

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046675**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.08

(21) Номер заявки
202292243

(22) Дата подачи заявки
2021.02.26

(51) Int. Cl. **D21C 3/06** (2006.01)
C01B 17/69 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

(54) **МОДИФИЦИРОВАННАЯ СЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) **3,074,199**

(32) **2020.02.28**

(33) **СА**

(43) **2022.10.25**

(86) **PCT/CA2021/000016**

(87) **WO 2021/168536 2021.09.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКСРИНГ ИНК. (СА)

(72) Изобретатель:
**Пёрди Клэй, Вайссенбергер Маркус,
Уинник Кайл Дж., Доусон Карл У.
(СА)**

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(56) CN-103572306
CN-103820796
CA-2134270
CA-2923100
CN-109877097
US-4626319

(57) Модифицированная водная кислотная композиция, содержащая серную кислоту; соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты; и пероксид, где серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 1:1:1. Также описаны способы применения таких композиций.

B1

046675

046675 B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу и композиции, которые подходят для разложения органического материала посредством окисления, примеры которого могут включать без ограничений делигнификацию вещества древесины (извлечение лигнина из вещества древесины, англ. delignification), и, в частности, настоящее изобретение относится к способу и композиции для проведения делигнификации при более оптимальных условиях, чем те условия, в которых выполняют известную в настоящее время сульфатную варку целлюлозы (англ. kraft process).

Предшествующий уровень техники

Первым и наиболее энергоемким этапом производства бумаги является получение целлюлозной массы. Без учета воды древесина и другие растительные материалы, из которых получают целлюлозную массу, содержат три основных компонента: целлюлозное волокно, лигнин и гемицеллюлозы. Основной целью варки целлюлозы является отделение волокон от лигнина. Лигнин представляет собой трехмерный полимер, который служит своеобразным "цементирующим составом" который удерживает все волокна вместе внутри растения. Его присутствие в готовой целлюлозной массе нежелательно и не придает никаких полезных свойств готовому продукту. Варку древесины проводят для разрыва общей структуры источника волокон на составляющие волокна независимо от того, представляет ли источник собой щепу, стебли или другие части растения. Для производства бумаги наиболее ценным компонентом являются целлюлозные волокна. Гемицеллюлоза представляет собой более короткоцепочечный углеводный полимер, состоящий из различных мономеров-сахаров, которые образуют неупорядоченную аморфную полимерную структуру. Присутствие гемицеллюлозы в готовой целлюлозной массе не так критично для жесткости бумаги, как присутствие целлюлозы. Это также верно для конверсии биомассы. Проблемы в этом случае аналогичны. Отличается лишь желаемый результат. При конверсии биомассы желаемым результатом будет дальнейшее разрушение до моноуглеводов, в то время как в целлюлозно-бумажном производстве обработку обычно прекращают сразу после растворения лигнина.

Для получения древесной пульпы или древесной биомассы существуют два основных подхода: механическая обработка и химическая обработка. Механическая обработка целлюлозы или получение пульпы обычно состоит в физическом отделении древесной щепы и, таким образом, в разрыве целлюлозных волокон, при котором усилие затрачивается на отделение волокон друг от друга. Недостатки этого подхода включают разрушение или повреждение целлюлозных волокон, т.е. укорочение волокон, и загрязнение лигнином или присутствие остаточного лигнина на целлюлозных волокнах, т.е. включение в конечный продукт загрязняющих веществ или оставление загрязняющих веществ в конечном продукте. В этом способе также расходуются большие количества энергии, и он также отличается высокими капитальными затратами из-за необходимости работать при высоком давлении, с коррозионными химическими веществами и при повышенных температурах. Химический способ получения пульпы включает несколько подходов или способов. Обычно они основаны на разложении лигнина и гемицеллюлозы на водорастворимые молекулы. Такие уже разложенные компоненты отделяют от целлюлозных волокон промывкой последних, не повреждая целлюлозных волокон. В настоящее время химический способ также является энергоемким, поскольку для его выполнения обычно требуются большие количества тепла, и во многих случаях также требуется перемешивание или механическое вмешательство, что снижает производительность способа и повышает затраты.

Существуют способы варки или обработки целлюлозы, в которых химические аспекты получения пульпы в различной степени скомбинированы с механическими аспектами получения пульпы. В качестве некоторых примеров можно привести способ термомеханического получения пульпы (также обычно называемый TMP, от англ. thermomechanical pulping) и хемитермомеханического получения пульпы (СТMP, от англ. chemithermomechanical pulping). Подбор преимуществ, предоставляемых каждым из общих способов получения пульпы, позволяет создать обработку, обеспечивающую снижение количества энергии, требуемой для механического аспекта получения пульпы. Это также может непосредственно влиять на прочность или предел прочности на разрыв волокон, обрабатываемых такими комбинированными способами получения пульпы. Обычно эти способы включают укороченную химическую обработку (по сравнению с традиционными, исключительно химическими способами получения пульпы), после которой, как правило, выполняют механическую обработку для отделения волокон.

Наиболее часто применяемым способом получения целлюлозной массы для производства бумаги является сульфатная варка (также называемая крафт-варкой целлюлозы). При проведении сульфатной варки древесную щепу превращают в древесно-целлюлозную массу, которая почти полностью представляет собой чистые целлюлозные волокна. Многостадийная сульфатная варка включает первый этап, в котором древесную щепу пропитывают/обрабатывают химическим раствором, который называется белым щелоком; это сильнощелочной раствор, содержащий гидроксид натрия и сульфид натрия. Этап выполняют вымачиванием древесной щепы и последующим нагреванием щепы водяным паром. В этом этапе древесная щепка набухает, и из нее удаляется присутствующий в ней воздух, который замещается белым щелоком. После вымачивания древесного материала в растворах различных химических веществ, его подвергают варке. Для делигнификации древесной щепы варку проводят в течение нескольких часов при температурах, достигающих 176°C. При этих температурах лигнин разлагается с образованием рас-

творимых в воде фрагментов. При этом получают черный щелок, который является побочным продуктом сульфатной варки. Он содержит воду, остатки лигнина, гемицеллюлозу и неорганические химические вещества. По завершении этапа варки, оставшиеся целлюлозные волокна собирают и промывают.

В патенте US 5080756 описан улучшенный способ сульфатной варки, который отличается добавлением композиции отработанной концентрированной серной кислоты, содержащей органическое вещество, в систему регенерации сульфатной варки для получения смеси с повышенным содержанием общей серы, которую подвергают дегидратации, пиролизу и восстановлению в сорегенерационной печи. Органическое вещество, содержащееся в сернокислотной композиции, особенно подходит в качестве источника тепловой энергии, который позволяет легко поддерживать высокое теплосодержание для ускорения реакций окисления и восстановления, происходящих в печи, которые, таким образом, приводят к образованию сульфида, применяемого для подготовки варочной жидкости, подходящей для получения пульпы.

Кислота Каро, также называемая моноадсерной кислотой (H_2SO_5), является одним из самых сильных известных окислителей и сильным взрывчатым веществом. Известно несколько реакций, подходящих для получения кислоты Каро, но один из наиболее несложных способов включает реакцию между серной кислотой (H_2SO_4) и пероксидом водорода (H_2O_2). Получение кислоты Каро этим способом также позволяет при более глубоком проведении реакции получать моноперсульфат калия (англ. potassium monopersulfate, сокращенно PMPS), который является ценным отбеливающим агентом и окисляющим средством. Несмотря на то что кислота Каро имеет множество известных полезных применений, следует отметить одно из них - ее применение для делигнификации древесины.

Аналогично кислоте Каро смесь перуксусной кислоты с серной кислотой (35%) образует воспламеняющиеся пары и жидкости. Таким образом, при нагревании реакционной смеси, содержащей такую смесь, имеется риск получения воспламеняющегося материала и сильного окислителя, что чрезвычайно опасно и может привести к взрыву. Применение подобного реакционноспособного материала в крупных масштабах нежелательно, поскольку это связано с неприемлемыми с точки зрения безопасности рисками. Применение перуксусной кислоты (с серной кислотой) также связано с проблемами безопасности, большинство из которых аналогичны проблемам, возникающим при использовании кислоты Каро, поскольку все эти вещества обладают коррозионным и сильным окисляющим действием.

Производство биотоплива является другим потенциальным применением сульфатной варки. Одним из имеющихся в настоящее время недостатков производства биотоплива является то, что для превращения углеводов в топливо достаточно эффективным способом необходимо использовать части растений, имеющие продовольственную ценность (такие как семена). Углеводы могут быть получены из целлюлозных волокон сульфатной варкой биомассы, не имеющей продовольственной ценности; однако энергозатратность проведения сульфатной варки в делигнификации снижает коммерческую привлекательность этого способа. Для создания производственного цикла, основанного на химической переработке растительных ресурсов, необходимо разработать способы с эффективным энергопотреблением, которые могут работать на растительном сырье и при этом в сырьевом отношении не конкурировать с производством продуктов питания для людей.

Несмотря на то что сульфатная варка является наиболее широко применяемым химическим способом получения пульпы во всем мире, она чрезвычайно энергозатратна, а также имеет другие недостатки, например достаточно сильные запахи, окружающие предприятия, производящие целлюлозную массу, и общие выбросы, на которые во многих административных единицах, имеющих целлюлозно-бумажные производства, накладываются все более жесткие ограничения. Учитывая существующие в настоящее время экологические проблемы, вносящие свой вклад в изменение климата, а также штрафы или налоги за загрязнение окружающей среды, было бы чрезвычайно желательно оптимизировать применяемые в настоящее время способы получения пульпы с целью экономичного производства качественных волокон, не нанося при этом окружающей среде вред, который наносится в настоящее время при их производстве. Соответственно все еще имеется необходимость создания композиции, подходящей для делигнификации вещества древесины при более низких температурах и давлениях по сравнению с температурами и давлениями, применяемыми в настоящее время, без привлечения существенных дополнительных капиталовложений.

Сущность изобретения

Один из аспектов настоящего изобретения относится к модифицированной водной кислотной композиции, содержащей серную кислоту; соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты; и пероксид,

где серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 1:1:1.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем не более 15:1:1.

Другой аспект настоящего изобретения относится к модифицированной кислотной композиции, содержащей

серную кислоту;

соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты,

где серная кислота и соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 3:1.

Предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбрано из группы, состоящей из таурина (т.е. аминоэтилсульфоновой кислоты), производных таурина и соединений, родственных таурину. Предпочтительно также производное таурина или соединение, родственное таурину, выбрано из группы, состоящей из сульфаминовой кислоты, тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов, а также из аминокислотсульфоновых кислот, в которых алкил выбран из группы, состоящей из C_1 - C_5 неразветвленных алкилов и C_1 - C_5 разветвленных алкилов. Предпочтительно неразветвленная алкиламиносульфоновая кислота выбрана из группы, состоящей из метила (таурин), пропила и бутила. Предпочтительно разветвленная алкиламиносульфоновая кислота выбрана из группы, состоящей из изопропила, изобутила и изопентила.

Наиболее предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой таурин.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления серная кислота и соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 3:1.

Другой аспект настоящего изобретения относится к водной композиции, подходящей для применения в делигнификации древесины или древесной пульпы, где композиция содержит

серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.%;

соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, производных таурина и соединений, родственных таурину; и пероксид.

Предпочтительно рН композиции составляет менее 1. Более предпочтительно рН композиции составляет менее 0,5.

Один из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения относится к композиции, подходящей для применения в делигнификации древесины, где композиция содержит

серную кислоту в количестве от 40 до 80 мас.%;

соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина и производных таурина, таких как соединения, родственные таурину, где серная кислота и аминокислотсодержащее соединение присутствуют в молярном отношении, составляющем от 3:1 до 15:1.

Предпочтительно производное таурина или соединение, родственное таурину, выбрано из группы, состоящей из тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов.

Другой аспект настоящего изобретения относится к водной композиции, подходящей для применения в целях разложения или выделения целлюлозы из растительного источника, где композиция содержит

серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.%;

соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, производных таурина и соединений, родственных таурину; и пероксид;

где серная кислота и аминокислотсодержащее соединение присутствуют в молярном отношении, составляющем от 3:1 до 15:1. Предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой таурин.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, пероксид представляет собой пероксид водорода.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу делигнификации растительного материала, где способ включает

предоставление растительного материала, содержащего целлюлозные волокна и лигнин;

воздействие на целевой растительный материал композицией, содержащей

серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.%,

соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, производных таурина и соединений, родственных таурину; и пероксид,

в течение периода времени, достаточного для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в растительном материале.

Таураты применяют в качестве мягких, хорошо образующих пену поверхностно-активных веществ

для добавления в моющие средства и изделия личной гигиены; для обработки текстиля, в составе таких продуктов, как смачивающие агенты, моющие средства и диспергирующие средства для красителей; в составе композиций для защиты посевов, а также в других областях промышленного применения.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что делигнификация древесного материала (примеры которого включают без ограничений древесную щепу или другую обычную биомассу), может быть проведена при существенно более низких температурах, чем температуры проведения традиционной сульфатной варки. Действительно в результате проведения некоторых экспериментов с предпочтительными композициями согласно настоящему изобретению при средних комнатных температурах, составляющих от 18 до 21°C, было показано, что лигнин, содержащийся в древесной щепе, очень эффективно разлагается, высвобождая целлюлозные волокна. В другом предпочтительном примере осуществления способа согласно настоящему изобретению образец древесины растворялся при 30°C под действием композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, применение способа, содержащего использование предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению, позволяет существенно снизить затраты на энергию, сопряженные с этим капитальные затраты, а также значительно снизить соответствующие выбросы, выпускаемые в настоящее время в окружающую среду при проведении делигнификации целлюлозной массы. В другом предпочтительном примере осуществления способа согласно настоящему изобретению растворение биомассы под воздействием предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению может быть произведено при 0°C.

Один из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения относится к многоэтапному способу, зависящему от продолжительности, температуры и молярных соотношений в предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению, в котором в отдельных этапах растворения осуществляют

- 1) делигнификацию;
- 2) растворение гемицеллюлозы; и
- 3) растворение кристаллической целлюлозы.

Краткое описание графических материалов

Для более полного понимания изобретения ниже приведено описание различных примеров осуществления изобретения, сопровождаемое графическими материалами, где

на фиг. 1 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 1 мин;

на фиг. 2 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте в присутствии пероксида (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению в присутствии пероксида (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 1 мин;

на фиг. 3 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 8 мин;

на фиг. 4 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте в присутствии пероксида (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению в присутствии пероксида (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 5 мин;

на фиг. 5 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 16 мин;

на фиг. 6 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте в присутствии пероксида (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению в присутствии пероксида (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 10 мин;

на фиг. 7 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 26 мин;

на фиг. 8 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте в присутствии пероксида (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению в присутствии пероксида (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 15 мин;

на фиг. 9 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 39 мин;

на фиг. 10 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки

в серной кислоте в присутствии пероксида (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению в присутствии пероксида (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 25 мин;

на фиг. 11 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 44 мин;

на фиг. 12 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте в присутствии пероксида (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению в присутствии пероксида (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 40 мин;

на фиг. 13 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 60 мин;

на фиг. 14 показана фотография, на которой представлено сравнение растворения древесной щепки в серной кислоте в присутствии пероксида (химический стакан справа) и в композиции согласно настоящему изобретению в присутствии пероксида (химический стакан слева) по прошествии времени, составляющего 60 мин;

на фиг. 15a-15h показана серия фотографий, на которых представлена куриная шкура, на которую воздействовала традиционная композиция кислоты Каро в течение времени, составляющего до 45 мин; и

на фиг. 16a-16i показана серия фотографий, на которых представлена куриная шкура, на которую воздействовала модифицированная композиция кислоты Каро согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения в течение времени, составляющего до 75 мин.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Эксперименты, проведенные с использованием водной кислотной композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, показали, что древесная биомасса может подвергаться делигнификации в контролируемых условиях реакции, но при этом разложение целлюлозы по меньшей мере не происходит или происходит в минимальной степени. Под разложением понимают потемнение целлюлозы или карбонизацию (превращение в углеродную сажу) целлюлозы, что является индикатором неконтролируемого воздействия кислоты на целлюлозу и окрашивание последней.

Предпочтительно композиция согласно настоящему изобретению включает серную кислоту и соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, производных таурина и соединений, родственных таурину.

Следует понимать, что предпочтительные производные таурина и соединения, родственные таурину, включают сульфаминовую кислоту, тауролдин, таурохолевую кислоту, тауроселхолевую кислоту, тауромустин, 5-тауринометилуридин и 5-тауринометил-2-тиоуридин, гомотаурин (трамипросат), акампросат и таураты, а также аминокислоты сульфоновые кислоты, в которых алкил выбран из группы, состоящей из C_1 - C_5 неразветвленных алкилов и C_1 - C_5 разветвленных алкилов. Предпочтительно неразветвленная алкиламиносульфоновая кислота выбрана из группы, состоящей из метила, этила (таурин), пропила и бутила. Предпочтительно разветвленная алкиламиносульфоновой кислоты выбрана из группы, состоящей из изопропила, изобутила и изопентила.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления производные таурина и соединения, родственные таурину, выбраны из группы, состоящей из тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов.

Наиболее предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой таурин.

Делигнификация древесины с помощью композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения позволяет выполнять способ при существенно более низких температурах по сравнению с температурами, применяемыми в традиционной сульфатной варке. Это приводит к значительным преимуществам, из которых можно отметить следующие: для проведения делигнификации применяемой в настоящее время сульфатной варкой требуются температуры, близкие к диапазону 176-180°C, в то время как в предпочтительном примере осуществления изобретения проведение способа согласно настоящему изобретению позволяет производить делигнификацию древесины при гораздо более низких температурах, в некоторых случаях даже при такой низкой температуре, как 20°C. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 0°C. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 10°C. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 30°C. Согласно другому предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 40°C. Со-

гласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 50°C. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 60°C.

В каждом из приведенных выше предпочтительных примеров осуществления температура, при которой выполняют способы, существенно ниже, чем в применяемой в настоящее время энергозатратной и неэффективной сульфатной варке.

Кроме того, для делигнификации древесины посредством сульфатной варки применяют высокое давление, для обеспечения которого требуются высокие расходы на техническое оснащение, которое создает определенные риски, требует серьезных затрат для поддержания и серьезных затрат на усовершенствование или текущий ремонт. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения делигнификация древесины может быть проведена при атмосферном давлении. Это, в свою очередь, позволяет избежать применения высокоспециализированного и дорогостоящего промышленного оборудования, такого как емкости/варочные котлы, работающие под давлением. Это также позволяет оборудовать установки для делигнификации в различных регионах мира, там где оборудование установок для сульфатной варки по ряду причин было нерациональным.

По сравнению с традиционной сульфатной варкой способ согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения имеет существенные преимущества, поскольку необходимость поддержания высоких температур/высоких расходов энергии при варке приводит не только к серьезным выбросам в окружающую среду, но и вносит существенный вклад в высокую стоимость готовой целлюлозной массы, а также требует больших расходов на техническое оснащение. Экономия энергии в способе согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения приведет к снижению цены целлюлозной массы, а также окажет благоприятное воздействие на окружающую среду, как немедленное, так и долгосрочное, т.е. полезное для многих поколений людей.

Дополнительная экономия средств посредством полного или частичного воплощения способа согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения может заключаться в отсутствии или снижении ограничительных мер, которые необходимы при работе емкостей для варки целлюлозной массы при высоких температурах и высоких давлениях.

Описание примеров осуществления изобретения

Пример.

Композиция согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, применяемая в опытах по делигнификации, была получена растворением 1 молярного эквивалента таурина в серной кислоте и последующим добавлением пероксида водорода. Конечная композиция включала серную кислоту, таурин и пероксид водорода в молярном отношении 5,0:1,7:1,0 соответственно. Предпочтительно рН полученной композиции составляет менее 1. Более предпочтительно рН полученной композиции составляет менее 0,5.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения спустя 7 суток с момента смешивания композиции выход пероксида в композиции превышает 25%. Более предпочтительно спустя 2 недели с момента смешивания композиции процентный выход пероксида превышает 35%.

Экспериментальная делигнификация.

Для определения возможности делигнификации древесной щепки под действием композиции согласно предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения проводили следующие испытания.

Эксперименты проводили, используя приблизительно 0,2 г древесины и приблизительно 20 г раствора. Смеси перемешивали со скоростью 200 об/мин при температуре 30°C.

На фиг. 1, 3, 5, 7, 9, 11 и 13 представлено растворение древесной щепки в присутствии серной кислоты (химический стакан справа на всех изображениях) в сравнении с растворением в композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения (химический стакан слева на всех изображениях). Применяемая композиция согласно одному из предпочтительных примеров осуществления включает серную кислоту и таурин в отношении 3:1. Следует отметить, что еще в начале эксперимента в химическом стакане справа появились признаки образования углеродной сажи в результате интенсивного окисления. Это также указывает на то, что серная кислота не только разлагает лигнин, присутствующий в древесной щепе, но также достаточно быстро разлагает целлюлозный материал до углеродной сажи. Эффект сохраняется в течение времени, составляющего до 60 мин от начала эксперимента. В находящихся слева химических стаканах происходит постепенное потемнение раствора, которое также свидетельствует о разрушении целлюлозного материала до углеродной сажи, однако реакция значительно замедляется до такой степени, что по прошествии 8 мин цвет раствора остается достаточно светлым. При внимательном рассмотрении можно отметить, что даже спустя 16 мин от начала эксперимента цвет раствора светлее, чем цвет раствора, содержащего только серную кислоту, по прошествии лишь 1 мин.

На фиг. 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14 представлено растворение древесной щепки в присутствии серной кислоты и пероксида водорода (химический стакан справа на всех изображениях) в сравнении с растворением в композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, также содержащей пероксид водорода (химический стакан слева на всех изображениях). Спустя 1 мин можно наблюдать, что раствор серной кислоты/пероксида водорода вполне прозрачен, хотя в этот момент начинает появляться некоторое окрашивание. Окрашивание указывает на присутствие в растворе остатка углеродной сажи. В химическом стакане, содержащем предпочтительную композицию согласно настоящему изобретению, раствор остается прозрачным, спустя 1 мин. Действительно даже спустя 60 мин раствор предпочтительного примера осуществления остается прозрачным. При этом в химическом стакане, содержащем серную кислоту, раствор становится темнее приблизительно на пятой минуте, после чего признаков дополнительного разложения не наблюдается.

Проведенный выше эксперимент ясно показывает, что композиция согласно настоящему изобретению не только является подходящей растворяющей кислотой для делигнификации растительного материала, но и может предотвращать полное разрушение целлюлозного материала до остатка из углеродной сажи, что потенциально приводит к более высоким выходам, получаемым производителями, и, таким образом, увеличивает прибыль, и при этом снижает выбросы и уменьшает риски для здоровья рабочих, работников подрядных организаций и общественности.

Способ получения глюкозы из древесно-целлюлозной массы был бы прекрасной альтернативой применяемому в настоящее время способу, в котором для конверсии древесно-целлюлозной массы требуется применение химических средств и большое количество энергии, и при этом способ приводит к серьезным выбросам в окружающую среду, не является экономичным и безопасным и не приводит к высокоэффективным результатам, в особенности, в случае крупномасштабного производства. Было бы желательно применить такую композицию, с помощью которой можно было бы проводить делигнификацию древесной массы и которая также позволяла бы производителю осуществлять определенный контроль, позволяющий сохранять целлюлозу, не превращая ее в углеродную сажу, и при этом позволяли бы обеспечивать более высокую эффективность и выходы при одновременном повышении безопасности и снижении общих затрат.

В одном из предпочтительных примеров осуществления способа согласно настоящему изобретению может быть произведено отделение лигнина, и полученные целлюлозные волокна могут быть дополнительно обработаны для получения глюкозных мономеров. Глюкоза имеет широкий спектр применения, включая ее использование в качестве исходного вещества для получения широко используемых химических веществ, некоторые примеры которых включают без ограничений диацетонид, дитиоацеталь, этанол, глюкозид, глюкаль и гидроксиглюкаль.

Дополнительные эксперименты по делигнификации.

Для оценки влияния различных молярных соотношений на глубину протекания реакции готовили смеси, содержащие серную кислоту, таурин и пероксид водорода, которые содержали понижающиеся концентрации таурина; смеси вводили в реакцию с биомассой (древесные щепки), и реакцию проводили в течение ночи в обычных условиях. Контрольные испытания проводили на соответствующих смесях, содержащих вместо биомассы только лигнин сульфатной варки или только целлюлозу. В качестве контроля в испытаниях использовали коммерчески доступный лигнин (Sigma-Aldrich; лигнин сульфатной варки; № продукта 471003). В качестве контроля в испытаниях также использовали коммерчески доступную целлюлозу (Sigma-Aldrich; целлюлозное волокно (среднее); № продукта C6288).

Твердую фазу отфильтровывали из каждой смеси после протекания реакции в течение 20 ч, промывали водой и сушили в сушильном шкафу при 45°C до постоянной массы. Все данные представляют собой среднее из трех определений.

Смесь с подходящей эффективностью должна растворять весь лигнин и как можно меньше затрагивать целлюлозу. Результаты экспериментов представлены ниже в табл. 1.

Таблица 1

Выход твердого вещества (% от исходной массы)
после протекания реакции в течение 20 ч

Смесь	Древесина (% масс. остаток после реакции)	Лигнин, контроль (% масс. остаток после реакции)	Целлюлоза, контроль (% масс. остаток после реакции)
3:1:3	41,71	0,00	86,15
10:1:10	38,64	0,00	84,67
15:1:15	39,79	0,00	86,81

Действие смеси серной кислоты (применяемая концентрация 96%), таурина и пероксида водорода (в виде 30% раствора), взятых в молярном отношении 3:1:3, привело к извлечению (массовые проценты) 40% древесины, 86% целлюлозы и к отсутствию лигнина. Весь лигнин был разложен до веществ, которые были растворимы в смеси. Было отмечено, что снижение концентрации таурина до соотношений

10:1:10 или 15:1:15 не оказывает значительного влияния на результаты извлечения твердых веществ. Даже при самой низкой концентрации таурин эффективно ингибирует действие серной кислоты, стабилизируя реакционную смесь.

Оценка коррозионного воздействия на кожу.

Для оценки немедленной коррозионной активности композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, проводили сравнительный визуальный анализ на примере куриной шкуры. Два образца куриной шкуры закрепляли поверх отверстий двух химических стаканов. На первый образец шкуры воздействовал раствор серной кислоты (H_2SO_4) и пероксида водорода (H_2O_2). На второй образец шкуры воздействовала композиция согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, а именно смесь серной кислоты, таурина и пероксида водорода (H_2O_2) (в молярном отношении 5,0:1,7:1,0).

На фиг. 15a-15h (на которых показана шкура, на которую воздействовал стандартный раствор H_2SO_4 - H_2O_2) показаны результаты коррозионного действия в моменты времени 0, 4, 6, 10, 15, 30 и 45 мин. На фиг. 16a-16i (на которых показана шкура, на которую воздействовала композиция H_2SO_4 -таурин- H_2O_2 , как описано выше) показаны результаты коррозионного действия в моменты времени 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 и 75 мин. Проведенное сравнение коррозионного действия на шкуру традиционной кислоты Каро и модифицированной кислоты Каро (молярное отношение серная кислота/таурин=3:1) показывает более высокую безопасность композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения. Концентрации серной кислоты в кислоте Каро и модифицированной кислоте Каро составляли приблизительно 80 и 60 мас.% соответственно, в то время как концентрации пероксида водорода были эквивалентными.

Воздействие традиционной кислоты Каро приводит к разъеданию насквозь с образованием отверстий, спустя приблизительно 5,5 мин. Воздействие описанной и исследованной выше модифицированной кислоты Каро согласно одному из предпочтительных примеров осуществления разъедает насквозь образец шкуры, спустя приблизительно 45 мин, но степень разъедания при этом гораздо ниже, чем у традиционной кислоты Каро. Несмотря на тот факт, что это испытание не является испытанием, официально одобренным Организацией экономического сотрудничества и развития (англ. Organization for Economic Cooperation and Development, сокращенно OECD), оно ясно демонстрирует, что человек, случайно попавший под воздействие модифицированной кислоты Каро согласно одному из примеров осуществления настоящего изобретения, имеет гораздо больше времени в запасе для принятия аварийного душа, чтобы свести к минимуму необратимое повреждение кожных покровов и другие повреждения.

Титрование кислоты Каро и предпочтительная композиция согласно настоящему изобретению.

Авторами настоящего изобретения было произведено титрование кислоты Каро (молярное отношение H_2SO_4 : H_2O_2 составляло 5,57:1) и модифицированной кислоты Каро (молярное отношение H_2SO_4 :Таурин: H_2O_2 составляло 5,0:1,7:1,0), каждая из которых была приготовлена с применением ледяной бани и постоянного перемешивания. Композиции хранили в закрытом состоянии, но не герметично укупоренными, на водяной бане при постоянной температуре, составляющей 30°C.

Для определения концентрации H_2O_2 , растворы титровали стандартным раствором $KMnO_4$. Применяли следующую процедуру титрования.

1. Готовили раствор, содержащий приблизительно 245 мл дистиллированной H_2O и 5 мл 96% H_2SO_4 .
2. На аналитических весах взвешивали приблизительно 1 г кислоты Каро/модифицированной кислоты Каро и массу записывали.
3. Для количественного переноса отмеренного количества кислоты Каро/модифицированной кислоты Каро в колбу Эрленмейера объемом 300 мл использовали разбавленный раствор H_2SO_4 .
4. Во время проведения титрования раствор непрерывно перемешивали с помощью магнитной пластины для перемешивания/магнитной мешалки.
5. Раствор титровали стандартным раствором $KMnO_4$ до появления устойчивого розового окрашивания, которое сохранялось по меньшей мере 1 мин.

Для вычисления процентного выхода брали количество молей H_2O_2 , обнаруженное при титровании образца, и количество молей H_2O_2 взятое для приготовления.

Таблица 2

Результаты титрования кислоты Каро и предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению

	Кислота Каро	Модифицированная кислота Каро
	Процентный выход H ₂ O ₂	Процентный выход H ₂ O ₂
По завершении приготовления	16,2	38,9
2 суток	18,1	40,0
5 суток	16,6	47,9
7 суток	15,5	54,9
12 суток	7,7	52,7
27 суток	0,0	42,6

Сравнение кислоты Каро и модифицированной кислоты Каро показало, что после приготовления активность H₂O₂ в модифицированной кислоте Каро гораздо выше, и она сохраняется в течение длительного периода времени (по меньшей мере 27 суток); таким образом, получаемый продукт имеет гораздо больший срок годности, что повышает рабочую эффективность и уменьшает потери, вызываемые истечением срока годности продукта.

Способ, проводимый в периодическом режиме, - используемая смесь: H₂SO₄:H₂O₂:сульфаминовая кислота в молярном отношении 10:10:1

Для масштабирования применения композиций согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения в способе, описанном выше, способ выполняли в периодическом режиме. Для проведения способа в периодическом режиме в большой стеклянный реактор (номинальный объем 10 л) помещали 3301 г серной кислоты (93%) и туда добавляли 304 г сульфаминовой кислоты. Смесь перемешивали со скоростью 100 об/мин с помощью тefлоновой лопастной мешалки с верхним приводом. Затем в модифицированную кислоту медленно (1-1,5 ч) добавляли 3549 г раствора (29%) пероксида водорода. Реактор охлаждали для отвода выделившегося тепла, чтобы температура смеси не превышала 40°C. После добавления пероксида водорода к смеси, добавляли 846 г воды, и смесь оставляли уравниваться до обычной температуры (приблизительно 30 мин). Молярное отношение в смеси (в порядке добавления) составляло 10:1:10. В реактор медленно (10 мин) добавляли 400 г несортированных древесных стружек (опилок). Отслеживали повышение температуры. Когда температура реактора достигала 50°C, реактор охлаждали до температуры 26°C. После этого охлаждение больше не требовалось. Реакцию продолжали в течение 20 ч, затем реакционную смесь переносили в систему для фильтрации, содержащую фильтр из тefлонового листа с размерами пор 20 мкм. Фильтрат отбрасывали, и оставшийся на фильтре осадок промывали 12 литрами воды до тех пор, пока показатель pH промывного раствора не достиг величины приблизительно 6. Осадок от фильтрации сушили (45°C) в сушильном шкафу в течение ночи. Выход целлюлозы от введенного количества биомассы составил 42,6%.

Согласно проведенным определениям, содержание углеводов в полученной целлюлозе составило 94,9%, и это значение близко к содержанию углеводов, равному 95,7%, в партии WXBC9745V целлюлозы, поставляемой Sigma-Aldrich, которую применяли в качестве стандарта для сравнения. Согласно определениям, содержание воды составило 2,22%; это значение близко к содержанию воды, равному 3%, в партии WXBC9745V целлюлозы, поставляемой Sigma-Aldrich, которую применяли в качестве стандарта для сравнения. Величина Карра#=0, и это означает, что лигнин в образце отсутствует. Образец исследовали способом рентгеноструктурного дифракционного анализа, согласно которому кажущаяся кристалличность образца составила 58,2%, что согласуется с полученными ранее значениями, и в целлюлозе, коммерчески поставляемой Aldrich, эта величина составила 62,9%. Исследование с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что материал имеет очень высокое содержание волокна, выше, чем в продукте Sigma-Aldrich.

Согласно другому предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, композиция может быть применена для разложения органического материала посредством окисления, например, материалов, применяемых для обработки воды, очистки воды и/или обессоливания воды. Одним из примеров такого применения является удаление (т.е. разрушение) водорослей на фильтрующих мембранах. Как таковые, мембраны могут быть весьма дорогостоящими, и поэтому их срок службы должен быть по возможности максимально длительным. Однако, учитывая сложности с удалением органического материала, который накапливается на их поверхности с течением времени, необходимы новые подходы, которые позволяли бы делать это эффективно и с минимально возможными повреждениями мембраны. Минеральные кислоты оказываются слишком сильными и, несмотря на то что они удаляют органический материал, они также повреждают фильтрующие мембраны. Предпочтительная композиция согласно настоящему изобретению позволяет решать эту проблему, поскольку она менее агрессивна, чем минеральные кислоты, и, таким образом, удаляет органические загрязняющие вещества в более мягких условиях,

не повреждая мембрану.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу делигнификации растительной биомассы или материала биомассы, в котором материал биомассы, содержащий целлюлозные волокна и лигнин, подвергают воздействию композиции по настоящему изобретению в течение периода времени, достаточного для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в материале биомассы.

Несмотря на то что для большей ясности и понимания настоящее изобретение было достаточно подробно описано выше, специалистам в данной области техники после ознакомления с приведенным выше описанием должно быть понятно, что в примеры осуществления изобретения могут быть внесены различные изменения форм и деталей, не выходящие за пределы объема изобретения, определяемого формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модифицированная водная кислотная композиция для делигнификации биомассы, содержащая серную кислоту;
соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов, а также аминокислот сульфоновых кислот, в которых алкил выбран из группы, состоящей из C₁-C₅ неразветвленного алкила и C₃-C₅ разветвленного алкила; и пероксид,
где серная кислота, указанное соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, и указанный пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 1:1:1.
2. Модифицированная водная кислотная композиция по п.1, где серная кислота, указанное соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, и указанный пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем не более 15:1:1.
3. Модифицированная кислотная композиция для делигнификации биомассы, содержащая серную кислоту;
соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов, а также аминокислот сульфоновых кислот, в которых алкил выбран из группы, состоящей из C₁-C₅ неразветвленного алкила и C₃-C₅ разветвленного алкила; и пероксид,
где серная кислота и указанное соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 3:1.
4. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанный неразветвленный алкил выбран из группы, состоящей из метила, этила, пропила и бутила.
5. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанный разветвленный алкил выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила и изопентила.
6. Композиция по любому из пп.1-5, в которой указанное соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой таурин.
7. Водная композиция для делигнификации биомассы, содержащая серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.% от общей массы композиции;
соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов, а также аминокислот сульфоновых кислот, в которых алкил выбран из группы, состоящей из C₁-C₅ неразветвленного алкила и C₃-C₅ разветвленного алкила; и пероксид.
8. Композиция по п.7, где указанная композиция содержит серную кислоту в количестве от 40 до 80 мас.% от общей массы композиции;
соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов, а также аминокислот сульфоновых кислот, в которых алкил выбран из группы, состоящей из C₁-C₅ неразветвленного алкила и C₃-C₅ разветвленного алкила,
где серная кислота и указанное соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 3:1 до 15:1.
9. Композиция по п.7 или 8, в которой указанное соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой таурин.
10. Композиция по любому из пп.1-9, в которой пероксид представляет собой пероксид водорода.

11. Способ делигнификации растительной биомассы или материала биомассы, включающий стадии, на которых

берут указанный материал биомассы, содержащий целлюлозные волокна и лигнин;

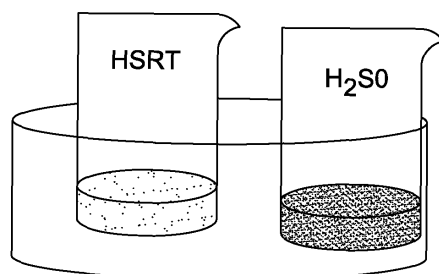
подвергают указанный материал биомассы воздействию композиции, содержащей серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.% от общей массы композиции,

соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из таурина, тауролидина, таурохолевой кислоты, тауроселхолевой кислоты, тауромустина, 5-тауринометилуридина и 5-тауринометил-2-тиоуридина, гомотаурина (трамипросата), акампросата и тауратов, а также аминокислот, в которых алкил выбран из группы, состоящей из C_1 - C_5 неразветвленного алкила и C_3 - C_5 разветвленного алкила, и пероксид;

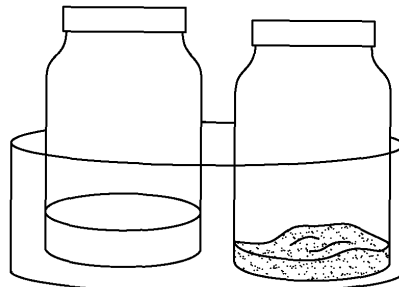
позволяют композиции воздействовать на материал биомассы для его делигнификации в течение периода времени, достаточного для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в материале биомассы.

12. Способ по п.11, в котором указанная серная кислота и указанное соединение, содержащее аминный фрагмент и фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 3:1.

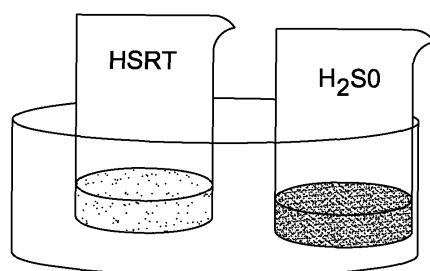
13. Способ по п.11 или 12, в котором пероксид представляет собой пероксид водорода.



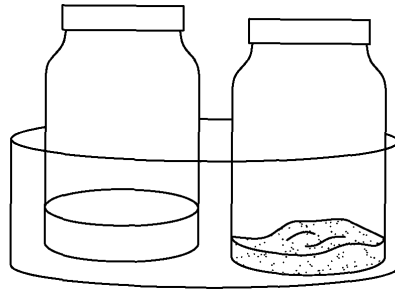
Фиг. 1



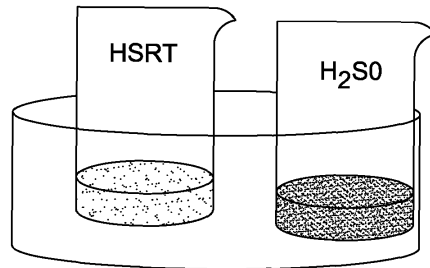
Фиг. 2



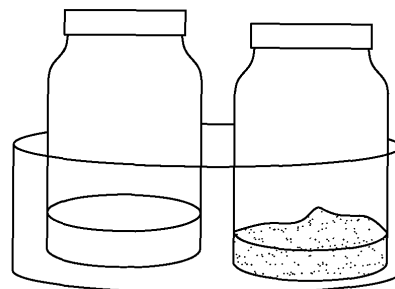
Фиг. 3



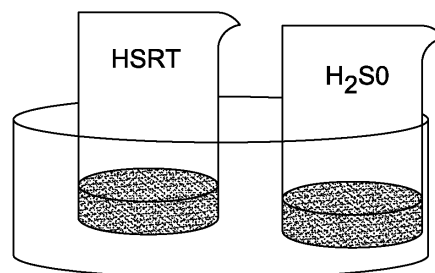
Фиг. 4



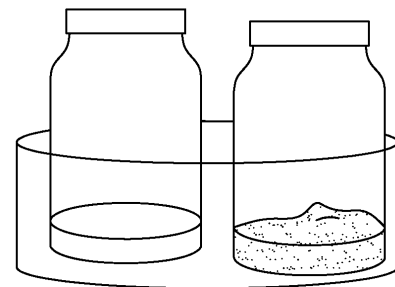
Фиг. 5



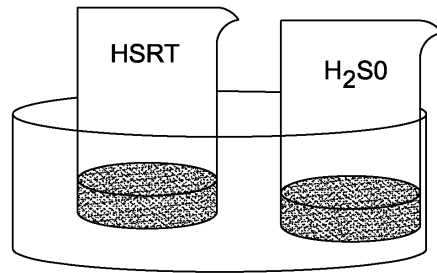
Фиг. 6



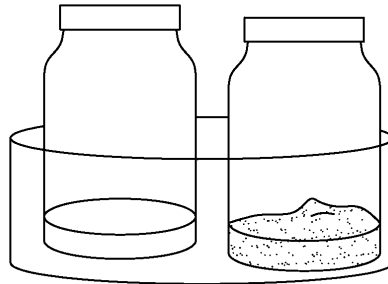
Фиг. 7



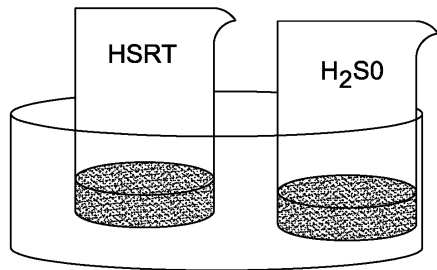
Фиг. 8



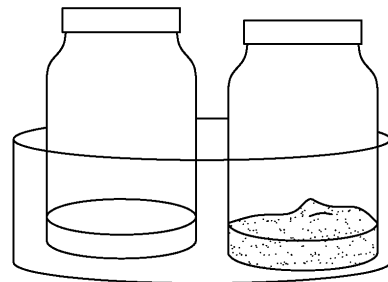
Фиг. 9



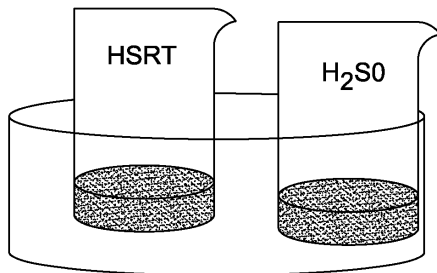
Фиг. 10



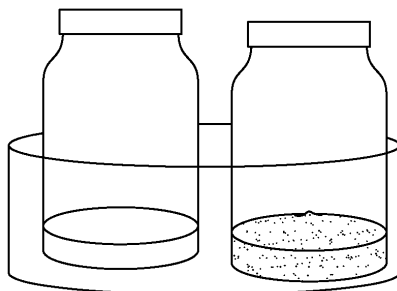
Фиг. 11



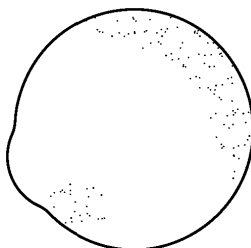
Фиг. 12



Фиг. 13

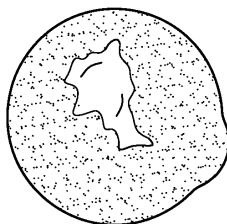


Фиг. 14



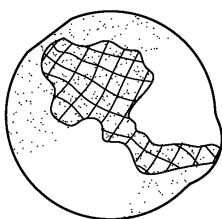
до воздействия

Фиг. 15a



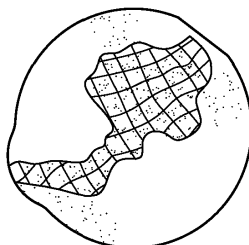
Продолжительность
воздействия $t = 0$ минут

Фиг. 15b



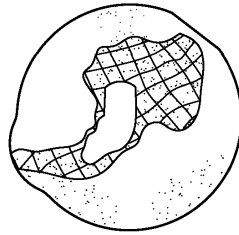
Продолжительность
воздействия $t = 4$ минуты

Фиг. 15c

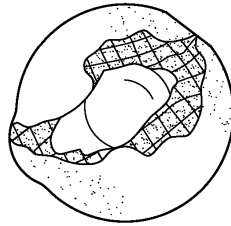


Продолжительность
воздействия $t = 6$ минут

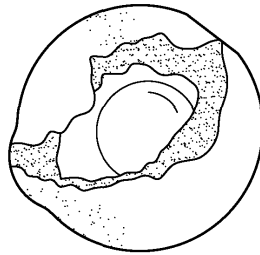
Фиг. 15d



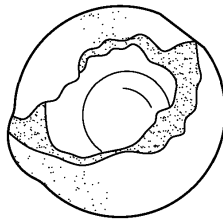
Продолжительность
воздействия $t = 10$ минут
Фиг. 15e



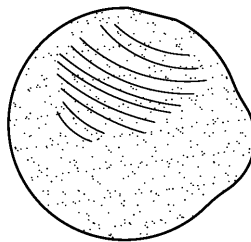
Продолжительность
воздействия $t = 15$ минут
Фиг. 15f



Продолжительность
воздействия $t = 30$ минут
Фиг. 15g



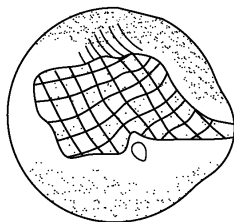
Продолжительность
воздействия $t = 45$ минут
Фиг. 15h



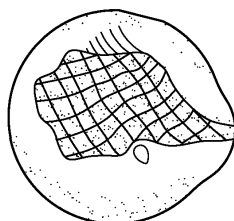
до воздействия
Фиг. 16a



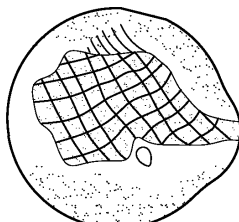
Продолжительность
воздействия $t = 0$ минут
Фиг. 16b



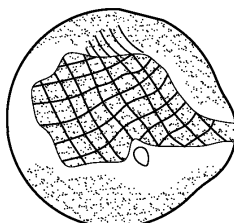
Продолжительность
воздействия $t = 5$ минут
Фиг. 16c



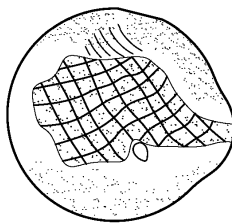
Продолжительность
воздействия $t = 10$ минут
Фиг. 16d



Продолжительность
воздействия $t = 15$ минут
Фиг. 16e

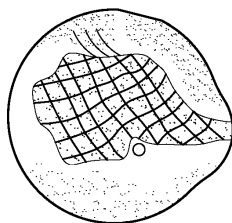


Продолжительность
воздействия $t = 30$ минут
Фиг. 16f



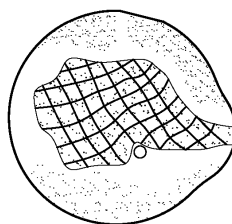
Продолжительность
воздействия $t = 45$ минут

Фиг. 16g



Продолжительность
воздействия $t = 60$ минут

Фиг. 16h



Продолжительность
воздействия $t = 75$ минут

Фиг. 16i