = 89,5154 + 0,3115 \cdot x_1 - 1,4681 \cdot x_2 + 3,5280 \cdot x_3 - 2,6192 \cdot x_1^2 + 0,5875 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,9125 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,3741 \cdot x_2^2 + 4,215 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,6392 \cdot x_3^2, \%$$

где x_1 , x_2 и x_3 – варьируемые факторы в кодированных значениях. Адекватность модели проверялась по критерию Фишера. Так как $F=0,9637 \leq F_{кр}(0,05)=2,43$, то модель адекватна. Из анализа полученного уравнения следует, что на выход лигнинного комплекса определяющее влияние оказывают время реакции и концентрация катализатора.

На рисунке 3 показана кинетика извлечения лигнинного комплекса при различных концентрациях катализатора, расходе 83 % серной кислоты - 60 г/дм³.

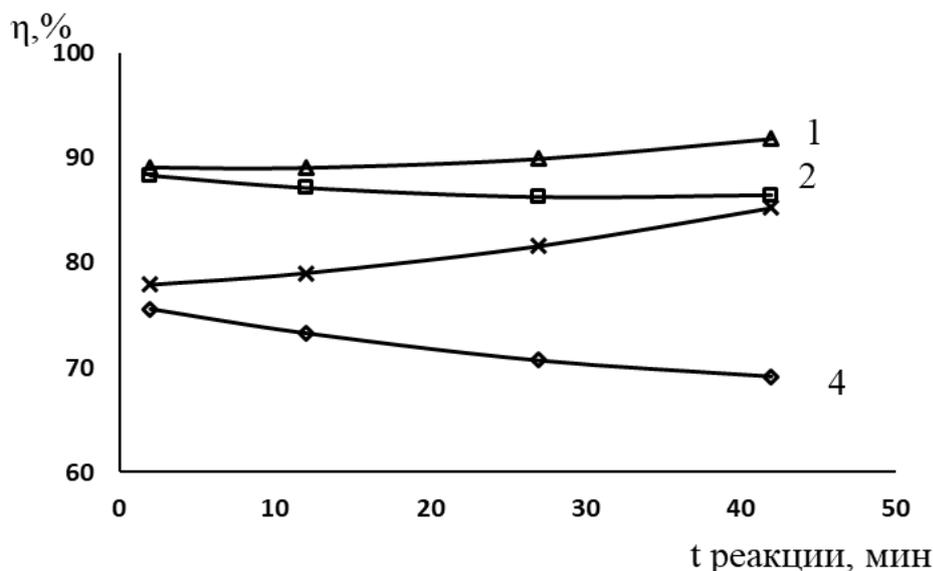


Рисунок 3 – Кинетика извлечения органических веществ (η , %) из черного щелока при различных расходах серной кислоты (C, г/дм³)

Расход серной кислоты (C, г/дм³): 1 – 60, 2 – 40, 3 – 80, 4 – 20

Анализ приведенных выше экспериментальных данных позволяет заключить, что оптимальными параметрами процесса выделения органических соединений являются:

- расход серной кислоты (83 %) - 60 г/ дм³;

- время реакции 42 минуты.

Сокращение времени реакции позволяет упростить аппаратурно-технологическую схему, отказаться от специальной реакционной аппаратуры и совместить время реакции с фильтрацией.

Второй способ выделения лигнинного комплекса основан на подкислении черного щелока уголекислотой. Для регулирования механизма фазового разделения и для увеличения выхода применяли нуклеаторы. В качестве нуклеаторов были использованы высокодисперсные вещества минерального и органического происхождения.

Исходя из проведенных исследований можно было предположить, что для более полного выделения лигнинного комплекса из черного щелока целесообразен и **третий, многоступенчатый способ выделения.**

В диссертации, приведены данные по выделению лигнинного комплекса из черного щелока в 1, 2 и 3 ступени. Первая ступень осаждения - жидкостью, насыщенной уголекислым газом, вторая и третья ступени - серная кислота 30% и 83% соответственно, рисунок 4.

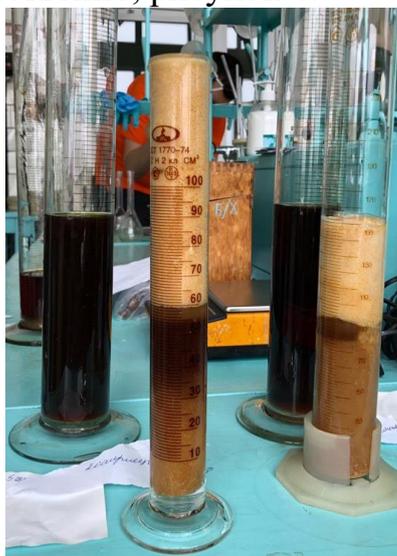


Рисунок 4 – Доосаждение органической части коагуляцией

Кроме того, для направленного регулирования процесса высаживания также применяли введение нуклеаторов на первой ступени осаждения, рисунки 5 – 6. Угольная кислота, является слабой кислотой, и она позволяет выделить часть лигноуглеводного комплекса. В результате обработки черного щелока уголекислым газом водородный показатель раствора снижается с, примерно, 12,8 до 7. На последующих ступенях происходит доосаждение органической части. Интересен тот факт, что при применении нуклеаторов наибольшее количество органических веществ осаждается при наименьшем объеме вещества; это связано, по-видимому, с тем, что мицеллы, образующиеся при взаимодействии с нуклеатором, имеют в своем составе молекулы воды, которые при обезвоживании уходят.



Рисунок 5 – Осадок, полученный осаждением лигнинного комплекса жидкостью, насыщенной диоксидом углерода с нуклеаторами, и обработкой серной кислотой

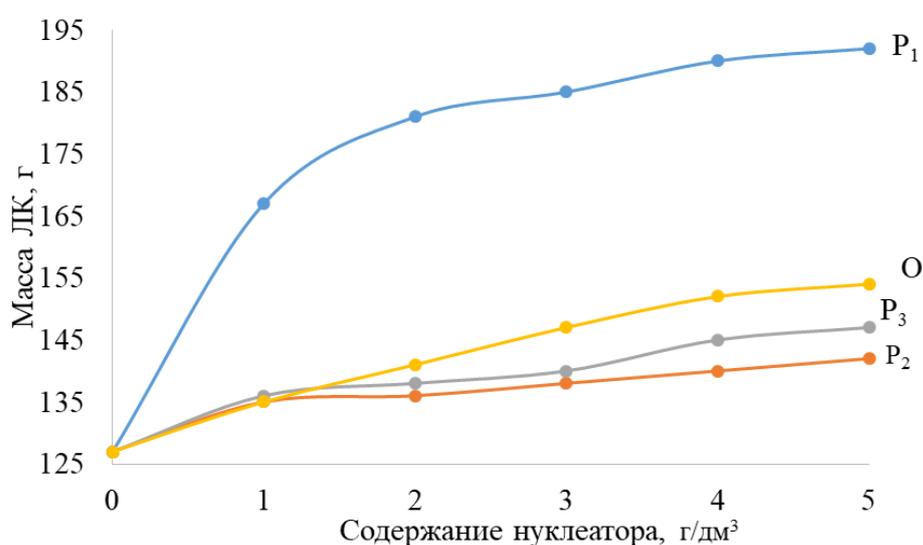


Рисунок 6 – Влияние вида и количества нуклеатора на выход лигнинного комплекса. P₁, P₂, P₃ – нуклеаторы минерального происхождения, O – нуклеатор органического происхождения

При выделении лигнина следует учитывать, что лигнин способен к взаимодействию с гемицеллюлозами, например, с арабиногалактаном.

Для достаточно полного осаждения лигнина, минуя трудно регулируемую стадию студнеобразования, целесообразно перейти от самопроизвольного, не управляемого процесса фазового разделения, к управляемому процессу, идущему по нуклеационному механизму и позволяющему осуществлять более регулируемый процесс. Описаны эксперименты по реализации нуклеационного механизма, способствующего более полному и регулируемому осаждению лигноуглеводного комплекса, и многоступенчатого метода осаждения и выбора оптимальных параметров такого осаждения. В качестве нуклеаторов применяли высокодисперсные твердые вещества минерального и органического происхождения.

Важной характеристикой является состав полученного лигнинного комплекса. Полученные данные по содержанию лигнина, как водораствори-

мого, так и кислоторастворимого, а также по содержанию экстрактивных веществ и гемицеллюлоз, приведены в таблице 3.

Описан метод удаления серы из осажденной части лигноуглеводного комплекса. Наличие серы в твердой фазе органических соединений ограничивает их применение. В некоторых случаях может оказаться коммерчески целесообразным осуществлять выпуск ликвидной продукции с высокой добавочной стоимостью на основе глубокой переработки лигноуглеводного комплекса; в этом случае возникает потребность в снижении содержания в нем серы. Нами проведены исследования по обессериванию лигноуглеводного комплекса различной глубины. В зависимости от условий делигнификации содержание серы в лигно-углеводном комплексе меняется от 1,5 до 8 %, как правило, до 2-3%.

Метод основан на последовательном удалении элементарной серы, тиольной, тирановой, сульфидной и сульфоксидной групп лигнина путем обработки бензолом (после нагревания при 100 °С в вакууме), серебра в ДМФА, сульфита натрия и смеси 60 % хлорной кислоты и уксусного ангидрида. Содержание общей серы в очищенных образцах сульфатного лигнина было снижено с 21000 - 28000 ppm до 235-855 ppm (89 %).

Таблица 3 – Физико-химические характеристики лигнинного комплекса

Название опыта	Содержание веществ в лигнинном комплексе, %				
	Кислото- раствори- мый лигнин	Водорас- творимый лигнин	Экстрак- тивные вещества	Геми- целлю- лозы	Другие соеди- нения
ЛК, осажденный 83 % H ₂ SO ₄ в 1 ступень	33	40	3,67	1,67	21,66
ЛК, осажденный жидкостью, насыщенной CO ₂ в 1 ступень	39	32	6,84	0	22,16
ЛК, осажденный жидкостью, насыщенной CO ₂ с нуклеатором 1 + серная кислота в 3 ступени	30	42,5	0,7	0	26,80
ЛК, осажденный жидкостью, насыщенной CO ₂ с нуклеатором 2 + серная кислота в 3 ступени	28	30	0,7	0	41,30
ЛК, осажденный жидкостью, насыщенной CO ₂ с нуклеатором 3 + серная кислота в 3 ступени	29	40	0,5	0	30,05
ЛК, осажденный жидкостью, насыщенной CO ₂ с нуклеатором 4 + серная кислота в 3 ступени	32	42	4,57	0	21,43

Теплоты сгорания полученных образцов с содержанием серы и без нее приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Теплота сгорания различного вида сырья

№п/п	Вещества	Теплота сгорания с содержанием серы, МДж/кг	Теплота сгорания без содержания серы, МДж/кг
1	Древесные брикеты	21,5	–
2	Сульфатный лигнин	25	23
3	Гидролизный лигнин	22	21
4	Древесный уголь	31	–

Теплота сгорания, полученного лигнинного комплекса близка к теплоте сгорания древесного топлива. Это свидетельствует о возможности и целесообразности использования лигнинного комплекса, выделенного из черного щелока, как компонента древесных и древесноугольных брикетов (комбинированного биотоплива). В случае смешения лигнинного комплекса с измельченными древесными отходами, с последующей их экструзией и карбонизацией снижаются требования по содержанию серы. Это позволяет рекомендовать использование выделенного из черного щелока лигнинного комплекса как компонента древесных и древесноугольных брикетов (комбинированного биотоплива).

Выводы по диссертационной работе

1. Предложена и разработана технологическая схема частичной переработки слабого черного щелока (10-16 % с.в.) производства сульфатной целлюлозы путем частичного осаждения лигнина и гемицеллюлоз под действием диоксида углерода и/или серной кислоты. Установлена целесообразность выведения из системы регенерации 10-20 % черного щелока при реконструкции целлюлозно-бумажного комбината в условиях расширения производства сульфатной целлюлозы.

2. Исследованы процессы частичного вывода лигнинного комплекса из черного щелока путем частичного осаждения лигнина и гемицеллюлоз под действием диоксида углерода под давлением 3-6 атм. в условиях совмещения процессов осаждения и напорной флотации, а также двух-трех ступенчатого осаждения лигнина и гемицеллюлоз под действием серной кислоты; определены оптимальные технологические параметры проведения процесса: расход 80-85 % серной кислоты – 60 г/дм³, время реакции – 10-15 мин. Показана возможность и целесообразность использования кислых остатков производства диоксида хлора для разбавления товарной серной кислоты до оптимальной концентрации 80-85 %.

3. Проанализированы варианты осаждения лигнинного комплекса из черного щелока диоксида углерода под давлением с применением нуклеаторов минерального и органического происхождения. Показано, что реализация

нуклеационного механизма осаждения позволяет увеличить выход продукта и улучшить его фильтруемость.

4. Исследованы способы понижения содержания серы в выделенном лигно-углеводном комплексе. Содержание общей серы в очищенных образцах сульфатного лигнина было снижено с 21000 - 28000 ppm до 235-855 ppm (89 %).

5. Показана возможность и целесообразность использования лигнинного комплекса, выделенного из черного щелока, как компонента древесных и древесноугольных брикетов (комбинированного биотоплива) путем его смешения с измельченными древесными отходами, с последующей их экструзией и карбонизацией.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Казаков, В. Г. Модернизация технологического процесса переработки черных щелоков сульфатной целлюлозы / В. Г. Казаков, П. В. Луканин, О. В. Федорова, Д. Е. Самойленко // Журнал Прикладной химии – 2016. – Т.89. вып.5. – С. 654–659.

2. Федорова, О. В. Влияние технологических параметров на извлечение органических соединений из растворов черного щелока производства сульфатной целлюлозы/ О. В. Федорова, П. В. Луканин, В.Г. Казаков, К.О. Субботина, Д.Е. Самойленко // Вестник СПГУТД– 2016. – № 4. – С. 49–52.

3. Evdokimov, A. Desulfurization of kraft lignin/ A. Evdokimov, A. Kyrzin, O. Fedorova, P. Lukanin, V. Kazakov, A. Trifanova // Journal Wood Science and Technology. – 2018. – №4. – P. 1165–1174.

4. Evdokimov, A. Desulfurization of lignin produced by hydrolysis of wood with dilute sulfuric acid / A. Evdokimov, A. Kyrzin, O. Fedorova, A. Trifanova // European Journal of Wood and Wood Products. – 2019. – № 5. – P.107–113.

Патенты РФ

5. Патент РФ № 2634380 Российская Федерация, МПК D21C 11/00 Переработка черных щелоков в производстве целлюлозы / Казаков В. Г., Луканин П. В., Федорова О. В.; опубл. 26.10.2017. Бюл. № 30.

6. Патент РФ № 2651412 Российская Федерация, МПК D21C 3/02 Способ упаривания щелоков в производстве целлюлозы / Казаков В.Г., Луканин П.В., Федорова О.В., Субботина К.О.; опубл. 19.04.2018. Бюл. № 11.

7. Патент РФ № 2670855 Российская Федерация, МПК D21C 3/02 Способ варки технологической щепы в производстве целлюлозы / Казаков В.Г., Луканин П.В., Федорова О.В., Субботина К.О.; опубл. 25.10.2018. Бюл. № 30.

8. Патент РФ № 2687986 Российская Федерация, МПК D21C 11/00 Способ регенерации натриевых солей из раствора черного щелока при произ-

водстве сульфатной целлюлозы / Федорова О.В., Луканин П.В., Казаков В.Г.; опубл. 17.05.2019. Бюл. № 14.

9. Патент РФ № 2696636 Российская Федерация, МПК D21C 11/00 Приготовление белого щелока производства сульфатной целлюлозы. Федорова О.В., Казаков В.Г., Луканин П.В.; опубл. 08.05.2019. Бюл. № 22.

Прочие научные работы

10. Казаков, В. Г. Оптимальные технологические параметры извлечения органических соединений из растворов черного щелока производства сульфатной целлюлозы / В. Г. Казаков, П. В. Луканин, О. В. Федорова, Д. Е. Самойленко, К. О. Субботина // «Современные задачи промышленных технологий в теплоэнергетическом и лесопромышленном комплексе»: Сборник тезисов докладов. – СПб. – 2016. - С. 32.

11. Казаков, В. Г. Энергоэкологические аспекты в процессе переработки черного щелока сульфатной целлюлозы / В. Г. Казаков, П. В. Луканин, О. В. Федорова // XX Международный Менделеевский съезд. – Екатеринбург. – 2016. - С.364.

12. Фёдорова, О. В. Сернистые соединения сульфатного лигнина и методы снижения содержания общей серы в нем/ О. В. Федорова, Д. Е. Самойленко // Международная научно-практическая конференция «Новая наука. Проблемы и перспективы». - 2017 . - С.191-192.

13. Казаков, В. Г. Влияние полиалкилсиликонатанатрия на поверхностное натяжение черных щелоков в производстве сульфатной целлюлозы / В. Г. Казаков, О. В. Федорова, К. О. Субботина // Вторая международная научно-практическая конференция «Леса России: Политика, промышленность, наука, образование». – 2017. - С.85-90.

14. Subbotina, K. O. Desiliconization black liquor in sulphate pulp production / K. O. Subbotina, O. V. Fedorova, V. G. Kazakov, // X Международная конференция молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ 2017». - СПб. 2017. - С.195.

15. Казаков, В. Г. Новая технология переработки черного щелока в производстве сульфатной целлюлозы / В. Г. Казаков, О. В. Федорова, К. О. Субботина // Региональная научно-практическая конференция обучающихся и преподавателей. «Энергетика и автоматизация в современном обществе. - 2017 г». – С. 56.

16. Федорова, О. В. Биотопливо из черного щелока производства сульфатной целлюлозы / О. В. Федорова, В. Г. Казаков, О. Т. Чебанова, К. В. Полякова // «Леса России: Политика, промышленность, наука, образование». Материалы третьей международной научно-технической конференции. – СПб. – 2018. – С.139.

17. Федорова, О. В. Снижение пенообразования черного щелока, производства сульфатной целлюлозы / О. В. Федорова, В. Г. Казаков, Е. Ю. Кулакова, А. А. Губин, К. О. Субботина // «Леса России: Политика, промыш-

ленность, наука, образование». Материалы четвертой международной научно-технической конференции. – СПб. – 2019. – С.322-325.

18. Федорова, О. В. Гидролизный и сульфатный лигнин, как перспективное сырье для биотоплива / О. В. Федорова, Э. Л. Аким // «Леса России: Политика, промышленность, наука, образование». Материалы четвертой международной научно-технической конференции. – СПб. – 2019. – С.325-327.

19. Федорова, О. В. Физико-химические аспекты частичного осаждения лигнина из черного щелока как одного из направлений биорефайнинга древесины / О. В. Федорова, Э. Л. Аким // «Физикохимия растительных полимеров». Материалы восьмой международной конференции. - Архангельск. – 2019. – С.134-138.

20. Федорова, О. В. Физико-механические и физико-химические аспекты выделения лигнина из черного щелока / О. В. Федорова, Э. Л. Аким// «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов». Материалы пятой международной научно-технической конференции посвященной памяти профессора В. И. Комарова. - Архангельск. – 2019. – С.272-278.