

## КРАТКИЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ОСОБЕННОСТИ СВЯЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА С ВОЗМОЖНОЙ ЕГО МОДИФИКАЦИЕЙ

Марьянова Ольга Александровна, студент  
Фирстов Александр Петрович, канд. техн. наук, доц.  
Шевченко Олег Игоревич, д-р техн. наук, доц.  
E-mail: [olya.maryanowa@yandex.ru](mailto:olya.maryanowa@yandex.ru)

НТИ (филиал) УрФУ  
г. Нижний Тагил, РФ

**Аннотация.** Органическим веществом в водной среде является лигносульфонат – искусственно полученный продукт, относящийся по классификации А. М. Лясса к классу БЗ, что говорит о его низкой связующей способности. В основном лигносульфонат самостоятельно как связующее не применяется, а служит добавкой в смесь в виде водных растворов высокой плотности или сухого порошка. Для более широкого использования лигносульфоната необходимо обеспечить требуемый уровень его свойств, стабильность качества и возможное модифицирование выпускаемого продукта. Одним из способов повышения связующей способности лигносульфоната является его модифицирование.

**Ключевые слова.** Лигносульфонат, структура, функциональные группы, модифицирование.

*Целью* данной работы по улучшению связующей способности лигносульфонатов лежит в их углубленном рассмотрении молекулярной структуры и в поиске способов, обеспечивающих протекание процессов структурообразования с созданием трехмерной структуры, что в дальнейшем обеспечит повышенные прочностных характеристик литейных стержней и форм.

Лигносульфонат является побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства, получаемый в процессе сульфитной варки древесины. В зависимости от вида основания сульфитной кислоты он представляет собой либо кальциевую, либо кальциево-натриевую соль лигносульфоновой кислоты с примесью веществ органической или неорганической природы [1].

В настоящее время считается, что лигносульфонат представляет собой коллоидный водный раствор [2, 3]. Установлено, что лигносульфонат это полимер нерегулярного строения, где первичным звеном служит фенилпропановая группа (рис. 1, а), а последующие фенилпропановые группы соединяются углерод-углеродными связями (рис. 1, б).

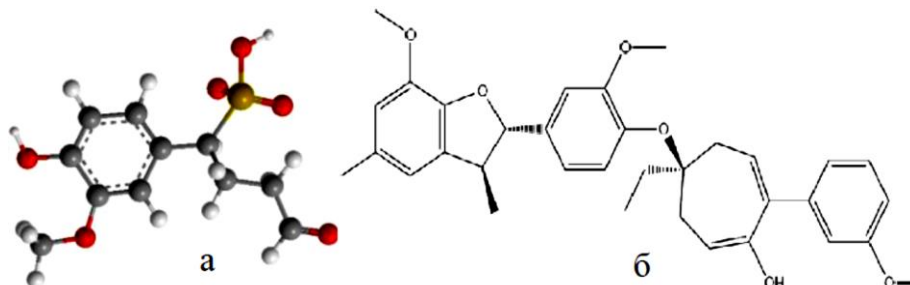


Рис. 1. Первичная структура лигносульфоната (а) и связь фенольного ядра с пропановой группой (б)

Наряду с ароматическим ядром в лигносульфонате имеются функциональные группы, основными из которых являются: метоксильные, спиртовые гидроксильные, бен-

зил-спиртовые, карбонильные, карбоксильные группы и ряд сульфогрупп (сульфеновая, сульфиновая, гидросульфитная, сульфозфирная и сульфитная). Среди присутствующих в лигносульфонате сульфогрупп характерными, привносящими связующую способность и изменяющими структуру высокомолекулярного вещества, считаются сульфитные группы [4, 5]. Характерные литейные свойства лигносульфоната как связующего материала в основном определяются наличием сульфитных и гидроксильных групп и определяют его большое значение во многих химических процессах. Такое строение определяет дипольный характер коллоидных частиц и обуславливает проявление ими поверхностно-активных свойств. Сульфогруппы за счет своего расположения в фенилпропановом кольце в основном находятся на поверхности ядра мицеллы и являют собой потенциалопределяющий слой мицеллы, образуя поверхность мицеллярной структуры [6].

Автор работы [7] отмечает, что элементарный коллоидный агрегат представляет собой пучок цепочек лигносульфонатов, связанных катионом  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Na}^{+1}$  или катионов металлов с переменной валентностью по схеме (рис. 2).

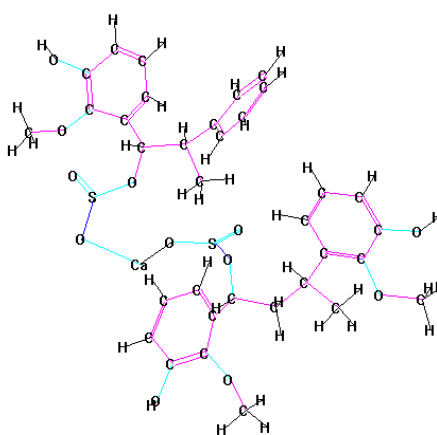


Рис. 2. Связь цепочек лигносульфонатов катионом кальция ( $\text{Ca}$ )

В этой же работе отмечено, что с увеличением валентности катиона элементарный коллоидный агрегат усложняется. Усложнение при модифицировании катионами металлов с переменной валентностью [6, 10] связано с получением высокой разветвленной структурой, приводящей глобулу лигносульфоната к линейной структуре (рис. 3), т. е. к более рыхлой, увеличению молекулярно-массового распределения, т. е. к получению более высокой фракционной области и увеличением молекулярного веса. Перечисленные факторы высвобождают активные сульфитные и гидроксидные группы, а это, в свою очередь, приводит к качественным изменениям свойств лигносульфоната. При этом возрастает прочность и значительно уменьшается вязкость.

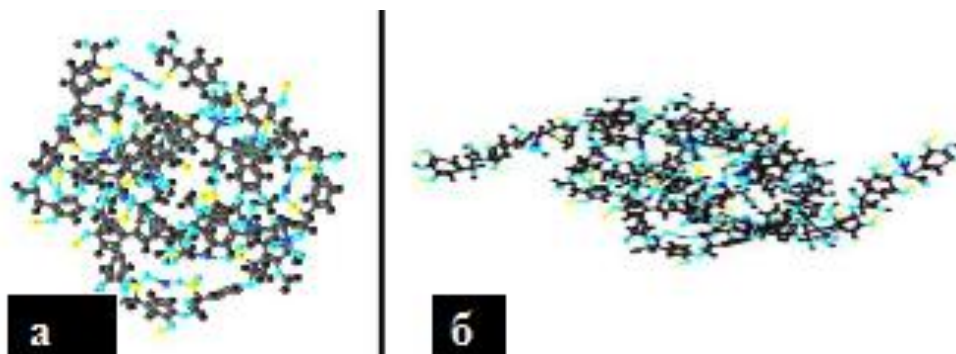


Рис. 3. Глобулярная структура лигносульфоната:  
а – с катионом  $\text{Ca}^{+2}$ ; б – с катионом  $\text{Fe}^{+3}$

Известно, что применение соединений шестивалентного хрома для отверждения лигносульфонатных соединений ускоряет твердение и снижается вязкость раствора, однако применение хромового ангидрида и хроматов для отверждения лигносульфонатов сдерживается из-за токсичности солей хрома ( $\text{Cr}^{+6}$ ) [8, 9]. В работах [10, 11] предлагается замена хромового ангидрида солью трехвалентного железа.

В работе [10] получены следующие параметры по модифицированию лигносульфонатов (табл. 1).

Таблица 1

Основные показатели качества лигносульфонатов

	Прочность на растяжение в сухом состоянии [14]		Удельная вязкость [15]	
	% связующего	МПа	% связующего	Сек.
ЛСТ без модификатора [1]	–	0,55 ÷ 0,6	–	300 ÷ 320
ЛСТ с катионом $\text{Fe}^{+3}$ [11]	0,7	0,77 ÷ 0,8	0,4	180 ÷ 200
ЛСТ с катионом $\text{Cr}^{+3}$ [12, 13]	1,5	0,8 ÷ 0,83	1,5	150 ÷ 175

Из таблицы видно, что прочность на растяжение в сухом состоянии при модифицировании лигносульфоната выше, чем без модифицирования.

Прочность на растяжение в сухом состоянии между вводимыми модификаторами различается незначительно, что экологически оправдано применение модификатора с солью с катионом железа, т. к. токсичность солей с катионом хрома значительная [16]. В литейном производстве применительно использовать модифицирование с солями железа.

Добавка в лигносульфонат модификаторов резко снижает вязкость, и в значительной мере с солью при катионе хрома. Это снижение существенно ниже даже в сравнении с солями железа, и по этой причине существует множество составов с солью хрома [17, 18, 19]. Данное свойство для нефте- и газоперерабатывающей промышленности имеет преобладающее значение.

#### Вывод

Значение модифицирования лигносульфонатов состоит в целенаправленном введении в состав материала специальных веществ, позволяющих повышать их связующую способность за счет изменения процессов полимеризации. Воздействуя на лигносульфонаты можно решать задачи по стабилизации их свойств, повышения их реакционной способности, а значит, улучшения связующей способности, следовательно, увеличения прочности форм и стержней на их основе.

#### Библиографический список

1. ТУ – 13-0281036-029-94. Лигносульфонаты технические. Технические условия. – Москва, 1989. – 29 с.
2. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – Москва : Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
3. Сарканен, К. В. Лигнины: структура, свойства и реакции / К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг ; пер. с англ. – Москва : Лесная промышленность, 1981. – 402 с.
4. Фирстов, А. П. Макро- и микроструктура лигносульфонатов в зависимости от основания варочной кислоты / А. П. Фирстов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2023. – Т. 23. – № 1. – С. 5–12.
5. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов / Н. И. Афанасьев [и др.]. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 160 с.
6. Фирстов, А. П. Влияние функциональных групп на молекулярную структуру лигносульфонатов / А. П. Фирстов // Молодежь и наука : материалы Международной научно-практической конференции старшекласников, студентов и аспирантов (27 мая

2022 г., г. Нижний Тагил) : в 2 т. Т. 1. – Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2022. – С. 232–236.

7. Противопригарные покрытия для форм и стержней / К. М. Ткаченко [и др.]. – Москва : Машиностроение, 1968. – 259 с.

8. Тептерева, Г. А. Модификация лигносульфонатов буровых промывочных жидкостей при эксплуатации нефтегазовых скважин на месторождениях Республики Башкортостан / Г. А. Тептерева, А. Р. Хафизов, Г. В. Конесев [и др.] // Вестник Академии наук РБ/20-8. – Т. 26. – № 1(89). – С. 57–66.

9. Бадикова, А. Д. Совершенствование способа получения хромлигносульфонатных буровых реагентов / А. Д. Бадикова, Г. А. Тептерева, И. Н. Куляшова [и др.]. – Уфа : БашГУ, 2015. – 108 с.

10. Фирстов, А. П. Повышение прочностных свойств лигносульфонатов поверхностно-активными веществами / А. П. Фирстов, О. И. Шевченко // Черные металлы. – 2024. – № 2. – С. 27–31.

11. Фирстов, А. П. Модифицирование лигносульфонатов сульфатом железа (III) / А. П. Фирстов // Теория и технология металлургического производства. – 2022. – № 2 (41). – С. 18–21.

12. Кистер, Э. Г. Физико-химические исследования хромлигносульфонатов / Э. Г. Кистер, Е. А. Калиновская // Химическая обработка буровых и цементных растворов : сборник статей. – Москва, 1971. – С. 58–70.

13. Гаврилов, Б. М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов / Б. М. Гаврилов. – Краснодар, 2004. – 523 с.

14. ГОСТ 23409.7–78. Пески формовочные, смеси формовочные и стержневые. Методы определения прочности при сжатии, растяжении, изгибе и срезе. – Введ. 01.01.1980.

15. ГОСТ 1532–81. Вискозиметры для определения условной вязкости. Технические условия. – Введ. 01.01.1982.

16. ГОСТ 12.1.007–76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ. 01.01.1977.

17. Кистер, Э. Г. Химическая обработка буровых растворов / Э. Г. Кистер. – Москва : Недра, 1972. – 392 с.

18. Пат. 2211852 Российская Федерация. Способ приготовления реагента для обработки буровых растворов / Акчурин Х. И., Нигматуллина А. Г., Нигматуллин Ф. Н., Колесов С. В., Мартянова С. В., Комкова Л. П. – 10.09.2003.

19. Пат. 2375404 Российская Федерация. Способ получения бурового реагента / Кудашева Ф. Х., Бадикова А. Д., Тептерева Г. А., Куляшова И. Н., Гимаев Р. Н., Бикбулатов Р. Х., Небит А. Н., Юлбарисов И. М. – 10.12.2009.