

УДК 676.085.2

DOI: 10.37482/0536-1036-2021-6-196-205

АНАЛИЗ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ КОМПОНЕНТОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА

О.С. Якубова, аспирант; ResearcherID: [P-5570-2019](#),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-7068>

Е.Ю. Демьянцева, канд. хим. наук, доц.; ResearcherID: [P-5165-2019](#),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9570-1827>

Р.А. Смит, ст. преп.; ResearcherID: [O-2661-2019](#),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9665-4636>

В.К. Дубовый, д-р техн. наук, проф.; ResearcherID: [W-1235-2017](#),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2903-3872>

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, 198095;

e-mail: ilonichka3377@mail.ru, demyantseva@mail.ru, zz1234567@yandex.ru

Оригинальная статья / Поступила в редакцию 23.04.20 / Принята к печати 18.06.20

Аннотация. В настоящее время одним из направлений развития целлюлозно-бумажной промышленности является био-рефайнинг, основанный на комплексной и глубокой переработке древесного сырья с получением продуктов, имеющих высокую добавленную стоимость, при сокращении количества отходов. В число актуальных задач био-рефайнинга входит усовершенствование технологии выделения вторичных продуктов (сульфатного мыла) из отработанных щелоков с увеличением выхода, качества получаемого продукта и снижением загрязнения окружающей среды. Сложность и энергоемкость процесса извлечения сульфатного мыла из отработанных щелоков обуславливается многими факторами, в т. ч. породой, используемой для варки древесины, составом экстрактивных веществ, способом подготовки древесины к делигнификации. Сульфатное мыло, выделяемое в основном отстаиванием из черного щелока, представляет собой многокомпонентную эмульсию, в составе которой преобладают смоляные и жирные кислоты, а также содержится небольшое количество неомыляемых веществ и примесь лигнина. Низкая степень извлечения связана и с отсутствием систематизированных данных о взаимном влиянии компонентов сульфатного мыла. Установлены закономерности межмолекулярного взаимодействия индивидуальных компонентов вторичного продукта – сульфатного мыла. Методами кондуктометрии и тензиометрии определены критические концентрации мицеллообразования и депрессия поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных олеата натрия, абиетата натрия и их смесей вариативного состава. С использованием псевдофазной модели Рубина–Розена проведен детальный анализ смешанных мицелл и адсорбционных слоев. Объяснены механизмы взаимодействия компонентов в смесях. В смешанных растворах обнаружено превалирование влияния более поверхностно-активного олеата натрия на состав мицелл и адсорбционных слоев. Однако максимальный синергетический эффект мицеллообразования в смесях наблюдается при преимущественном содержании абиетата натрия. Анализ экспериментальных данных и результат моделирования сульфатного мыла позволили объяснить сложность его извлечения из щелоков после варки древесины с присутствием листовых пород в количестве более 30 %: причина – сниженное содержание смоляных кислот в черном щелоке.

Для цитирования: Якубова О.С., Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А., Дубовый В.К. Анализ мицеллообразования и адсорбционных слоев бинарных смесей компонентов сульфатного мыла // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 6. С. 196–205. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-6-196-205

Ключевые слова: сульфатное мыло, черный шелок, олеат натрия, абиеат натрия, псевдофазная модель Рубина–Розена.

ANALYSIS OF MICELLE FORMATION AND ADSORPTION LAYERS OF BINARY MIXTURES OF SULPHATE SOAP COMPONENTS

Olga S. Yakubova, Postgraduate Student; ResearcherID: [P-5570-2019](https://orcid.org/0000-0002-7947-7068),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-7068>

Elena Yu. Demiantseva, Candidate of Chemistry, Assoc. Prof.; ResearcherID: [P-5165-2019](https://orcid.org/0000-0001-9570-1827),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9570-1827>

Regina A. Smit, Senior Lecturer; ResearcherID: [O-2661-2019](https://orcid.org/0000-0002-9665-4636),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9665-4636>

Vladimir K. Dubovy, Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [W-1235-2017](https://orcid.org/0000-0002-2903-3872),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2903-3872>

Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, Saint Petersburg, 198095, Russian Federation; e-mail: ilonichka3377@mail.ru, demyantseva@mail.ru, zz1234567@yandex.ru

Original article / Received on April 23, 2020 / Accepted on June 18, 2020

Abstract. Currently, the main trend of the pulp and paper industry development is bio-refining. It is based on integrated and deep processing of wood raw materials to obtain products with higher value added and reduced amount of waste. One of the high priority tasks of bio-refining is improvement of technology of by-product (sulphate soap) extraction from spent liquor with an increase in the yield and quality of the resulting product and a decrease in the level of environmental pollution. The complexity and energy intensity of sulphate soap extraction from spent liquor depends on many factors, including the species used for wood cooking, composition of extractives, the method of wood preparation for delignification, etc. Sulphate soap is a multicomponent emulsion with a predominant content of resin and fatty acids, small amount of unsaponifiable substances and an admixture of lignin, which is mainly extracted from waste liquor by settling. The low degree of its extraction is associated with the absence of systematical data on the mutual influence of the sulphate soap components. In this work, the patterns of intermolecular interaction of the individual components of the by-product (sulphate soap) are found. For this purposes the critical concentration of micelle formation (CCM) and surface tension depression of surface-active sodium oleate and sodium abietate and their mixtures of varying compositions were determined by the methods of tensiometry and conductometry. A detailed analysis of its mixed micelles and adsorption layers was carried out using the Rubin–Rosen pseudophase model. The interaction mechanisms of components in mixtures are explained. The impact on the composition of micelles and adsorption layers of the more surface-active sodium oleate was detected in mixed solutions. A maximum synergistic effect of micelle formation was observed in mixtures with a predominant content of sodium abietate. Analysis of experimental data and the result of sulphate soap modeling allow substantiating the complexity of its extraction from waste liquor after wood cooking with the presence of hardwood over 30 %, which is explained by the reduced content of resin acids in black liquor.

For citation: Yakubova O.S., Demiantseva E.Yu., Smit R.A., Dubovy V.K. Analysis of Micelle Formation and Adsorption Layers of Binary Mixtures of Sulphate Soap Components.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) license • The authors declare that there is no conflict of interest

Lesnoy Zhurnal [Russian Forestry Journal], 2021, no. 6, pp. 196–205. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-6-196-205

Keywords: sulphate soap, black liquor, sodium oleate, sodium abietate, Rubin–Rosen pseudophase model.

Введение

В процессе сульфатной делигнификации древесины происходит химическое превращение экстрактивных веществ, часть которых выделяется в виде сульфатного мыла из отработанных щелоков. В результате его дальнейшей переработки получают лесохимические продукты, такие как талловое масло, талловую канифоль, фитостерин и др. [1, 3, 9–18, 21].

Сульфатное мыло в черном щелоке представляет собой эмульсию многокомпонентного состава с преимущественным содержанием смоляных и жирных кислот, небольшим количеством неомыляемых веществ и примесью лигнина [2–7, 10]. Из литературы известно о множестве работ, направленных на интенсификацию извлечения сульфатного мыла из отработанных растворов [9, 11–14]. Тем не менее данных по исследованию закономерностей межмолекулярного взаимодействия индивидуальных компонентов, являющихся основой для разработки технологии, недостаточно.

Моделирование структуры и свойств систем смешанного состава, как правило, базируется на изучении процессов мицеллообразования и адсорбции веществ на различных границах раздела фаз [22]. В связи с этим в работе была оценена возможность термодинамического описания поведения мицеллярных растворов основных компонентов сульфатного мыла (олеата натрия и абиетата натрия) с применением псевдофазной модели мицеллообразования Рубина–Розена [16]. Данная модель позволит теоретически обосновать закономерности межмолекулярного взаимодействия веществ при выделении сульфатного мыла из отработанных щелоков.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны: олеат натрия – химически чистое анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ); абиетат натрия – АПАВ ООО «ГОШ-лаборатория», химически чистое; сульфатное облагороженное мыло АО «Сегежский ЦБК», представляющее собой смесь приблизительно равных количеств натриевых солей смоляных и жирных кислот, очищенную от окисленных и неомыляемых веществ. Выбор такого типа мыла обусловлен необходимостью проведения сравнительного анализа моделируемых систем с реальным производственным продуктом.

Изучение коллоидно-химических характеристик растворов ПАВ проводилось тензиометрическим методом отрыва кольца Дю-Нуи [6]. Диаметр платинового кольца составил 22 мм. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду с удельной электропроводностью 3 мкСм/см. На всех полученных изотермах поверхностного натяжения отсутствует минимум, характерный для примесей, поэтому объекты исследования дополнительной очистке не подвергались. Измерение удельной электропроводности проводили на кондуктометре «Эксперт 002». Погрешность измерения поверхностного натяжения и удельной электропроводности составила 5 %.

Степень достоверности результатов работы обеспечена 3-кратным повторением экспериментов и их воспроизводимостью.

На основании модели псевдофазного разделения Рубина–Розена можно рассчитать коэффициенты активности в смешанных мицеллах, определить их состав и параметр взаимодействия. В основе данного подхода лежит теория регулярных растворов. Считается, что парциальные энтропии компонентов в смешанной мицелле равны парциальным энтропиям компонентов идеальной мицеллы, а энтальпия смешения отлична от нуля [16]. Тогда для коэффициентов активности ПАВ в смешанной мицелле можно записать:

$$f_1 = \exp \beta^m (1 - X_1^m)^2;$$

$$f_2 = \exp \beta^m (X_1^m)^2,$$

где β^m – параметр взаимодействия; X_1^m – мольная доля 1-го компонента в мицелле.

Отсюда получаем

$$\frac{(X_1^m)^2 \ln \left(\infty \frac{C_{12}^m}{X_1^m C_1^m} \right)}{(1 - X_1^m)^2 \ln \left(\frac{(1 - \infty) C_{12}^m}{(1 - X_1^m) C_2^m} \right)} = 1,$$

где C – концентрация, %.

Определив экспериментально критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) для индивидуальных ПАВ и их смесей, при численном решении данного уравнения находят X_1^m .

Подставив полученные значения X_1^m в уравнение

$$\beta^m = \frac{\ln \left(\infty \frac{C_{12}^m}{X_1^m C_1^m} \right)}{(1 - X_1^m)^2},$$

находят параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах.

Для осуществления расчетов на изотермах поверхностного натяжения проводят сечение $\sigma = \text{const}$ и по точкам пересечения этой прямой с изотермами поверхностного натяжения определяют концентрации растворов индивидуальных ПАВ (C_1 и C_2) и смесей C_{12} , при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. Полученные значения подставляют в уравнения

$$\frac{(X_1^\sigma)^2 \ln \left(\infty \frac{C_{12}^\sigma}{X_1^\sigma C_1^\sigma} \right)}{(1 - X_1^\sigma)^2 \ln \left(\frac{(1 - \infty) C_{12}^\sigma}{(1 - X_1^\sigma) C_2^\sigma} \right)} = 1;$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln \left(\infty \frac{C_{12}^\sigma}{X_1^\sigma C_1^\sigma} \right)}{(1 - X_1^\sigma)^2}$$

и находят X_1^σ и β^σ .

Результаты исследования и их обсуждение

Для описания процесса мицеллообразования тензиометрическим методом измерены поверхностные натяжения индивидуальных веществ и их смесей. Результаты представлены на рис. 1.

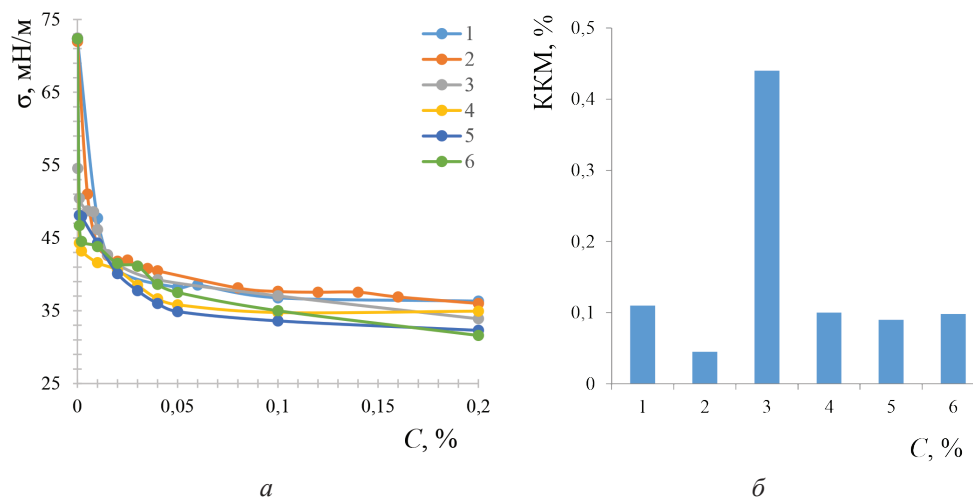


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения (*a*) и ККМ (*б*) от концентрации: 1 – облагороженного сульфатного мыла; 2 – олеата натрия; 3 – абиетата натрия; 4 – смеси абиетата натрия и олеата натрия (90:10); 5 – смеси абиетата натрия и олеата натрия (50:50); 6 – смеси абиетата натрия и олеата натрия (80:20)

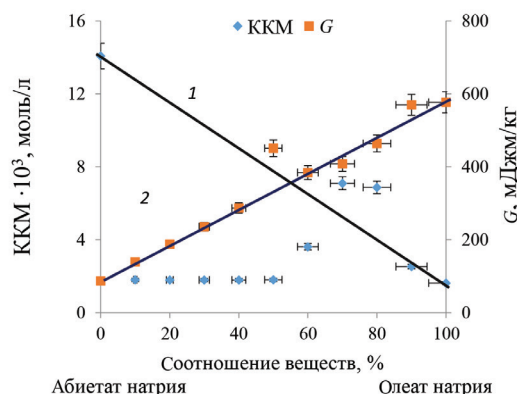
Fig. 1. Dependence of surface tension (*a*) and CCM (*б*) on concentration: 1 – treated sulphate soap; 2 – sodium oleate; 3 – sodium abietate; 4 – mixture of sodium abietate and sodium oleate (90:10); 5 – mixture of sodium abietate and sodium oleate (50:50); 6 – mixture of sodium abietate and sodium oleate (80:20)

Как видно из рис. 1, изотермы поверхностного натяжения растворов олеата и абиетата натрия на границе раздела фаз жидкость–газ имеют вид, характерный для классических ПАВ. С ростом концентрации веществ поверхностное натяжение сначала снижается, а при достижении ККМ принимает постоянное значение. Депрессия поверхностного натяжения абиетата натрия составила 38 мН/м, олеата натрия – 40 мН/м, а в смесях олеата и абиетата натрия – 38...40 мН/м, для сульфатного мыла – 40 мН/м. ККМ олеата натрия соответствует 0,045 %, абиетата натрия – 0,440 %, облагороженного сульфатного мыла – 0,110 %. В растворе олеата натрия начало образования мицелл происходит при меньших концентрациях, чем в растворе абиетата, что согласуется с литературными данными [8, 19, 20].

Для установления взаимного влияния модельных компонентов на процесс формирования сульфатного мыла были получены экспериментальные данные поверхностного натяжения смесей олеата и абиетата натрия при различных соотношениях компонентов. Зависимости ККМ и поверхностной активности от состава смесей представлены на рис. 2.

Рис. 2. Критическая концентрация мицеллообразования, моль/л, и поверхностная активность (G), мДжм/кг, смесей различного состава олеата и абиетата натрия: 1 и 2 – прямые аддитивных значений ККМ и G

Fig. 2. CCM (mol/L) and surface activity (G , mJm/kg) of mixtures of various composition of sodium oleate and sodium abietate: 1 and 2 – straight lines of additive values of CCM and G



Как видно из рис. 2, при преимущественном содержании олеата натрия ККМ и поверхностная активность близки к аддитивным значениям. Однако при введении добавки абиетата натрия более 50 % наблюдается синергизм в мицеллообразовании, т. е. агрегация веществ в бинарных смесях происходит при более низких концентрациях.

На основании псевдофазной модели Рубина–Розена рассчитаны параметры взаимодействия в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях. Данные приведены в таблице.

Параметры взаимодействия в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях олеата и абиетата натрия

Мольная доля олеата натрия в смеси	X_1^m	β^m	X_1^σ	$\beta^\sigma \cdot 10^4$
0,11	0,51	-5,91	0,98	-20
0,22	0,57	-4,57	0,97	-10
0,32	0,62	-3,97	0,96	-10
0,43	0,67	-3,27	0,96	-9
0,53	0,73	-2,94	0,96	-6

Для всех изученных смесей при любом соотношении ПАВ мицеллы обогащены олеатом натрия. Это свойственно системам, компоненты которых существенно отличаются ККМ. Наибольшее взаимодействие ($\beta = -5,91$) наблюдается при содержании абиетата натрия более 80 %. С увеличением его концентрации в растворе начинает повышаться и содержание данного органического вещества в смешанной мицелле – абиетат натрия с разветвленным углеводородным радикалом создает стерические препятствия для проникновения в ядро мицеллы молекул олеата натрия.

По данным удельной электропроводности, в зависимости от состава смеси (рис. 3) с увеличением доли абиетата натрия полярные группы мицеллы начинают частично экранироваться углеводородными радикалами, при этом уменьшается степень диссоциации. В результате снижение взаимного электростатического отталкивания ионогенных групп приводит к улучшению мицеллообразующих свойств в смешанной мицелле.

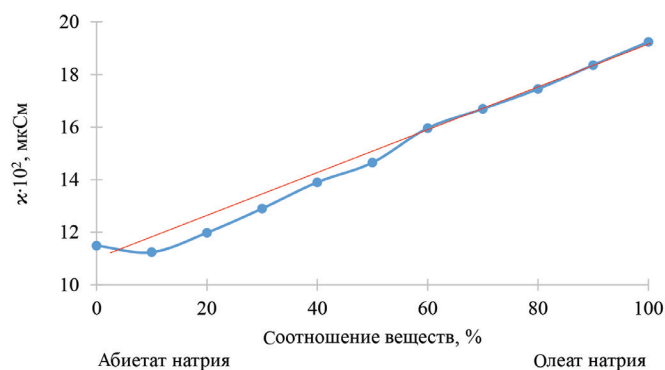


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от состава смеси абиеата и олеата натрия (прямая линия – аддитивные значения)

Fig. 3. Dependence of specific conductance on the composition of the mixture of sodium abietate and sodium oleate (straight line – additive values)

На основании теории регулярных растворов можно предложить модель смешанной мицеллы при синергическом соотношении компонентов в ней (рис. 4).

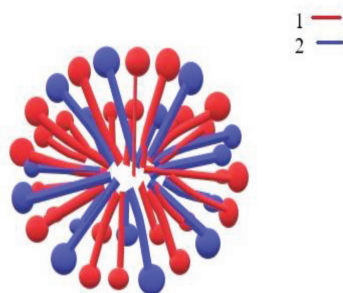


Рис. 4. Модель синергической смешанной мицеллы олеата натрия (1) и абиеата натрия (2)

Fig. 4. Model of synergistic mixed micelle of sodium oleate (1) and sodium abietate (2)

При данных соотношениях компонентов их ККМ соответствует ККМ облагороженного сульфатного мыла (рис. 1, б). Присутствие неомыляемых веществ в сульфатном мыле, выделенном из отработанных растворов, снижает мицеллообразующую способность натриевых солей высших органических кислот [2], но характер взаимодействия между основными поверхностно-активными компонентами мыла сохраняется.

Для определения параметров взаимодействия и состава веществ в смешанных адсорбционных слоях на изотермах поверхностного натяжения индивидуальных компонентов и их смесей выбрано сечение 30 мН/м и рассчитаны значения β^σ , мольная доля олеата натрия X_1^σ , данные приведены в таблице.

Небольшие значения β^σ в смешанной системе свидетельствуют об аддитивном характере взаимодействия веществ в адсорбционном слое. Мольная доля олеата натрия показывает, что адсорбционный слой больше чем на 90 % заполнен молекулами олеата натрия. Согласно данным по поверхностному натяжению растворов сульфатного мыла, адсорбционный слой, по-видимому, и в этом случае практически полностью обогащен молекулами олеата натрия. Таким образом, на поведение смешанных растворов влияет более сильное ПАВ (олеат натрия), которое вытесняет менее поверхностно-активный компонент (абиеат натрия) из адсорбционных слоев.

Заключение

Выявлены закономерности межмолекулярного взаимодействия компонентов сульфатного мыла (олеата натрия и абиетата натрия). На основании псевдофазной модели Рубина–Розена показано превалирование влияния олеата натрия в формировании смешанных мицелл и адсорбционных слоев. Однако синергетический эффект в процессе мицеллообразования наблюдали в смесях и при содержании абиетата натрия более 50 %. Данные результаты объясняют низкую степень извлечения сульфатного мыла после делигнификации сырья с присутствием более 30 % листовых пород древесины: причиной этого становится пониженное содержание смоляных кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Аким Э.Л. Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) в мире и в России // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы II междунар. науч.-техн. конф. Т. 3. СПб.: СПбГЛТУ, 2017. С. 198–202. Akim E.L. Pulp and Paper Industry in the World and in Russia. *Proceedings of the Second International Scientific and Engineering Conference "Forests of Russia: Politics, Industry, Science, and Education"*. Vol. 3. Saint Petersburg, SPbGLTU Publ., 2017, pp. 198–202.
2. Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю., Филиппов А.П., Смит Р.А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неионогенного поверхностно-активного вещества // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 6. С. 224–232. Andranovich O.S., Demiantseva E.Yu., Filippov A.P., Smit R.A. Sulphate Soap Demulsifying with Addition of Non-Ionic Surfactant. *Lesnoy Zhurnal [Russian Forestry Journal]*, 2019, no. 6, pp. 224–232. DOI: <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.6.224>
3. Богомолов Б.Д., Буцаленко В.С., Остащенко М.И., Мариёв А.А. Направление использования таллового пека // Лесохимия и подсочка: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989. № 1. 28 с. Bogomolov B.D., Butsalenko V.S., Ostashenko M.I., Mariyev A.A. Direction of Use of Tall Oil Pitch. *Lesokhimiya i podsochka (obzornaya informatsiya)*, 1989, no. 1. 28 p.
4. Владимиров Т.М., Соколов О.М., Третьяков С.И. Повышение выхода экстрактивных веществ дерева в процессе щелочной делигнификации // Физикохимия лигнина. Архангельск, 2005. С. 157–160. Vladimirova T.M., Sokolov O.M., Tret'yakov S.I. Increasing the Yield of Wood Extractives in Alkaline Delignification. *Proceedings of the International Conference "Physical Chemistry of Lignin"*. Arkhangelsk, 2005, pp. 157–160.
5. Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И., Богданович Н.И., Соколов О.М., Кутакова Н.А., Селянина Л.И. Комплексная химическая переработка древесины / под ред. И.Н. Ковернинского. Архангельск: АГТУ, 2002. 347 с. Koverninskiy I.N., Komarov V.I., Tret'yakov S.I., Bogdanovich N.I., Sokolov O.M., Kutakova N.A., Selyanina L.I. *Complex Chemical Processing of Wood*. Ed. by I.N. Koverninskiy. ASTU Publ., 2002. 347 p.
6. Осовская И.И., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С. Определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца Дю-Нуи. СПб.: СПбГУПТД, 2016. 24 с. Osovskaya I.I., Dem'yantseva E.Yu., Andranovich O.S. *Determination of Surface Tension by the Anchor-Ring Method (Du Nui Method): Study Guide*. Saint Petersburg, VShTE SPbGUPTD Publ., 2016. 24 p.

7. Старжинская Е.В., Кряжев А.М., Третьяков С.И., Глуханов А.А. Промывка смешанного сульфатного мыла нейтрализованной кислой водой // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 5. С. 194–202. Starzhinskaya E.V., Kryazhev A.M., Tret'yakov S.I., Glukhanov A.A. Mixed Sulfate Soap Washing with Neutralized Spent Acid. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2019, no. 5, pp. 194–202. DOI: <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.5.194>

8. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние сульфатного лигнина ели на коллоидно-химические свойства основных компонентов сульфатного мыла (сообщение 1) // Химия растит. сырья. 2010. № 2. С. 23–26. Trufanova M.V., Selyanina S.B., Afanas'yev N.I. The Effect of Spruce Sulphate Lignin on the Colloid-Chemical Properties of Mixtures of the Main Components of Sulphate Soap (Report 1). *Khimija Rastitel'nogo Syr'ya* [Chemistry of plant raw material], 2010, no. 2, pp. 23–26.

9. Фейгус Э.И., Змачинская Н.Е. Выделение и сбор сульфатного мыла // Целлюлоза. Бумага. Картон: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. № 9. 48 с. Feigus E.I., Zmachinskaya N.E. Sulphate Soap Isolation and Skimming. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton (obzornaya informatsiya)*, 1990, no. 9. 48 p.

10. Филиппов Б.С. О выделении сульфатного мыла из черных щелоков // Изв. вузов. Лесн. журн. 1964. № 1. С. 154–158. Filippov B.S. On the Isolation of Sulphate Soap from Black Liquor. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 1964, no. 1, pp. 154–158. URL: lesnoizhurnal.ru/apxiv/1964

11. Филиппов Б.С. Оценка состава смолистых веществ сульфатного мыла // Изв. вузов. Лесн. журн. 1973. № 5. С. 102–105. Filippov B.S. Assessment of the Composition of Resinous Substances of Sulphate Soap. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 1973, no. 5, pp. 102–105. URL: lesnoizhurnal.ru/apxiv/1973/5-1973

12. Царев Г.И., Некрасова В.Б. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование при получении древесных плит // Лесохимия и подсокка: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. № 3. 40 с. Tsarev G.I. Nekrasova V.B. Sulphate Pulp Production By-Products and Their Use in the Production of Wood-Based Panels. *Lesokhimiya i podsochka (obzornaya informatsiya)*, 1985, no. 3. 40 p.

13. Цветков А.А., Богданович Н.И., Селянина С.Б. Извлечение сульфатного мыла, как способ увеличения эффективности работы предприятия ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2014. № 7. С. 58–61. Tsvetkov A.A., Bogdanovich N.I., Selyanina S.B. Removing of Sulphate Soap as a Way to Increase the Efficiency of Pulp and Paper Enterprises. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2014, no. 7, pp. 58–61.

14. Шеломенцев В.В., Ведерников Д.Н., Старжинская Е.В. Выделение нейтральных веществ хвойного и лиственных сульфатных мыл // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы IV междунар. науч.-техн. конф. СПб.: СПбГЛТУ, 2019. С. 327–329. Shelomentsev V.V., Vedernikov D.N., Starzhinskaya E.V. Isolation of Neutral Substances of Coniferous and Deciduous Sulphate Soaps. *Proceedings of the Fourth International Scientific and Engineering Conference "Forests of Russia: Politics, Industry, Science, and Education"*. Saint Petersburg, SPbGLTU Publ., 2019, pp. 327–329.

15. Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Trifonova A.D., Popova L.M., Buisman G.J.H. Desulfurization of Black Liquor Soap for Production of Crude Tall Oil with Lower Sulfur Content. *Wood Science and Technology*, 2017, vol. 51, iss. 6, pp. 1353–1363. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0912-y>

16. Gu X.-F., Huo J., Wang R.-T., Wu D.-C., Yan Y.-L. Synergism in Mixed Zwitterionic Surface Activity Ionic Liquid and Anionic Surfactant Solution: Analysis of Interfacial and Micellar Behavior. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014, vol. 36, iss. 3, pp. 334–342. DOI: <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.901915>

17. Huibers D.T.A., Rogers R.R. Environmental Aspects of Tall Oil Distillation. *INFORM: International News on Fats, Oils and Related Materials*, 1994, no. 4. 526 p.

18. Prado F.I. Air Emissions Aspects, Tall Oil Plants. *INFORM: International News on Fats, Oils and Related Materials*, 1994, no. 4. 526 p.

19. Selyanina S.B., Makarevich N.A., Tel'tevskaya S.E., Afanas'eva N.I., Selivanova N.V. Influence of Adsorption of Lignosulfonates on Kraft Lignin in the Presence of Tall Oil on Separation of Water-Tall Oil Emulsion. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, iss. 11, pp. 1873–1877. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1022243010785>

20. Selyanina S.B., Selivanova N.V., Afanasiev N.I., Trufanova M.V. The Model Investigations of the Behavior of Heterogeneous Systems with Participation of Lignin and Extractive Substances. *Proceedings of the 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP 2004)*. Riga, 2004, pp. 285–289.

21. Tikka P., Kovasin K., Laxén T. Solving Soap and Turpentine Related Process Problems in Softwood Kraft Mills. *Pulp and Paper Canada*, 2002, vol. 103(6), pp. 30–35.

22. Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu. To the Theory of the Aggregation of Polydisperse Colloids. *Colloid Journal*, 2004, vol. 66, iss. 3, pp. 296–301. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:COLL.0000030839.66688.ca>