

УДК 630*86

К. Г. БОГОЛИЦЫН

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, чл.-кор. РИА и РАИН, соросовский профессор. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Представлен обзор результатов фундаментальных и прикладных исследований в области физикохимии растительных полимеров и создания научных основ технологических процессов комплексной переработки растительного сырья.

Review of the results of fundamental and applied investigations in the area of physical chemistry of plant polymers is presented as well as the results of creating the scientific basis for technological processes on complex processing of plant raw materials.

В настоящее время проблемы загрязнения окружающей среды в странах с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью настолько обострились, что для их решения стала очевидной необходимость интенсифицировать научные разработки, которые позволили бы не только повысить эффективность технологических процессов и качество вырабатываемой целлюлозы, но и уменьшить техногенное воздействие. Одним из наиболее приоритетных в области совершенствования существующих и разработки принципиально новых экологически безопасных способов получения целлюлозы является разработанное и развиваемое в Научно-исследовательском институте химии и химической технологии древесины (НИИХ и ХТД) Архангельского государственного технического университета научное направление «Физикохимия окислительно-восстановительных превращений компонентов



Рис. 1. Структура научных исследований

древесины». Оно входит в раздел фундаментальных исследований Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения» и грантам Министерства науки и технологий РФ (рис. 1).

Основная цель любого варочного процесса – выделение из растительного волокнистого сырья целлюлозного полуфабриката с заданным остаточным содержанием лигнина и гемицеллюлоз. Для решения этой задачи варку ведут таким образом, чтобы разорвать лигнотеллозные связи, разрушить полидисперсную полимерную матрицу лигнина и модифицировать лигнин, придав ему гидрофильные свойства. Однако предложенные различными авторами механизмы этого процесса и приводимые в литературе данные по кинетическому описанию достаточно противоречивы. Это обусловлено, прежде всего, сложностью и многоплановостью функциональной природы лигнина, сложностью аналитических систем, составляющих основу технологических варочных растворов, ограниченностью возможностей традиционного химического подхода, используемого большинством авторов теорий делигнификации. Кроме того, недостаточно учитывается то обстоятельство, что механизм реакций определяется не только строением органического субстрата, но и в значительной степени ион-молекулярным составом и свойствами делигнифицирующего раствора. Поэтому при разработке научных основ процессов химической переработки древесины мы исходим из основных положений физикохимии растительных полимеров [12]. При этом определяющее значение в цепи химических реакций занимают окислительно-восстановительные взаимодействия в системе лигнинный полимер–делигнифицирующий агент.

Рассмотрим некоторые результаты проведенных исследований.

Термодинамика состояния древесной матрицы

Изучение структуры древесной матрицы, строения и свойств компонентов древесины на разных уровнях биогенеза позволили сформулировать следующие принципиальные положения:

древесина представляет собой смесь природных полимеров и к ней применимы закономерности образования полимерных систем;

с точки зрения термодинамики древесина является трехкомпонентной системой, состояние которой описывается конкретными значениями термодинамических параметров, характеризующих степень ее устойчивости.

Вместе с тем, с идеей о термодинамической неравновесности древесного вещества тесно связана концепция строения его лигноуглеводной матрицы. Механизм ее образования, несовместимость лигнина с углеводами, наличие валентных связей лигнина с гемицеллюлозами, существование взаимопроникающих сеток несовместимых компонентов, обеспечивающих вынужденную совместимость, свидетельствуют о квазистационарном состоянии клеточной оболочки.

В связи с этим на первый план выдвигается задача комплексной оценки реакционной способности компонентов древесины, включающей анализ термодинамических, окислительно-восстановительных, кислотно-основных характеристик и установление их взаимосвязи со структурой органических субстратов.

Выполненные нами исследования древесной матрицы с позиций формирования и существования микрогетерогенной композиции биополимеров (лигнин, гемицеллюлоза, целлюлоза) позволили разработать термодинамические методы (метод статической сорбции паров общего растворителя, метод оценки термодинамической совместимости полимеров по теплотам смешения их низкомолекулярных аналогов), впервые определить области термодинамической совместимости компонентов древесины [26, 27] и их роль в рассматриваемой композиции.

Установлено (рис. 2), что целлюлоза и лигнин не являются термодинамически совместимыми полимерами, любая их смесь должна расслаиваться на составляющие ее полимеры. Смеси лигнина и гемицеллюлоз имеют две области составов, отвечающих основным условиям совместимости и существования твердых растворов: при содержании лигнина в композиции от 0,0 до 11,2 % и от 84,3 до 100,0 %. Система гемицеллюлоза–целлюлоза характеризуется существованием квазистационарного термодинамически неустойчивого переходного слоя на поверхности одного из полимеров за счет диффузии другого (процентное соотношение полимеров в смеси 50 : 50).

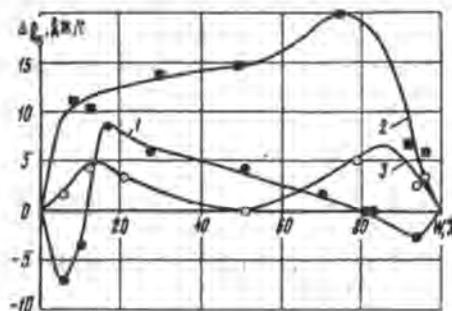


Рис. 2. Изменение свободной энергии смешения Δg_x компонентов древесины в зависимости от состава смеси: 1 — лигнин–гемицеллюлоза; 2 — лигнин–целлюлоза; 3 — гемицеллюлоза–целлюлоза (W — содержание гемицеллюлозы в смеси)

Полученная количественная оценка термодинамической совместимости биополимеров растительной клетки дает возможность подойти к процессу формирования и развития клеточной стенки с позиций физической химии, т. е. предложить модель структурной организации древесной матрицы (рис. 3) на основе общих для всех полимеров физико-химических закономерностей [24, 28].

Элементарные фибриллы целлюлозы образуются в присутствии гемицеллюлоз. Ввиду несовместимости данных полисахаридов по мере накопления и роста молекул целлюлозы, происходит расслаивание бинарной системы гемицеллюлоза–целлюлоза с образованием элементарных фибрилл, окруженных гелем гемицеллюлоз. Благодаря линейной структуре молекул целлюлозы и наличию гидроксильных групп, элементарные фибриллы за счет сшивки целлюлозных макромолекул поперечными водородными связями образуют кристаллическую структуру. Одновременно с этим процессом в результате диффузии родственных по химической природе молекул гемицеллюлоз в еще не полностью сформировавшуюся кристаллическую структуру на поверхности микрофибрилл происходит формирование переходного слоя, состоящего на 50 % из гемицеллюлоз и на 50 % из целлюлозы. В ряде случаев гемицеллюлозы настолько глубоко диффундируют в элементарные фибриллы, что препятствуют сближению молекул целлюлозы на расстояние, необходимое для образования поперечных водородных связей и формирования кристаллической структуры. Таким образом можно объяснить наличие аморфных областей в фибриллах целлюлозы. Процессы диффузии близких по природе, но термодинамически несовместимых полимеров в их смесях достаточно хорошо изучены. Это явление зачастую обеспечивает хорошие механические показатели полимерных композиций, казалось бы недостижимые из-за термодинамической несовместимости их компонентов.

Безусловно, факторами, определяющими значение термодинамических параметров состояния природных редокс-полимеров, особенно на молекулярном и надмолекулярном уровнях их структурной организации, являются наличие определенных типов функциональных групп и структур, соотношение окисленной и восстановленной форм, способность образовывать химические связи. В процессе биогенеза

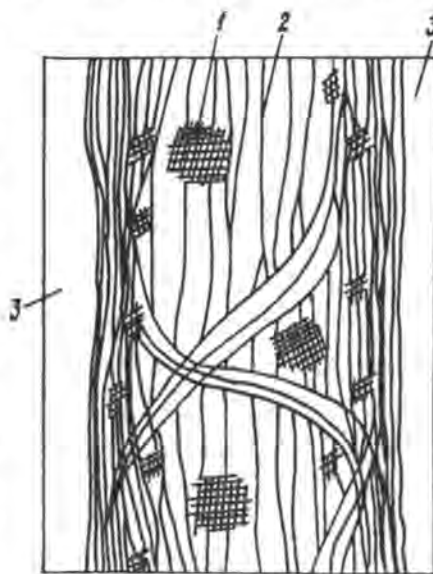


Рис. 3. Модель строения древесной матрицы: 1 – лигнин; 2 – гемицеллюлозы; 3 – фибриллы целлюлозы

происходит не только структурная, но и функциональная трансформация компонентов, составляющих композицию древесного вещества. На ранних стадиях биологического формирования дерева предшественники лигнина представляют собой фенольные соединения небольшой молекулярной массы, их содержание по сравнению с углеводной составляющей невелико.

Фенольные соединения играют активную физиологическую роль в растительном организме. Они сравнительно легко могут подвергаться окислению и восстановлению, их редокс-потенциал свидетельствует о том, что они принимают активное участие в обмене веществ. Предшественники лигнина (полифенольные соединения) образуются в протоплазме растительной клетки и окружены в процессе дальнейшего роста молекул гелем гемицеллюлоз. Близость функциональной природы и полимолекулярных свойств лигнина и гемицеллюлоз на ранних стадиях биогенеза приводит к образованию жесткой композиции из двух взаимопроникающих полимерных сеток. Разрушить такую сетку, скрепленную водородными (H-сетка) и химическими связями, и получить гемицеллюлозы и лигнин в чистом виде практически невозможно (область термодинамической совместимости при содержании гемицеллюлоз в смеси 85...100 % на рис. 2).

Хиноны являются катализаторами биологических процессов. Накопление хинонных форм, как продуктов окисления полифенолов, происходит при отмирании живых клеток в процессе одревеснения (лигнификации) в результате преобладания окислительных процессов над восстановительными. По мере накопления макромолекул лигнина, его функционизации (образовании фенол-хиноидной окислительно-восстановительной системы) и увеличения молекулярной массы происходит расслаивание системы лигнин-гемицеллюлозы на области с составами, соответствующими минимумам на диаграмме энергия смешения-состав (рис. 2). Образующиеся при этом зачатки доменов лигнина, содержащие 0,0...11,2 % гемицеллюлоз, стремятся принять сферическую форму и при дальнейшем формировании лигноуглеводной матрицы являются центрами, конденсирующими на своей поверхности вновь образующиеся молекулы лигнина. При этом домены можно рассматривать как рыхлые макромолекулярные образования с внедренными внутрь глобулы лигнина гемицеллюлозными фрагментами. За счет наличия остаточных фенольных структур домены лигнина связаны H-связями с углеводной матрицей. Существованием в древесине двух форм лигнина можно объяснить наличие в целлюлозной массе остаточных количеств лигнина, которые невозможно удалить в процессе варки, а также извлечение лигнина в виде лигноуглеводного комплекса.

Таким образом, матрица клеточной стенки древесины является микрогетерогенной композицией трех биополимеров: лигнина, гемицеллюлоз и целлюлозы. Микрогетерогенность обусловлена термодинамической несовместимостью этих компонентов. Полное расслоение такой композиции невозможно ввиду высокой вязкости древесного вещества. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют

микрорегетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль «совместителей» для этих несовместимых биополимеров за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином.

Предложенная физико-химическая модель структурной организации древесной матрицы и вывод о термодинамической неравновесности древесины и возможности расширения областей термодинамической несовместимости ее компонентов (микрорасплавление лигноуглеводной матрицы) за счет физического и химического воздействия на лигноуглеводную матрицу послужили предпосылкой для разработки научных основ окислительных, органо-сольвентных и безреагентных способов делигнификации.

*Физикохимия окислительно-восстановительных превращений
компонентов древесины*

При создании научных основ окислительных способов делигнификации древесины впервые разработана и экспериментально подтверждена физико-химическая модель редокс-взаимодействий при нуклеофильном сульфитировании лигнина производными сернистой кислоты, являющаяся базой для обобщенной теории сульфитных методов получения целлюлозы [12].

Для осуществления как классических, так и модифицированных (окислительных) сульфитных способов делигнификации используют в качестве варочных растворов водные растворы оксисоединений серы, реакционная активность которых в реакциях нуклеофильного сульфитирования обусловлена наличием равновесных форм: гидрат-формы ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), бисульфит (HSO_3^-), пиросульфит ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) и сульфит (SO_3^{2-})-ионов. Присутствие на отдельных стадиях технологического варочного процесса различных по свойствам форм оксисоединений серы определяет кинетические аспекты протекания химических реакций получения целлюлозы.

На основе разработанных нами методов анализа выявлена природа активных сульфитирующих агентов, определены кинетические и термодинамические характеристики ион-молекулярных равновесий в водных растворах оксисоединений серы, получены диаграммы состава сульфитирующих растворов в широком диапазоне варьирования технологических параметров. Впервые установлено, что реакционная активность сульфитирующих растворов связана с образованием потенциалопределяющих редокс-систем (ОВС) на основе пиросульфит-иона, определены значения и предложена обобщающая шкала нуклеофильности оксианионов серы [19].

Изучение природы сульфитирующих агентов позволило установить наличие в делигнифицирующих растворах равновесных форм оксисоединений серы, способных образовывать те или иные редокс-системы. В зависимости от значения окислительного потенциала ОВС

могут инициировать окисление (восстановление) целого ряда соединений, в том числе и лигнина.

Лигнин относится к композиционно неоднородным полифункциональным полимерам, отдельные фрагменты и группы макромолекул которых значительно различаются донорно-акцепторными свойствами. Отличительное свойство природных соединений лигнинного типа – хорошо выраженная способность к окислению, сопровождающемуся образованием хиноидных форм и окислительно-восстановительной системы фенол–хинон. Поэтому в соответствии с определением Кассиди и Куна лигнины можно отнести к классу редокс-полимеров, содержащих функциональные группы, способные к обратимому редокс-взаимодействию.

Таким образом, присутствие в реакционной среде двух различных по свойствам редокс-систем – неорганической (оксианионы серы) и органической (лигнинные структуры) – и их взаимодействие делают возможным описание химических превращений в процессе нуклеофильного сульфитирования лигнина с единых позиций осуществления реакций по механизму окисления-восстановления.

Создавая концепцию окислительно-восстановительных взаимодействий при нуклеофильном сульфитировании лигнина, мы исходили из того, что реакции реализуются по механизму $S_N1 - S_N2$ с образованием на промежуточной стадии комплекса окисосоединений серы и лигнинных структур. Тип комплекса определяется природой субстрата, реагента и растворителя, причем последний играет особую роль. Физико-химическую модель редокс-взаимодействий в процессе окислительной делигнификации древесины представим в следующем виде (где А – стадия образования неорганической (оксианионы серы) и органической (алкилфенол–карбоний-катион) редокс-систем по псевдомолекулярному S_N1 -механизму со значительными затратами энергии; В – стадия взаимодействия редокс-систем по S_N2 -механизму через стадию образования промежуточного комплекса, характеризуемого малыми энергиями активации и высоким энтропийным фактором; Р – растворитель; Me_nN_z – окисосоединение серы; N – нуклеофил; R-X – лигнинный компонент):



Вследствие кислотно-основного катализа растворителя на первой стадии процесса происходят фрагментация и функциолизация структурных звеньев лигнина, что приводит к увеличению количества структур со свободным фенольным гидроксилем. Молекулы растворителя атакуют органический субстрат, облегчая его диссоциацию, и гидратируют богатые энергией и легко подвергающиеся электростатическому взаимодействию ионы. В качестве таковых в литературе рассматриваются карбоний-катионы и хинонметид, являющиеся по существу мезомерными формами одной и той же активной кинетической частицы. Присутствие в растворе гидратированных активных частиц приводит к образованию органической редокс-системы алкилфенол-карбоний-катион. Кроме того, в результате кислотно-основного катализа растворителя при варьировании условий (концентрация оксида серы (IV), активность протонов, температура) изменяется ион-молекулярный состав сульфитных варочных растворов, который характеризуется концентрацией равновесных форм оксисоединений серы, различающихся по редокс-свойствам и способных образовывать потенциалоопределяющие ОВС (пиросульфит-бисульфит и пиросульфит-сульфит).

Итак, растворитель способствует образованию и гидратации компонентов органической (алкилфенол-карбоний-катион) и неорганической (оксиданионы серы) редокс-систем. Поскольку растворитель находится в большом избытке и его концентрация в ходе реакций практически не изменяется, механизм указанных превращений можно рассматривать как псевдомономолекулярный S_N1 , протекающий со значительными затратами энергии. Компоненты гидратированных редокс-систем выступают как промежуточные соединения, энергия которых достаточна для последующих превращений.

При дальнейшем взаимодействии редокс-систем происходит сближение нуклеофила и органического субстрата с одновременным вытеснением молекул растворителя и образованием промежуточного комплекса нуклеофильным и электрофильным агентами реакции. Следовательно, в данном случае реализуется механизм S_N2 , характеризующийся малыми энергиями активации, высоким энтропийным фактором и подчиняющийся правилу Корнблюма: компоненты органической ОВС взаимодействуют предпочтительно с компонентами редокс-системы оксиданионов серы, обладающими наибольшей нуклеофильностью, причем скорость реакции увеличивается с ростом концентрации нуклеофила и достигает максимума при значениях рН среды, близких к значению pK_a , после чего быстро наступает насыщение и даже падение скорости. Дальнейшая внутримолекулярная перегруппировка комплекса приводит к получению стабильного сульфопродукта, что и предопределяет малые значения энергии активации для образования связи органический субстрат-нуклеофил.

Таким образом, образование лигносульфоновых кислот при нуклеофильном сульфитировании лигнина можно рассматривать как результат совместного окисления-восстановления сульфитирующих

агентов и лигнинных структур. При этом действие сульфлирующих агентов заключается не только в увеличении термодинамической неравновесности в системе лигнин–углеводы за счет изменения в процессе редокс-превращений функционального состава лигнинного полимера (фенол–хинон), но и за счет изменений гидрофильного характера при его сульфировании.

На основе результатов изучения редокс-свойств компонентов технологических сред и разработанной модели редокс-взаимодействий выполнено теоретическое обоснование, разработана технология и проведены опытные испытания обладающего повышенной экологической безопасностью окислительного сульфитного (пиросульфитного) способа получения целлюлозного полуфабриката повышенного выхода и улучшенных качественных показателей [2, 3, 5, 6].

Физикохимия превращений лигнина в органических и смешанных растворителях

Одним из перспективных направлений повышения экологической безопасности технологий химической переработки древесины является разработка органосольвентных способов получения волокнистых полуфабрикатов. Проведенные нами исследования в области строения древесной матрицы с точки зрения физикохимии полимеров и представления матрицы клеточной стенки древесины как микрогетерогенной композиции трех биополимеров, обладающих вынужденной термодинамической совместимостью, позволяют рассматривать взаимодействие древесины с растворителем в процессе делигнификации с принципиально новых позиций.

Задача любого варочного процесса (как в классическом, так и в модифицированном вариантах) – максимальное удаление лигнина из древесины. Как было показано нами, полидисперсная природа лигнина в древесине обусловлена наличием фрагментов лигнинного полимера с разных стадий биогенеза. Эти фрагменты различаются как по функциональной природе, так и по полимолекулярным свойствам. Наряду с взаимопроникающими лигноуглеводными сетками в древесине присутствуют и фрагменты лигнина, представляющие из себя рыхлые макромолекулярные клубки, достаточно лабильные по отношению к углеводной составляющей. Следовательно, путем мягкого воздействия, например использования растворителей различной химической природы (в том числе органических), можно ослабить водородные связи, препятствующие диффузии макромолекулярных глобул лигнина из древесины без существенного изменения его функциональной природы. Это имеет важное значение при использовании варочных растворов на основе органических растворителей. Последние, проникая в древесину, вызывают двойной эффект воздействия на лигнинные фрагменты: образуют сольватные оболочки на поверхности макромолекулярных клубков, т. е. уменьшают действие водородных связей и приводят к увеличению подвижности сольватированных образований, а также внутри макромолекулярного клубка разрывают лигнин-лигнинные и лигнин-углеводные

связи, увеличивают силы взаимодействия лигнин-растворитель и в итоге разрушают крупные образования до малых устойчивых фрагментов. Данные процессы в значительной степени могут оказывать влияние на кинетику и топохимию делигнификации. При этом механизм взаимодействий можно рассматривать как с позиций классической физикохимии полимеров, так и с позиций «разрыхляющего» влияния лигнина (как полиэлектролита) на структуру растворителя.

В НИИХ и ХТД выполняются фундаментальные исследования по совершенствованию современных методов анализа (хроматография, ультрацентрифугирование, вискозиметрия, лазерная корреляционная спектроскопия, калориметрия), изучению термодинамических, конформационных и реологических свойств растительных полимеров в условиях специфической и неспецифической сольватации растворителями различной химической природы и разработке на этой основе теории строения исследуемых растворов [13, 15, 16, 22].

Теория и практика применения оксредметрии в химии древесины

Концепция химических превращений в процессе делигнификации древесины с позиций окислительно-восстановительных взаимодействий ее компонентов с содержащимися в варочных растворах химическими агентами предопределила необходимость разработки современных высокоинформативных методов анализа редокс-состояния веществ различной химической природы. Нами разработаны теоретические положения метода восстановительной емкости с использованием в качестве медиатора обратимых редокс-систем на основе солей металлов переменной валентности [11], создано и развивается научное направление «Теория и практика применения косвенной оксредметрии в химии древесины и экоаналитике». В целях расширения спектра используемых медиаторов и поиска селективных катализаторов редокс-взаимодействий выполняются исследования физико-химических свойств солей металлов переменной валентности с неорганическими и органическими лигандами в водных, органических и смешанных средах [14, 17, 18, 23, 25, 29], механизмов взаимодействия медиатора с анализируемыми компонентами. Впервые предложено в качестве параметра, характеризующего реакционную активность лигнинных компонентов, использовать значение эффективного окислительного потенциала, определяемого оксредметрическим методом. На основе анализа ионообменных свойств лигнина разработан метод оценки редокс-свойств лигнина в твердой фазе, рассмотрен механизм функционирования мембранных лигносодержащих электродов, получено аналитическое уравнение окислительного потенциала. Для характеристики редокс-свойств лигнина впервые использованы современные варианты УФ-спектроскопии (дифференциальная, производная), определена природа индивидуальных спектральных полос, получено уравнение оценки ОН-кислотности [12].

На основе выполненных исследований разработаны, испытаны в лабораторных и производственных условиях и рекомендованы к внедрению высокоинформативные физико-химические методы оперативного контроля основных технологических процессов сульфитцеллюлозного производства: приготовления варочных растворов, периодической сульфитной варки целлюлозы для химической переработки, биохимической переработки сульфитных щелоков, очистки сточных вод [1, 4, 7–10, 20]. Впервые в отечественной и зарубежной практике разработаны, изготовлены и внедрены на целлюлозно-бумажных комбинатах автоматизированная аналитическая система контроля варки целлюлозы (КОАВ) и качества сточных и оборотных вод (КОВ), отмеченные бронзовой и серебряной медалями ВДНХ СССР.

*Разработка научных основ процессов переработки
лигносодержащих отходов*

Технические лигнины являются многотоннажными промышленными отходами, определяющими экологическую ситуацию в регионах расположения предприятий химико-лесного комплекса. Поэтому одним из важных направлений деятельности НИИХ и ХТД является разработка научных основ направленной модификации лигнинов путем радикального окислительного сульфирования с получением продуктов с заранее заданными потребительскими свойствами. Разработана комплексная технология утилизации отходов предприятий химико-лесного комплекса, включающая модули концентрирования и биохимической переработки сульфитных щелоков, получения органо-минеральных удобрений, производства разжижителей и пластификаторов, очистки сточных вод. Данная технология отмечена золотыми сертификатами международных выставок «Отходы-95» (США, 1995 г.) и «Haz-Mat» (США, 1996 г.). Представительством Государственного комитета РФ по промышленной политике в области освоения инвестиций проводится работа по определению иностранных инвесторов.

Природоохранные технологии. Экоаналитика

Сложившаяся на сегодняшний день в большинстве регионов страны ситуация требует принципиально новых подходов к решению задач водоподготовки и, прежде всего, снабжению населения качественной питьевой водой. Особенностью состава воды природных водоемов вблизи расположения предприятий химико-лесного комплекса является значительное содержание лигносульфонатов, не поддающихся очистке на станциях биологической очистки сточных вод и попадающих с промышленными стоками в природную среду. Поэтому несомненную актуальность имеют разработки информационно-аналитического обеспечения оценки экологического состояния бассейна р. Северная Двина, технологий и модульных систем водоподготовки. Созданы аналитические системы автоматического контроля состава природных, сточных и оборотных вод (АОВ). Последние представлялись на международных и отечественных выставках и отмечены сереб-

ряной медалью ВДНХ СССР. Продолжается работа по созданию автоматических постов экологического контроля.

Разработана безреагентная технология подготовки питьевой воды [21] и концепция создания модульных систем водоподготовки, которые прошли экспертную оценку в экологических и административных органах, Министерстве по чрезвычайным ситуациям РФ и использованы при разработке Госдумой РФ законодворческих актов по питьевому водоснабжению.

В настоящее время начато изготовление стационарных и мобильных установок водоподготовки, предназначенных для снабжения качественной водой населения поселков, городов, медицинских, промышленных и народно-хозяйственных объектов. Результаты работ были представлены на международных выставках и отмечены золотыми сертификатами в 1995–1996 гг.

СПИСОК ЛИТРАТУРЫ

- [1]. А.с. 713937 СССР, МКИ² Д 21С G 01N 33/34. Способ определения вязкости целлюлозы для химической переработки в процессе варки древесины / К.Г. Боголицын, И.М. Боховкин, Г.В. Прокшин и др. - 1980. - Бюл. № 5. [2]. А.с. 829748 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04, Д 21С 3/26. Способ получения волокнистого целлюлозного полуфабриката / К.Г. Боголицын, С.А. Романенко, В.И. Комаров и др. - 1981. - Бюл. № 18. [3]. А.с. 829749 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04. Способ получения целлюлозы / К.Г. Боголицын, С.А. Романенко, В.И. Комаров и др. - 1981. - Бюл. № 18. [4]. А.с. 1112268 СССР, МКИ³ G 01N 27/46. Способ определения биологического потребления кислорода / В.Г. Крунчак, А.Г. Родичев, К.Г. Боголицын и др. - 1984. - Бюл. № 33. [5]. А.с. 1291635 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04. Способ получения целлюлозы / К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, С.А. Романенко и др. - 1987. - Бюл. № 2. [6]. А.с. 1296645 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04. Способ получения целлюлозы / К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, В.А. Чудайкин, М.Н. Васина. - 1987. - Бюл. № 10. [7]. А.с. 1525573 СССР, МКИ⁴ G 01N 31/16. Способ количественного определения трудногидролизуемых полисахаридов в растительном сырье / Е.Д. Гельфанд, К.Г. Боголицын, О.П. Трофимов, Т.А. Тараканов. - 1989. - Бюл. № 44. [8]. А.с. 1520103 СССР, МКИ⁵ С 13К 1/02. Способ гидролиза полисахаридсодержащего растительного сырья / Е.Д. Гельфанд, К.Г. Боголицын, О.П. Трофимов. - 1989. - Бюл. № 41. [9]. А.с. 1638621 СССР, МКИ⁵ G 01N 32/02. Способ количественного определения содержания маннита в растворах / К.Г. Боголицын, М.В. Богданов, А.М. Айзенштадт и др. - 1991. - Бюл. № 12. [10]. А.с. 1742705 СССР, МКИ⁵ G 01N 27/416. Способ определения концентрации общих и сахарных РВ в технологических растворах производств химической переработки растительного сырья / К.Г. Боголицын, М.В. Богданов, А.М. Айзенштадт, О.С. Бровко - 1992. - Бюл. № 23. [11]. Боголицын К.Г., Крунчак В.Г. Теория и практика применения оксредметрии в химии древесины. 1. Теоретические положения метода восстановительной емкости // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 59 - 70. [12]. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации. - М.: Экология, 1994. - 420 с. [13]. Исследование конформационных превращений диоксанлигнина в органических растворителях / К.Г. Боголицын, Н.В. Рябева, Н.Н. Волкова, И. Вадсе // Лесн. журн. - 1994. - № 5 - 6. - С. 109 - 117. - (Изв. высш. учеб. заведений). [14]. Косяков Д.С., Боголи-

- цын К.Г., Айзенштадт А.М. Определение стандартного окислительного потенциала системы феррицианид-ферроцианид калия в водно-этанольных растворах // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 126 - 130. - (Изв. высш. учеб. заведений). [15]. Майер Л.В., Боголицын К.Г. Аналитическое центрифугирование лиственничного сульфатного лигнина в органических растворителях // Лесн. журн. - 1997. - № 6. - С. 60 - 65. - (Изв. высш. учеб. заведений). [16]. Майер Л.В., Боголицын К.Г., Иванова М.И. Определение гидродинамических размеров технических лигнинов методом лазерной корреляционной спектроскопии // Журн. прикладн. химии. - 1997. - Т.70, вып.3 - С. 487 - 489. [17]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 1. Оценка возможности использования системы в качестве медитатора / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 149 - 152. - (Изв. высш. учеб. заведений). [18]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 153 - 157. - (Изв. высш. учеб. заведений). [19]. Оценка реакционной способности оксианионов серы в реакциях окислительного сульфирования лигнина / К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев, С.А. Романенко, А.А. Лисицын // Журн. прикладн. химии. - 1997. - Т.70, вып. 5. - С. 870 - 872. [20]. Пат. 2032174 РФ. Способ определения окисляемости технологических растворов сульфит-целлюлозного производства / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, С.А. Романенко и др. - 1995. - Бюл. № 9. [21]. Пат. 2096342 РФ. Способ очистки питьевой воды и устройство для его осуществления / К.Г. Боголицын, Ю.А. Садовников, А.М. Айзенштадт и др. - 1997. - Бюл. № 32. [22]. Термодинамика поведения лигнина в растворителях различной природы / Т.Э. Скребеч, А.Ю. Гурьев, Н.В. Рябева, К.Г. Боголицын // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 103-109. - (Изв. высш. учеб. заведений). [23]. Фотохимические свойства ацетилацетонатного комплексного соединения ванадия (V) / Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын, Р. Грибош, А. Смотус // Журнал общей химии. - 1997. - Т. 67, вып. 5. - С. 873. [24]. Bogolitsyn K. Thermodynamics of wood matrix state // Cellulose and cellulose derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications. - Woodhead Pub. Ltd, 1995. - P. 499 - 506. [25]. Electron-transfer kinetics and mechanism of the reduction of octacyanometallates (V) (M=Mo, W) by hydroxide ion in aqueous solution / M. Bogdanov, R. Grybos, A. Samotus, K. Bogolitsyn // Transition Met. Chem. - 1993. - Vol.18. - P. 599 - 603. [26]. Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. Study of thermodynamic miscibility of a lignin-hemicellulose system by water vapour static sorption method // Wood Chemistry. - 1993. - № 4. - P. 3 - 5. [27]. Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. Thermodynamic miscibility in lignin-cellulose and hemicellulose-cellulose systems // Wood Chemistry. - 1994. - № 1. - P. 6 - 7. [28]. Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. Wood cell wall as a natural polymer composition // Wood Chemistry. - 1994. - № 1. - P. 3 - 5. [29]. Kinetiks of oxidation of vanadyl acetylacetonate by oxygen in methanolic solution / R. Grybos, A. Samotus, N. Popova, K. Bogolitsyn // Transition Metall Chemistry. - 1997. - Vol. 22. - P. 61 - 64.