

УДК 541.183:661.185.1

## АДСОРБЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ОБРАЗЦАХ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© А.А. Комиссаренков<sup>1</sup>, канд. хим. наук  
Р.А. Копнина<sup>1</sup>, асп.

А.А. Поздняков<sup>2</sup>, зам. ген. дир-ра

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, Россия, 198095; e-mail: komaa@yandex.ru

<sup>2</sup>Группа «Илим», ул. Мира, г. Братск-18, Иркутская область, Россия, 665718

В работе рассмотрен вопрос взаимодействия технических лигносульфонатов с гидратированным оксидом алюминия и его формой, содержащей аминоэпихлоргидринную смолу Водамин-115. Сорбцию проводили в статических условиях при изменяющихся параметрах проведения реакции (время; рН; концентрация лигносульфонатов; масса сорбента; добавки, способные взаимодействовать с лигносульфонатами с образованием полиэлектролитных комплексов). Процесс сорбции контролировали по изменению значений рН, концентрации лигносульфонатов и ионов алюминия фотометрическим и комплексонометрическим методами. Показано, что лигносульфонаты взаимодействуют с оксидом алюминия и его модифицированными формами при широком варьировании условий сорбции с образованием моно- и полимолекулярных слоев лигносульфонатов на поверхности сорбента. На примере добавок катионного полиэлектролита, способного образовывать полиэлектролитные комплексы с лигносульфонатами, показано увеличение сорбционных свойств оксида алюминия, как и в случае добавки соли алюминия, что указывает на преимущество адсорбции лигносульфонатов в составе комплекса с ионами алюминия. Поверхностный слой осажденного лигносульфоната проницаем для ионов алюминия, образующихся при растворении матрицы сорбента, что обеспечивает условия образования комплекса с алюминием и его дальнейшего осаждения.

*Ключевые слова:* лигносульфонаты, сорбция, активный оксид алюминия.

### *Введение*

Лигносульфонаты технические (ЛСТ), являясь вторичными продуктами производства целлюлозы сульфитным способом, обладают уникальными свойствами [1] и используются как сырье или реагенты для ряда отраслей промышленности (пластификаторы, диспергаторы, стабилизаторы, смачиватели, поверхностно-активные добавки) [3], а также применяются в качестве альтернативного топлива с одновременной регенерацией реагентов для процесса делигнификации [5].

Реакционная способность ЛСТ рассматривается как с точки зрения регулирования свойств многих композиционных составов, растворов и суспензий различного назначения, образования полиэлектролитных комплексов, в том числе в качестве добавки в бумажной массе [7], так и их сорбционного удаления из технологических растворов и сточных вод [8].

При использовании каолина в реакциях взаимодействия с ЛСТ активной формой сорбента может служить льюисовский кислотный центр, связанный с наличием гидроксила у атома алюминия. Сорбционные свойства такого сорбента обусловлены атомным соотношением Al/Si [4], увеличение которого приводит к формированию центров с пониженной кислотностью, а затем участков поверхности оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), проявляющей основные свойства. При изменении указанного соотношения Al/Si путем активации каолина с получением алюминий-каолинита [6] возникает специфическая адсорбция лигнинных веществ такими сорбентами [8].

Задача работы – оценка механизма взаимодействия ЛСТ с  $Al_2O_3$  для использования полученных данных в практике доочистки воды, а также возможного их применения в технологических процессах ЦБП.

#### *Экспериментальная часть*

В эксперименте использовали порошковый ЛСТ ОАО «Выборгская целлюлоза». Оксид алюминия торговой марки А-1 после размола, отмучивания и классификации применяли в виде гранул размером 0,2...0,4 мм. Навеска  $Al_2O_3$  составляла 1,00 г, объем раствора ЛСТ – 50 см<sup>3</sup>, продолжительность взаимодействия – 1...24 ч. Значение рН водных растворов ЛСТ устанавливали от 3,10 до 10,05 на приборе «рН-340».

Сорбцию ЛСТ проводили в статических условиях на  $Al_2O_3$  модифицированием аминоэпихлоргидринной смолой торговой марки Водамин-115 (В-115). Оксид алюминия модифицировали путем обработки водным раствором В-115 концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> в статических условиях в течение 1 ч при перемешивании с последующей промывкой водой и сушкой на воздухе.

Лигносультфонаты анализировали фотометрически с использованием реактива Фолина–Дениса [9].

Концентрацию ионов алюминия в растворах определяли прямым комплексометрическим титрованием со смешанным индикатором медь-ЭДТА-ПАН (пиридил-азо-нафтол) индикатором [14], а также фотометрическим методом с использованием в качестве красителя стильбазо [11].

Концентрацию смолы В-115, используемой в качестве модифицирующего реагента, определяли фотометрически с применением медно-эозинового комплекса в среде цитратного буфера [12].

#### *Обсуждение результатов*

Влияние рН водных растворов ЛСТ на взаимодействие с  $Al_2O_3$  изучали при концентрации сорбата, равной 1200 мг/дм<sup>3</sup>, гидромодуле 50 в течение 1 ч. Начальные значения рН ( $pH_n$ ) растворов ЛСТ изменялись от 3,10 до 10,05.

При изменяющихся значениях  $pH_n$  сорбция ЛСТ оставалась практически постоянной и равной (20,0±5,0) мг/г. Это обстоятельство может быть связано с тем, что значения рН равновесных растворов ( $pH_p$ ) находились вблизи нейтральной области, за исключением крайних точек зависимости (рис. 1).

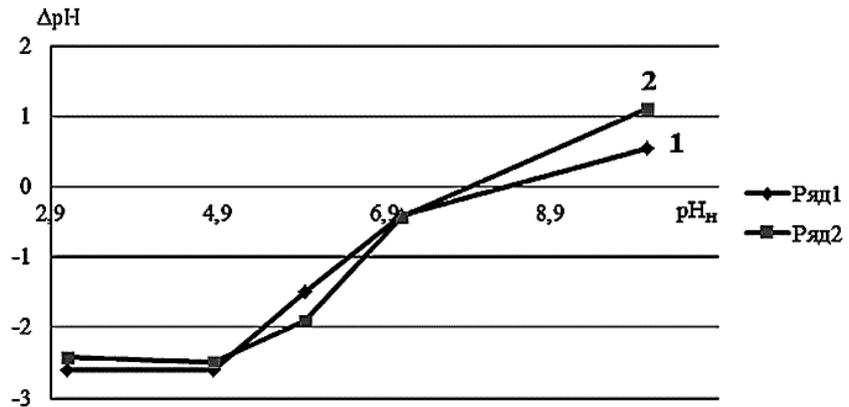


Рис. 1. Изменение рН растворов ЛСТ ( $\Delta\text{pH}$ ) при сорбции на немодифицированном (1) и модифицированном с помощью В-115 (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с начальными значениями ( $\text{pH}_n$ )

Линия изменения рН до и после сорбции (рис.1, линия 1) пересекает абсциссу  $\text{pH}_n$  в точке, близкой к точке нулевого заряда (ТНЗ)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что указывает на различный механизм поглощения ЛСТ сорбентом.

Сорбция ЛСТ из растворов со значениями рН до ТНЗ характеризуется подщелачиванием реакционной среды и, вероятно, обусловлена анионообменными процессами. Снижение значений рН растворов ЛСТ и, соответственно его концентрации при взаимодействии с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из щелочных сред, может быть связано с процессом скрытой коагуляции ЛСТ [2] на контактной поверхности.

Модифицированный полиамином  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащий 1,9 мг/г сорбента В-115, проявляет меньшую активность относительно ЛСТ в тех же условиях сорбции, несмотря на созданные дополнительные условия для взаимодействия ЛСТ с В-115, обладающего основными свойствами. Сорбция ЛСТ в нейтральной области  $\text{pH}_p$  составляла  $(5,0 \pm 1,5)$  мг/г, в крайних точках зависимости – 15...10 мг/г.

Значения рН растворов до и после сорбции ( $\Delta\text{pH}$ ) изменялись также разнополюсно в зависимости от значений  $\text{pH}_n$ . Линия 2 (рис. 1) пересекает абсциссу  $\text{pH}_n$  в области, близкой к ТНЗ для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это может указывать на участие не занятой полиамином поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе сорбции ЛСТ.

Катионоактивный полиэлектролит В-115 при адсорбции на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  частично экранирует активные центры сорбента, ответственные за адсорбцию анионов, что является причиной снижения абсолютных значений сорбционной емкости без изменения механизма взаимодействия сорбента с ЛСТ. Активные функциональные группы полиамиона на поверхности сорбента не взаимодействуют с ЛСТ, вероятно, из-за стерических трудностей, вызванных плоским расположением молекулы на поверхности.

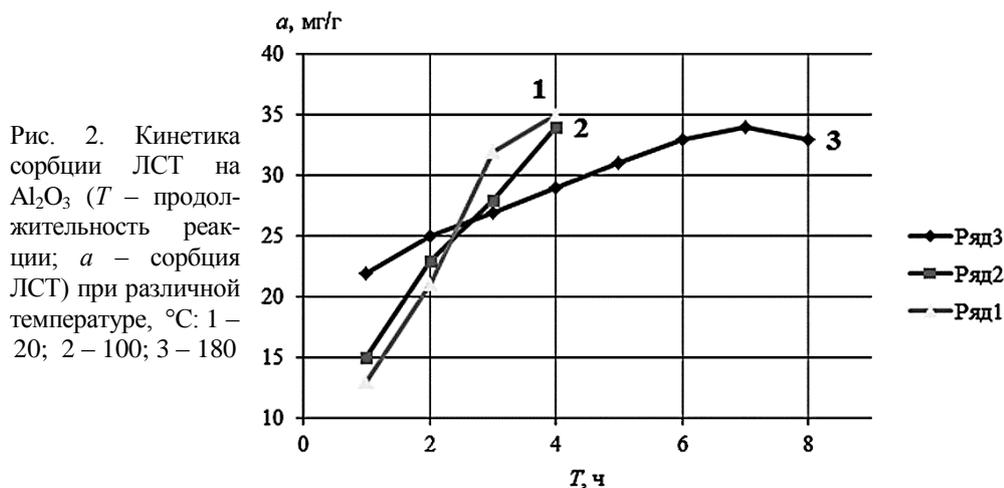
В то же время в случае адсорбции ЛСТ на модифицированной поверхности  $Al_2O_3$  могут протекать реакции комплексообразования ЛСТ с поверхностным полиэлектролитом до полиэлектролитного комплекса [15] за счет кооперативных взаимодействий.

Таким образом, влияние pH на сорбцию ЛСТ может быть связано с изменением состава молекулы ЛСТ и степени диссоциации слабоосновных функциональных групп  $Al_2O_3$ , что приводит к уменьшению сорбции полиэлектролита с увеличением pH.

Влияние времени (продолжительности) контакта  $T$  растворов ЛСТ с  $Al_2O_3$  на сорбцию полиэлектролита изучали при исходных значениях pH 3,0, где наблюдалась высокая сорбция ЛСТ, концентрация которого составила  $1200 \text{ мг/дм}^3$ . Сорбцию проводили в статических условиях при различной температуре: 20, 100 и  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . В последнем случае сорбцию осуществляли в автоклаве при гидромодуле 1:50. Остальные условия сорбции оставались неизменными.

Равновесные или близкие к нему величины сорбции достигаются за 8 ч при проведении реакции в нормальных условиях. Эти же значения сорбции ЛСТ, равные 30...35 мг/г сорбента, в случае сорбции при повышенной температуре достигаются за 4 ч (рис. 2). При этом поглощение ЛСТ при 100 и  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  протекает практически одинаково и не имеет насыщения при данных условиях. Это обстоятельство может быть связано с процессом конденсации ЛСТ или осаждения алюминиевой соли ЛСТ, образующейся в растворе за счет частичного растворения сорбента.

Снижение скорости процесса поглощения ЛСТ при нормальной температуре сорбции может быть связано с увеличением pH до 5,8...6,4, при котором сорбция уменьшается, а также с уменьшением растворимости сорбента при этих условиях. Повышенные температуры сорбции приводят к росту pH растворов до 5,6...6,0, но при этом за счет увеличения растворимости  $Al_2O_3$ , по-видимому, не замедляется процесс образования алюминийлигносульфоната, который более сорбционно активен, чем лигносульфоновые соединения.



Изотермы адсорбции ЛСТ на  $Al_2O_3$  снимали в тех же условиях, т. е. при значениях  $pH_n$  3,1, гидромодуле 50 за время контакта 1 сут. Концентрация ЛСТ изменялась от 6000 до 200  $mg/dm^3$ . Изотерма сорбции ЛСТ на  $Al_2O_3$  приведена на рис. 3, линия 1.

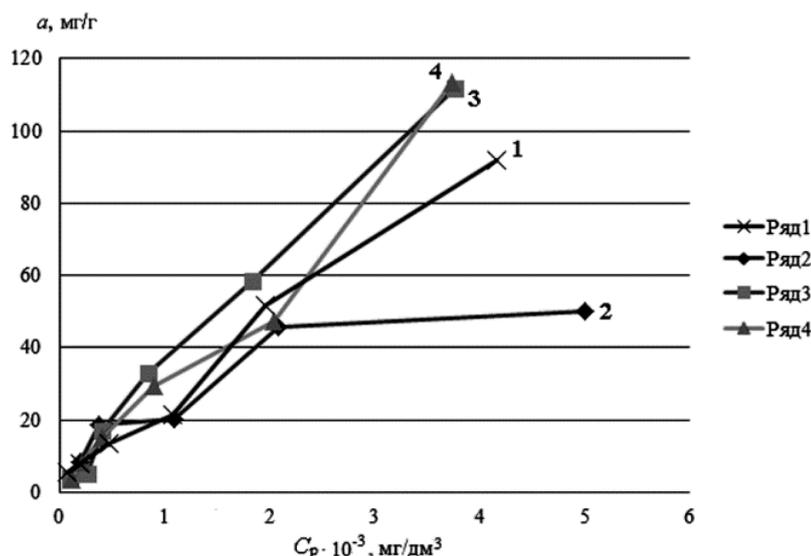
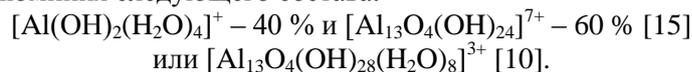


Рис. 3. Изотерма сорбции ЛСТ ( $C_p$  – концентрация ЛСТ) на  $Al_2O_3$ :  
1 – без добавки; 2 – с добавкой соли алюминия в количестве 10  $mg/dm^3$ ;  
3, 4 – с добавкой В-115 в количестве соответственно 10 и 30  $mg/dm^3$

Изотерма имеет ступенчатый вид с плато в районе 20  $mg/g$  сорбента и насыщение в районе 50  $mg/g$  сорбента.

Низкие значения концентраций ЛСТ в водном растворе обусловлены мономолекулярным заполнением поверхности  $Al_2O_3$  за счет анионообменного процесса адсорбции. По мере накопления ЛСТ в фазе сорбента с увеличением концентрации сорбата в растворе наблюдается симбатное увеличение  $pH$  равновесных растворов.

Изменение  $pH$  может привести к определенным изменениям в составе растворов ЛСТ. В кислом растворе ( $pH$  3,1) возможно частичное растворение  $Al_2O_3$  с появлением в растворе ионов  $Al^{3+}$ . Эти ионы способны образовывать с ЛСТ алюминийлигносульфонаты [13]. Подщелачивание алюминийсодержащего раствора ЛСТ может привести к образованию аква- и гидроксоформ соединений алюминия. Так, например при  $pH$  5,2 в растворе образуются соединения алюминия следующего состава:



В этом случае ЛСТ с катионами алюминия могут аналогично образовывать полиэлектролитные комплексы (ПЭК) [15].

Адсорбция таких ПЭК предпочтительнее других возможных соединений ЛСТ, о чем свидетельствуют изотермы поглощения ЛСТ в присутствии ионов алюминия (рис. 3, линия 2) и смолы В-115 (рис. 3, линии 3, 4).

Введение в раствор ЛСТ ионов алюминия в концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup> резко изменяет изотерму сорбции, сохраняя при этом основные стадии процесса. Ионообменная стадия реализуется до значений сорбции 5 мг/г сорбента с образованием незначительного плато. При этом плато формируется при более низких значениях концентрации ЛСТ в растворе, вероятно, за счет образования сорбционно активной алюминиевой соли, о чем свидетельствует практически прямолинейный рост сорбции (рис. 3, линия 2) с увеличением равновесной концентрации ЛСТ.

Изотермы сорбции ЛСТ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии В-115 в растворе отличаются от изотермы сорбции без добавок полиэлектролита, но имеют общий вид с изотермой сорбции ЛСТ с добавкой соли алюминия.

Введение катионного полиэлектролита (КПЭ) в раствор, содержащий ЛСТ, приводит к образованию ПЭК различного состава, которые, по-видимому, обуславливают специфическую адсорбцию на поверхности сорбента. Условия существования КПЭ и ЛСТ в растворе снимают стерические затруднения к их взаимодействию, проявлявшиеся на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и обуславливают возможность образования соответствующих ПЭК. Мономолекулярная сорбция проявляется в разбавленных растворах ЛСТ, где образуются нестехиометрические хорошо растворимые в воде ПЭК с ЛСТ. Адсорбция из более концентрированных растворов приводит к образованию полимолекулярных слоев, так как на поверхность адсорбента переходят образовавшиеся в растворе вторичные структурные единицы, что подтверждается отсутствием насыщения в условиях эксперимента.

Изучение влияния концентрации сорбента (гидромодуля реакции) проводили при рН<sub>н</sub> 3,0. Концентрация ЛСТ составляла 3000 мг/дм<sup>3</sup>, время сорбции – 1 сут. Масса навесок сорбента изменялась от 0,25 до 10 г при постоянном объеме раствора 50 см<sup>3</sup>.

В этих же условиях эксперимента проводили сорбцию ЛСТ на модифицированном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Модифицирование осуществляли путем обработки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> раствором В-115 с последующим кондиционированием сорбента. Сорбция препарата составляла 0,2 мг/г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Сорбция ЛСТ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически совпадает с сорбцией его формы, модифицированной катионным полиэлектролитом (рис. 4, линии 1, 2), что свидетельствует об идентичном механизме поглощения сорбата. При этом антибатно изменяются значения рН до и после взаимодействия с сорбентом.

Высокая концентрация сорбента не обеспечивает полного извлечения ЛСТ из растворов, что связано с резким подщелачиванием равновесных растворов ЛСТ, где сорбция замедляется в связи со снижением степени диссоциации слабоосновных групп сорбента.

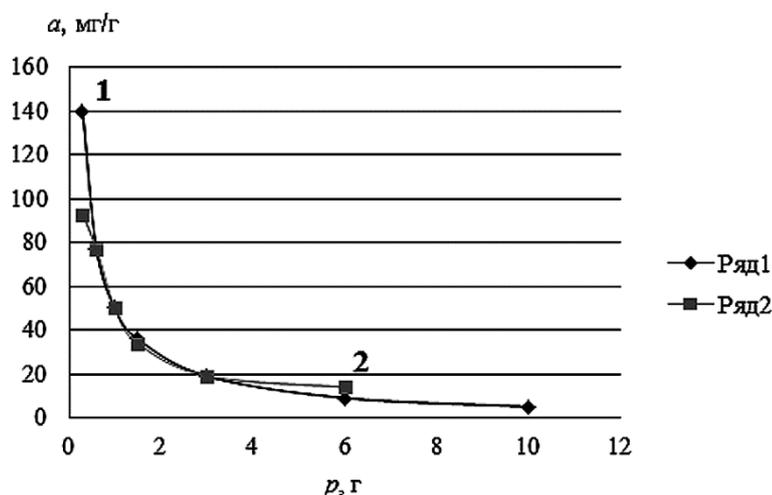


Рис. 4. Влияние массы ( $\rho$ ) немодифицированного (1) и модифицированного В-115 (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на сорбцию ЛСТ ( $\alpha$ )

Амфотерные свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяют рассматривать его как макрокатион или макроанион, способный к взаимодействию с анионным или, соответственно, катионным полиэлектролитом с образованием иммобилизованных форм этих веществ, которые можно определить в качестве поверхностных полиэлектролитных комплексов (ППЭК).

Влияние таких комплексных структур в составе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на сорбцию ЛСТ проверяли на образцах сорбентов, содержащих от 0,025 до 3,70 мг КПЭ/г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сорбцию проводили при исходных значениях рН 3,0; 4,6; 10,0.

Данные по сорбции ЛСТ на модифицированных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что наличие катионного полиэлектролита в составе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде ППЭК мало изменяет характер сорбции ЛСТ на сорбентах с разной степенью модифицирования.

#### Влияние степени модифицирования поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3$ катионным полиэлектролитом на поглощение ЛСТ

№ образца	Степень модифицирования поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3$ катионным полиэлектролитом, мг КПЭ/г $\text{Al}_2\text{O}_3$	рН <sub>p</sub> при различных значениях рН <sub>исх</sub>			Поглощение ЛСТ, при различных значениях рН <sub>исх</sub>		
		3,0	4,9	10,0	3,0	4,9	10,0
1	3,70	5,96	7,25	8,90	42	3	5
2	1,90	5,82	7,20	9,06	43	11	17
3	0,20	5,45	7,35	9,05	44	8	19
4	0,05	5,78	7,26	9,15	48	12	17
5	0,025	5,42	7,40	8,80	61	11	17
6	0	5,25	7,45	8,98	35	12	13

При низкой степени модифицирования поверхности  $Al_2O_3$  наблюдается тенденция к увеличению сорбционной активности, вероятно, за счет увеличения числа функциональных групп из состава полиэлектролита, расположенных на доступной поверхности модифицированного  $Al_2O_3$ .

Возможность участия ионов алюминия при поглощении ЛСТ оксидом алюминия проверяли по сорбции этих ионов на образцах ЛСТ-форм  $Al_2O_3$ , содержащих от 5 до 80 мг ЛСТ/г  $Al_2O_3$ . Сорбцию проводили из раствора соли алюминия с концентрацией иона металла 10 мг/дм<sup>3</sup>. Навеска сорбента составляла 0,1 г, объем раствора – 50 см<sup>3</sup>, время контакта при периодическом перемешивании – 1 сут.

В кислой среде (при pH 2,5) в присутствии соли алюминия (концентрация 10 мг/дм<sup>3</sup>) концентрация ионов алюминия в равновесных растворах для всех ЛСТ-форм  $Al_2O_3$  изменялась от 14 до 19 мг/дм<sup>3</sup>, т. е. наблюдается растворение матрицы сорбента. Таким образом, содержание ЛСТ от 5 до 80 мг/г  $Al_2O_3$  практически не изменяет проницаемости покрытия из ЛСТ при частичном растворении сорбента.

Сорбция ионов алюминия на этих же образцах сорбентов при pH 4,10 и 5,00 составляла 4,5...5,0 мг/г сорбента и практически не зависела от его состава. Это обстоятельство может быть связано с тем, что ЛСТ адсорбируется на  $Al_2O_3$  гидрофильными сульфо-группами к поверхности сорбента, которые за счет этого заблокированы, а на поверхности сорбента остаются слабокислотные функциональные группы, что объясняет низкую сорбцию катионов алюминия.

Увеличение pH сорбции до 9,5 и 11,3 приводит к увеличению сорбции ионов алюминия до 24 и 57 мг  $Al^{3+}$ /г при максимальном содержании ЛСТ в составе  $Al_2O_3$ , но наряду с этим наблюдается выделение алюминия в раствор ЛСТ симбатно величине сорбции. В данном случае явление сорбции можно рассматривать в рамках обмена алюминат-ионов на ионы лигносульфоната, которые и приводят к подкислению растворов наряду с процессом частичной деструкции сорбента.

#### *Выводы*

1. Рассмотрен процесс сорбции ЛСТ на  $Al_2O_3$  при различных условиях взаимодействия с достижением емкости по ЛСТ свыше 100 мг/г  $Al_2O_3$ , что может иметь практическое значение.

2. На примере добавок в раствор катионного полиэлектролита, способного образовывать полиэлектролитные комплексы с ЛСТ, показано увеличение сорбционных свойств  $Al_2O_3$ , как и для случая добавки соли алюминия, что указывает на преимущественную адсорбцию ЛСТ в составе комплекса с ионами алюминия.

3. Вероятный механизм избыточного поглощения ЛСТ связан с проницаемостью слоя ЛСТ на  $Al_2O_3$  для ионов алюминия, образующихся при растворении матрицы сорбента, что обеспечивает условия образования комплекса с ионами алюминия и его дальнейшего осаждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н.* Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 162 с.
2. *Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М., Соколова А.А., Филиппов Б.С., Мариев А.А., Тиранов П.П., Третьяков С.И., Новожилов Е.В., Гельфанд Е.Д., Селянина Л.И., Борисов Г.В.* Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с.
3. *Дейнеко И.П.* Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 5–20.
4. *Иванова Е.С., Гавронская Ю.Ю., Стожаров В.М., Пак В.Н.* Взаимосвязь состава, структуры и сорбционных свойств природных алюмосиликатов // Журн. общей химии. 2014. Т. 84, Вып. 2. С. 185–188.
5. *Кирсанов В.А., Тюрин Е.Г.* Развитие сульфитцеллюлозного производства России с точки зрения Киотского протокола // Экология и промышленность России. 2006. № 8. С. 39–41.
6. *Комиссаренков А.А., Луканина Т.Л.* Изучение процесса модифицирования каолина ионами алюминия // Лесн. журн. 2013. № 3. С. 114–119. (Изв. высш. учеб. заведений).
7. *Комиссаренков А.А., Луканина Т.Л.* Применение лигносульфонатов в производстве газетной бумаги // Журн. Росс. хим. общества им. Менделеева. 2011. Т. 55, № 1. С. 45–49.
8. *Комиссаренков А.А., Пругло Г.Ф.* Синтез и изучение свойств технического сорбента на основе отходов производства бумаги // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2009. № 4. С. 44–46.
9. *Лейте В.* Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод/Пер. с нем., под ред. Ю.Ю. Лурье. М.:Химия, 1975. 200 с.
10. *Лукьянова В.В., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Малыш Г.Н., Жукова А.И.* Адсорбция фульвокислоты на каолининовых сорбентах, модифицированных полиоксидантами алюминия // Химия и технология воды. 2005. Т. 27, № 5. С. 415–425.
11. *Савина А.Л.* Определение алюминия в питьевой воде//Энергетик. 1977. № 3. С. 25–26.
12. *Салямон Г.С., Петрова Н.А.* Способ количественного определения катионных синтетических поверхностно-активных алкиламинов: А.с. № 345432; заявл. 14.07.72, Бюл. № 22.
13. *Сапотницкий С.А., Крюкова Л.И., Митрофанова Л.М., Солонухина Л.Г.* Структурные особенности лигносульфоната алюминия//Химия древесины. 1988. № 3. С. 76–82.
14. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
15. *Шульга Н.В., Кутько И.П., Мартынов В.А.* Комплексообразование в водных растворах лигносульфонатов // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 854–857.

Поступила 27.04.15

UDC 541.183:661.185.1

### Technical Lignosulfonates Adsorption on Hydrated Aluminum Oxide Samples

A.A. *Komissarenkov*<sup>1</sup>, Candidate of Chemical Sciences

R.A. *Kopnina*<sup>1</sup>, Postgraduate Student

A.A. *Pozdnyakov*<sup>2</sup>, Deputy Director General

<sup>1</sup>Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Ivana Chernykh st., 4, Saint Petersburg, 198095, Russian Federation; e-mail: kom-aa@yandex.ru

<sup>2</sup>Illim Gpoup, Mira st., Bratsk-18, Irkutsk region, 665718, Russian Federation

The paper examines the interaction of technical lignosulfonates with hydrated aluminum oxide and with its form containing aminoepichlorohydrin resin Vodamin-115. Sorption was carried out in static conditions under varying reaction parameters (period, pH, concentration of lignosulfonates, sorbent mass, additives, capable of reacting with lignosulfonates to form polyelectrolyte complexes). The sorption process was monitored by a pH change, concentration of lignosulfonates and aluminum ions by photometric method and chelatometry. It was demonstrated that lignosulfonates interacted with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its modified forms with a wide variation of conditions of sorption with mono- and multimolecular lignosulfonates layers formation on the sorbent surface. As exemplified in addition of a cationic polyelectrolyte, capable of forming polyelectrolyte complexes with lignosulfonates, the increase of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorption properties was indicated, as in the case of aluminum salt additive, which indicated the lignosulfonates adsorption advantage in the complex with the aluminum ions. Precipitated lignosulfonates surface layer is permeable to aluminum ions formed on dissolving of the sorbent matrix. This fact provides conditions to form a complex with aluminum and its further precipitation.

*Keywords:* lignosulfonates, sorption, active aluminum oxide.

#### REFERENCES

1. Afanas'ev N.I., Tel'tevskaya S.E., Makarevich N.A., Parfenova L.N. *Strukturaifiziko-khimicheskiesvoystvalignosul'fonatov* [Structure and Physical and Chemical Properties of Lignosulfonates]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2005.162 p.
2. Bogomolov B.D., Sapotnitskiy S.A., Sokolov O.M., Sokolova A.A., Filippov B.C., Mariev A.A., Tiranov P.P., Tret'yakov S.I., Novozhilov E.V., Gel'fand E.D., Selyanina L.I., Borisov G.V. *Pererabotkasul'fatnogoisul'fitnogoshchelokov* [Processing of Sulphate and Sulphite Liquor]. Moscow, 1989. 360 p.
3. Deyneko I.P. Utilizatsiya ligninov: dostizheniya, problemy i perspektivy [Lignin Utilization: Achievements, Problems and Perspective]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material], 2012, no. 1, pp. 5–20.
4. Ivanova E.S., Gavronskaya Yu.Yu., Stozharov V.M., Pak V.N. Vzaimosvyaz' sostava, struktury i sorbtionnykh svoystv prirodnykh alyumosilikatov [Relation of Content, Structure and Sorption Properties of Natural Silicoaluminate]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2014, vol. 84, no. 2, pp. 185–188.
5. Kirsanov V.A., Tyurin E.G. Razvitie sul'fittselyuloznogo proizvodstva Rossii s tochki zreniya Kiotskogo protokola [Evolution of Russian Sulphite Cellulose Manufacture From Kyoto Protocol Point of View]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2006, no. 8, pp. 39–41.

6. Komissarenkov A.A., Lukanina T.L. Izuchenie protsessa modifitsirovaniya kaolina ionami alyuminiya [Study of Kaolin Modification Process by Aluminum Ions]. *Lesnoy zhurnal*, 2013, no. 3, pp. 114–119.
7. Komissarenkov A.A., Lukanina T.L. Primenenie lignosul'fonatov v proizvodstve gazetnoy bumagi [Lignosulfonate Application in Newsprint Manufacture]. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal – Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva*, 2011, vol. 55, no. 1, pp. 45–49.
8. Komissarenkov A.A., Pruglo G.F. Sintez i izuchenie svoystv tekhnicheskogo sorbenta na osnove otkhodov proizvodstva bumagi [Synthesis and Study of Technical Sorbent Properties on Paper Mill Rejection Base]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Pulp. Paper. Board], 2009, no. 4, pp. 44–46.
9. Leithe W. *Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink-, Brauch- und Abwässern*. Stuttgart, 1972. 172 p.
10. Luk'yanova V.V., Bondarenko S.V., Tarasevich Yu.I., Malysh G.N., Zhukova A.I. Adsorbtsiya ful'vokisloty na kaolinitovykh sorbentakh, modifitsirovannykh polioksidatsionami alyuminiya [The Adsorption of Fulvic Acid on Kaolinite Sorbents Modified by Aluminum Polyoxy Cations]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Journal of Water Chemistry and Technology], 2005, vol. 27, no. 5, pp. 415–425.
11. Savina A.L. Opredelenie alyuminiya v pit'evoy vode [Aluminum Determination in Drinking Water]. *Energetik*, 1977, no. 3, pp. 25–26.
12. Salyamon G.S., Petrova N.A. *Sposob kolichestvennogo opredeleniya kationogennykh sinteticheskikh poverkhnostno-aktivnykh alkilaminov* [Method of Quantative Determination of Synthetic Surfactants Alkylamines]. Certificate of authorship no. 345432, 1972.
13. Sapotnitskiy S.A., Kryukova L.I., Mitrofanova L.M., Solodukhina L.G. Strukturnye osobennosti lignosul'fonata alyuminiya [Structural Features of Aluminum Lignosulfonate]. *Khimiya drevesiny*, 1988, no. 3, pp. 76–82.
14. Schwarzenbach G., Flaschka H. *Die komplexometrische Titration*. Stuttgart, 1965.
15. Shul'ga N.V., Kut'ko I.P., Martynov V.A. Kompleksoobrazovanie v vodnykh rastvorakh lignosul'fonatov [Complex Formation in Water Solution of Lignosulfonates]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2010, vol. 83, no. 5, p. 854–857.

Received on April 27, 2015

DOI:10.17238/issn0536-1036.2015.6.146

---