

DOI 10.54596/2958-0048-2024-4-35-42

УДК 676.084

МРНТИ 66.29.25

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ОТРАБОТАННОЙ НЕКОНДЕНСАЦИОННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Карташева Э.Г.¹, Черепицкая О.С.¹, Жабина А.С.¹, Островная Д.Ю.^{1*}
Островной К.А.¹

^{1*} НАО «Северо-Казахстанский университет имени Манаша Козыбаева»
Петропавловск, Казахстан

* Автор для корреспонденции: darya_ostrovnaya@mail.ru

Аннотация

Данная статья посвящена получению солей лигносульфоновых кислот, методом сульфитной варки. Лигносультонаты важные органические соединения, которые обладают уникальными поверхностно-активными свойствами и широко применяются в различных отраслях. В статье анализируются основные этапы получения и отделения лигносульфонатов. Описываются возможности синтеза солей лигносульфоновых кислот и потенциал их применения в качестве добавок в водорастворимых лакокрасочных материалах. Показано положительное влияние содержания лигносульфоната на изменение поверхностного натяжения водно-акриловых дисперсий. На основании полученных результатов синтеза был рассчитан выход лигносульфоната натрия и произведен технико-экономический расчет стоимости затрат на производство 10 кг продукта.

Ключевые слова: соли лигносульфоновой кислоты, лигносульфонат натрия, сульфитная варка, неконденсационная древесина, поверхностная активность.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН КОНДЕНСАЦИЯЛАНБАҒАН СҮРЕКТІ СУЛЬФИТТІ ҚАЙНАТУ ӘДІСІМЕН ЛИГНОСУЛЬФОН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ТҰЗДАРЫН АЛУ

Карташева Э.Г.¹, Черепицкая О.С.¹, Жабина А.С.¹, Островная Д.Ю.^{1*}
Островной К.А.¹

^{1*} «Манаш Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті» КеАҚ
Петропавл, Қазақстан

*Хат-хабар үшін автор: darya_ostrovnaya@mail.ru

Аңдатпа

Бұл мақала сульфитті пісіру әдісімен лигносульфон қышқылдарының тұздарын алуға арналған. Лигносультонаттар бірегей беттік белсенді қасиеттері бар және әртүрлі салаларда кеңінен қолданылатын маңызды органикалық қосылыстар болып табылады. Мақалада лигносульфонаттарды алу мен бөлудің негізгі кезеңдері талданады. Лигносультон қышқылдарының тұздарын синтездеу мүмкіндіктері және оларды суда еритін бояу материалдарында коспалар ретінде қолдану мүмкіндігі сипатталған. Лигносультонат құрамының су-акрил дисперсияларының беттік керілуінің өзгеруіне оң әсері көрсетілген. Алынған синтез нәтижелеріне сүйене отырып, натрий лигносульфонатының шығымы есептелді және 10 кг өнімді өндіруге кететін шығындардың техникалық-экономикалық есебі жасалды.

Кілт сөздер: лигносульфон қышқылының тұздары, натрий лигносульфонаты, сульфитті қайнату, конденсацияланбайтын ағаш, беттік керілу.

PREPARATION OF LIGNOSULFONIC ACID SALTS BY SULFITE COOKING OF USED NON-CONDENSING WOOD

Kartasheva E.G.¹, Cherepetskaya O.S.¹, Zhabina A.S.¹, Ostrovnaya D.Yu.^{1*}
Ostrovnoy K.A.¹

^{1*}*Manash Kozybayev North Kazakhstan University NPLC
Petropavlovsk, Kazakhstan*

**Corresponding author: darya_ostrovnaya@mail.ru*

Abstract

This article is devoted to the production of lignosulfonic acid salts by sulfite cooking. Lignosulfonates are important organic compounds that have unique surface-active properties and are widely used in various industries. The article analyzes the main stages of the preparation and separation of lignosulfonates. The possibilities of the synthesis of lignosulfonic acid salts and the potential of their use as additives in water-soluble paints and varnishes are described. The positive effect of the lignosulfonate content on the change in the surface tension of water-acrylic dispersions is shown. Based on the obtained synthesis results, the yield of sodium lignosulfonate was calculated and a technical and economic calculation of the cost of producing 10 kg of the product was performed.

Keywords: lignosulfonic acid salts, sodium lignosulfonate, sulfite cooking, non-condensing wood, surface tension.

Введение

Лигносульфонаты представляют собой сложные органические соединения, образующиеся при переработке древесины в процессе сульфитной варки целлюлозы. Эти вещества принадлежат к классу полимера, имеющего структуру на основе лигнина, и выступают в роли побочного продукта при варке древесины в щелочном или сульфитном растворе [1]. Лигносульфонаты натрия (ЛС_н) – натриевые соли лигносульфоновых кислот – благодаря своим уникальным свойствам нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, особенно в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые способствуют снижению поверхностного натяжения между различными фазами, улучшая взаимодействие компонентов в смеси [2-4]. Одной из важнейших функций лигносульфонатов как ПАВ является их способность к диспергированию и стабилизации суспензий, что делает их востребованными в строительной, нефтегазовой, горнодобывающей, химической и других отраслях [5; 6]. Лигносульфонаты применяются в качестве добавок в бетонные смеси, что позволяет улучшить их текучесть и предотвращает расслаивание при транспортировке и заливке. В нефтегазовой промышленности ЛС_н используются как диспергаторы буровых растворов и ингибиторы гидратации глинистых пород, повышая эффективность бурения [7]. Лигносульфонаты натрия обладают рядом уникальных свойств, которые обуславливают их применение: высокая биосовместимость, низкая токсичность, устойчивость к ультрафиолетовому излучению и химическая стойкость [8-11]. Эти свойства делают их экологически безопасным и multifunctional материалом, подходящим для различных отраслей.

Существует множество предприятий, специализирующихся на производстве лигносульфонатов. В мировом масштабе крупные производители включают такие компании, как «Borregaard LignoTech» и «MeadWestvaco Corporation» (ныне часть Ingevity), которые используют современное оборудование для экстракции и очистки лигносульфонатов из отходов целлюлозно-бумажного производства [12]. В России и странах СНГ их также производят на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, таких как «Сегежский ЦБК» и «Архангельский ЦБК».

В лабораторных условиях синтез лигносульфоната натрия возможен, хотя его сложность и специфика ограничивают масштаб [13]. Для этого процесса обычно используется модельный лигнин, получаемый из древесной биомассы (опилок и щепы), который затем подвергается химической модификации в условиях, аналогичных промышленной сульфитной варке. Преимущества лабораторного синтеза заключаются в возможности контролировать процесс, модифицировать условия реакции и получать продукт с заданными свойствами.

Целью настоящей работы являлось получение солей лигносульфоновых кислот путем сульфитной варки отбракованной некондиционной древесины.

Материалы и методы исследования

Для получения лигносульфата использовали отбракованную некондиционную древесину, предварительно измельченную циркулярной пилой до опилок размером 1-5 мм. Синтез производился в лабораторном автоклаве емкостью 0.3 дм³ (коэффициент заполнения по воде - 0.7) путем обработки опилок варочным раствором, содержащим сульфит натрия, гидроксид кальция [13]. При нагревании древесины с растворами бисульфита и свободной сернистой кислоты в лигнин вводятся сульфогруппы, которые взаимодействуя с катионами, содержащимися в пульпе, образуют хорошо растворимые в воде соли лигносульфоновых кислот – лигносульфонаты.

Количество сырья и условия проведения синтеза лигносульфоната натрия представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расходы материалов для получения лигносульфоната натрия

m _{опилок} , г	m (Na ₂ SO ₃), г	m (CaO), г	m (BaCl ₂), г	V (H ₂ O _{дист}), мл	t, °C
67,5	45	37,5	36,2	975	120

Оптимальные режимы синтеза ЛС_н были определены предварительно [14].

Результаты исследования

Предварительно взвешанные массы заготовленных опилок, сульфита натрия, негашенной извести и дистиллированной воды помещали в автоклав и тщательно перемешивали до однородной массы. Автоклав герметизировали и устанавливали в сушильный шкаф, предварительно разогретый до 120°C на 180 минут. По окончании заданного времени автоклав извлекали и оставляли при комнатной температуре до полного остывания. Пульпу количественно извлекали и дополнительно обрабатывали 500 мл воды. Полученную суспензию выдерживали в течении 24 часов при температуре 20°C. В процессе отстаивания дисперсная система раслаивалась с образованием осветленного слоя, содержащего необходимый лигносульфонат натрия и осадок смеси нерастворимых неорганических солей с остатками древесных отходов. Для отделения фильтрата проводили декантирование и вакуумную фильтрацию суспензии с последующим объединением объемов растворов.

Полученный раствор упаривали до 1/3 исходного объема при температуре 50°C до обретения насыщенной темно-коричневой окраски. Избыток сульфит аниона удаляли методом кондуктометрического осадительного титрования. В качестве осадителя на сульфит ион использовали катионы бария. Методика эксперимента заключалась в порционном добавлении по 0,1 мл насыщенного раствора хлорида бария (36,2 г на 100 мл). Контроль осаждения осуществляли кондуктометрически по изменению характера зависимости удельной электропроводности от объема доваемого титранта (Рисунок 1). Окончанием реакции является резкий скачек электропроводности.



Рисунок 1. Раствор лигносульфоната натрия после упаривания

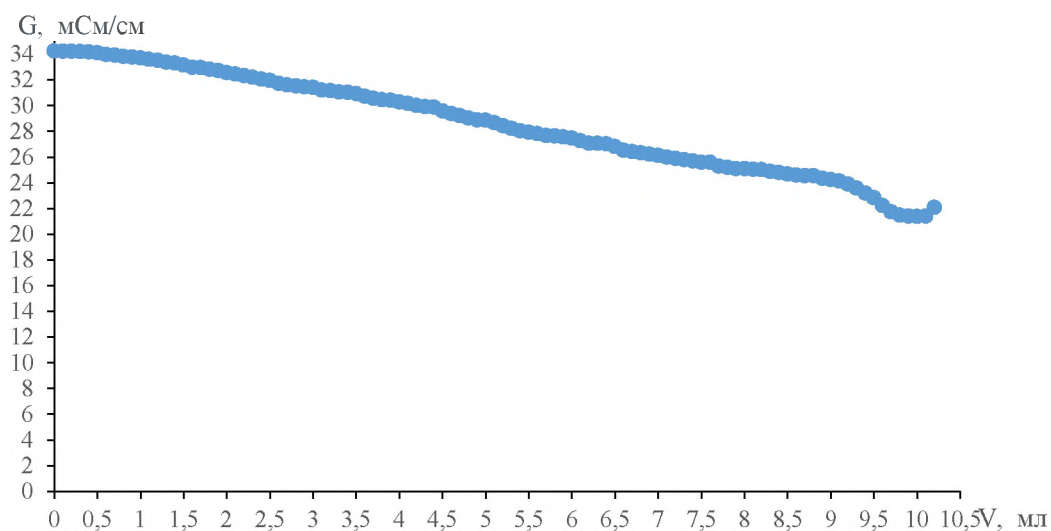


Рисунок 2. Кривая кондуктометрического титрования раствора ЛС_н хлоридом бария

На следующем этапе синтеза оттитрованный раствор декантировали и фильтровали на воронки Шотта. После фильтрования раствор полностью упаривали досуха при температуре 50°C (Рисунок 3).



Рисунок 3. Полученный лигносульфонат натрия

Выход лигносульфоната натрия находили гравиметрическим методом и рассчитывали по уравнению (1).

$$W = (100 - m_{\text{ЛС}}) / m_0, \quad (1)$$

где W – выход лигносульфоната, %;
 $m_{\text{ЛС}}$ – масса синтезированного ЛС, г;
 m_0 – масса опилок, г.

Масса высушенного ЛС_н составила 14,85 г. Таким образом, выход синтезированного лигносульфоната из березовых опилок составил 22%.

Оценку поверхностных свойств синтезированного лигносульфоната осуществляли в водно-акриловых дисперсиях, применяемых в качестве пленкообразующего при производства водорастворимых лакокрасочных материалов.

В опытах варьировали концентрацию синтезированного ЛС и содержание акрилового пленкообразующего. В качестве критерия оценки поверхностных свойств выбрали показатель поверхностного натяжения на межфазной границе жидкость-газ. Изотермы поверхностного натяжения бинарной и тройных систем представлены на рисунке 4.

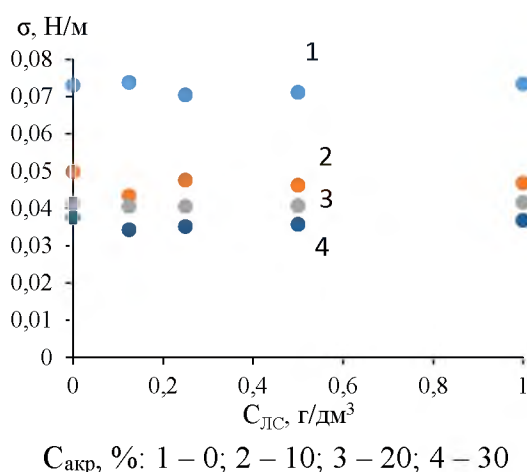


Рисунок 4. Изотермы поверхностного натяжения растворов «Вода-ЛС» и «Вода Акрил-ЛС»

Установлено, что исследуемом интервале концентраций 0,125-1,00 г/дм³ синтезированный лигносульфат проявляет слабые поверхностные свойства в воде (Рисунок 4, зависимость 1). Минимальное значение поверхностного натяжения составило всего 0,07 Н/м² при концентрации 0,2 г/дм³.

Присутствие акриловой дисперсии усиливает поверхностные свойства лигносульфоната (Рисунок 4, зависимости 2, 3, 4) и достижение минимальных значений сигма достигается при меньших расходах лигносульфоната (0,0125 г/дм³).

Обсуждение

На основании полученных результатов синтеза был произведен технико-экономический расчет стоимости затрат на производство 10 кг лигносульфоната натрия. Для этого была определена стоимость расходов на всем этапе производства (Таблица 2).

Таблица 2. Общая стоимость реактивов и электроэнергии для синтеза лигносульфоната натрия

Na ₂ SO ₃ , тг/кг	CaO, тг/кг	BaCl ₂ , тг/кг	H ₂ O _{дист.} , тг/л	Э, тг/кВт·ч
590	755	6463	676	18,66

На основании данных таблицы 2 рассчитали расходы на производство партии лигносульфоната натрия (Таблица 3).

Таблица 3. Расходы на производство 10 кг лигносульфоната натрия

Na ₂ SO ₃ , тг	CaO, тг	BaCl ₂ , тг	H ₂ O _{дист.} , тг	Э, тг	Итого, тг
26.263	18.855	156.902	227.609	1.040.404	1.470.033

Заключение

Таким образом, результаты проведенного исследования указывают на возможность применения отбракованной некондесационной древесины для получения солей лигносульфонофх кислот путем обработки опилок варочным раствором, содержащим сульфит натрия, гидроксид кальция. Основными стадиями получения являются высокотемпературная сульфитная варка, вакуумная фильтрация, удаление избытков реагентов осадительным кондуктометрическим титрованием и мягкое упаривание полученного фильтрата досуха. Выход лигносульфонового продукта составил 22%, а затраты на производство 10 кг продукции 1.470.033 тенге.

Литература:

- Муравицкая Н.В., Луговицкая Т.Н., Сергазина С.М. «Физико-химические основы лигносульфонатов и технологические аспекты применения их в качестве поверхностно-активных веществ» Евразийский Союз Ученых, по. 8-5, 2014, pp. 31-33.
- Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. Известия вузов. Химия и химическая технология, 2021, Т.64, Вып. 9, 4-121. <http://ctj-isuct.ru/article/view/3787/2234>.
- Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. - СПб: Профессия, 2004. - 240 с.
- Komisarz K., Majka T.M., Pielichowski K. Chemical transformation of lignosulfonates to lignosulfonamides with improved thermal characteristics. Fibers 2022, 10(2), 20; <https://doi.org/10.3390/fib10020020>.
- Сарканена К.В., Людвиг К.Х. Лигнины (структура, свойства и реакции). – М.: Лесная промышленность, 1975. –105 с.
- Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 23 с.
- Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сафина А.Р. «Модифицирование лигносульфоната натрия синтезированным олигомером на основе акриламида и лимонной кислоты» Башкирский химический журнал, vol. 29, no. 2, 2022, pp. 60-64.
- Ахтямов Э.К., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М., Шаммазов А.М. «Гидрофилизирующие свойства анионного ПАВ - лигносульфоната натрия» Промышленное производство и использование эластомеров, no. 3-4, 2022, pp. 17-21. doi:10.24412/2071-8268-2022-3-4-17-21.
- Дюрягина А.Н., Козик Д.Ю., Островной К.А., Сурлева А.Р. Физико-химические аспекты поверхностно-активных свойств лигносульфонатов. - Вестник Северо-Казахстанского Университета им. М. Козыбаева. 2021; (3 (52)):7-12. <https://doi.org/10.54596/2309-6977-2021-3-7-12>

10. Glasser, W.G., Sarkanen, K.V. «Lignin: Properties and Materials». American Chemical Society, 1989.
11. Borregaard –устойчивый биоперерабатывающий завод – [Электронный ресурс] – Режим доступа – URL: <https://www.borregaard.com/product-areas>.
12. Гулова Д.Д., Пономарёва Т.А., Островная Д.Ю. Оптимизация получения лигносульфонатов из отходов деревообработки сосны. «Молодежь и наука - 2024: двигатель настоящего и залог успешного будущего»: материалы международной научно-практической конференции: Т. 1. – Петропавловск: СҚУ им. М. Козыбаева, 2024. – С. 432-435.
13. Островная Д.Ю., Дюрягина А.Н., Островной К.А., Луценко А.А. Оптимизация режимов синтеза водорастворимых сульфопроизводных лигнина из отходов древесины // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. (в печати).

References:

1. Muravitskaya, N.V., Lugovitskaya, T.N., and Sergazina, S.M. "Physico-Chemical Fundamentals of Lignosulfonates and Technological Aspects of Their Application as Surfactants." Eurasian Union of Scientists, no. 8-5, 2014, pp. 31-33.
2. Teptereva, G.A., Pakhomov, S.I., Chetvertneva, I.A., Karimov, E.Kh., Egorov, M.P., Movsumzade, E.M., Evstigneeva, E.I., Vasiliev, A.V., Sevastyanova, M.V., Voloshin, A.I., Nifantiev, N.E., Nosov, V.V., Dokichev, V.A., Babaev, E.R., Rogovina, S.Z., Berlin, A.A., Fakhreeva, A.V., Baulin, O.A., Kolchina, G.Yu., Voronov, M.S., Staroverov, D.V., Kozlovsky, I.A., Kozlovsky, R.A., Tarasova, N.P., Zanin, A.A., Krivoborodov, E.G., Karimov, O.Kh., Flid, V.R., and Loginova, M.E. "Renewable Natural Raw Materials: Structure, Properties, and Application Perspectives." – Izvestiya Vuzov. Chemistry and Chemical Technology, vol. 64, no. 9, 2021, pp. 4-121. <http://ctj-isuct.ru/article/view/3787/2234>.
3. Lange, K.R. Surface-Active Substances: Synthesis, Properties, Analysis, Application. - St. Petersburg: Profession, 2004. - 240 pp.
4. Komisarz, K., Majka, T.M., and Pielichowski, K. "Chemical Transformation of Lignosulfonates to Lignosulfonamides with Improved Thermal Characteristics." Fibers, vol. 10, no. 2, 2022, p. 20. <https://doi.org/10.3390/fib10020020>.
5. Sarkanen, K.V., and Ludwig, C.H. Lignins: Structure, Properties, and Reactions. Moscow: Forest Industry, 1975. 105 pp.
6. Chudakov, M.I. Industrial Use of Lignin. Moscow: Forest Industry, 1983. 23 pp.
7. Kulyashova, I.N., Badikova, A.D., and Safina, A.R. "Modification of Sodium Lignosulfonate by Synthesized Oligomer Based on Acrylamide and Citric Acid." *Bashkir Chemical Journal, vol. 29, no. 2, 2022, pp. 60-64.
8. Akhtyamov, E.K., Teptereva, G.A., Movsumzade, E.M., and Shammazev, A.M. "Hydrophilizing Properties of Anionic Surfactant – Sodium Lignosulfonate." Industrial Production and Use of Elastomers, no. 3-4, 2022, pp. 17-21. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-3-4-17-21>.
9. Duryagina, A.N., Kozik, D.Yu., Ostrovnoy, K.A., and Surleva, A.R. "Physicochemical Aspects of Surfactant Properties of Lignosulfonates." Bulletin of North Kazakhstan University named after M. Kozybayev, 2021, no. 3 (52), pp. 7–12. <https://doi.org/10.54596/2309-6977-2021-3-7-12>.
10. Glasser, W.G., and Sarkanen, K.V. Lignin: Properties and Materials. American Chemical Society, 1989.
11. Borregaard – Sustainable Bioprocessing Plant. [Online Resource] Available at: <https://www.borregaard.com/product-areas>.
12. Gulova, D.D., Ponomareva, T.A., and Ostrovnoy, D.Yu. "Optimization of Lignosulfonate Production from Pine Wood Waste." Youth and Science-2024: Engine of the Present and Key to a Successful Future, International Scientific and Practical Conference Proceedings, vol. 1, Petropavlovsk: NKU named after M. Kozybayev, 2024, pp. 432-435.
13. Ostrovnoy, D.Yu., Duryagina, A.N., Ostrovnoy, K.A., and Lutsenko, A.A. "Optimization of Synthesis Conditions of Water-Soluble Lignin Sulfoderivatives from Wood Waste." Izvestiya TPU. Engineering of Georesources. (In press).

Information about the authors:

Kartasheva E.G. – student of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Manash Kozybayev North Kazakhstan University NPLC, Petropavlovsk, Kazakhstan; e-mail: kartasheva.erika@bk.ru;

Cherepitskaya O.S. – student of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Manash Kozybayev North Kazakhstan University NPLC, Petropavlovsk, Kazakhstan; e-mail: cherepitskaya_olesya_2005@mail.ru;

Zhabina A.S. – student of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Manash Kozybayev North Kazakhstan University NPLC, Petropavlovsk, Kazakhstan; e-mail: azabina74@gmail.com;

Ostrovnaya D.Yu. – corresponding author, Master's student of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Manash Kozybayev North Kazakhstan University NPLC, Petropavlovsk, Kazakhstan; e-mail: darya_ostrovnaya@mail.ru;

Ostrovnoy K.A. – Master of Science, Senior Lecturer, Department of Chemistry and Chemical Technology, Manash Kozybayev North Kazakhstan University NPLC, Petropavlovsk, Kazakhstan; e-mail: kostrovnoy@mail.ru.