

УДК 676.163.082.2

Ю.Г. Хабаров, Н.А. Онохина, Л.В. Гусаков

Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 100 печатных трудов в области химической переработки древесины.



Гусаков Леонид Вячеславович родился в 1947 г., окончил в 1969 г. Архангельский лесотехнический институт, начальник научно-исследовательского сектора, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 20 печатных трудов в области теории растворов и физико-химического анализа многокомпонентных систем.



ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ ЖЕЛЕЗОМ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Исследовано влияние различных факторов на образование железолигноссульфонатного комплекса.

Ключевые слова: лигносульфонаты, железолигноссульфонатный комплекс, железо, емкость.

Лигноссульфонаты представляют собой универсальный продукт с широким диапазоном потребительских свойств. Они находят непосредственное применение в различных отраслях промышленности. В таблице приведены основные направления использования лигносульфонатов.

Модифицирование лигносульфоновых кислот является основным путем расширения области их применения [12]. Одним из перспективных направлений использования лигносульфонатов является сельское и лесное хозяйство. Микроудобрения на основе лигносульфоновых кислот (ЛСК) представляют собой прочные комплексы с катионами биогенных металлов [11]. Наиболее важным биогенным микроэлементом является железо, так как его ионы потребляются растениями в значительных количествах. Производные ЛСК и железа можно получить различными способами [12]. Первой в этом направлении была работа Беннета [2]. Его способ был нами усовершенствован [3]. По этому способу железолигноссульфонатный комплекс (FeЛСК) получают смешением щелочного раствора ЛСК с солью трехвалентного железа в присутствии сульфит-аниона, в результате чего образует-

ся водорастворимый комплекс, содержащий до 28 % железа в форме, устойчивой в широком диапазоне pH.

| Отрасль | Назначение |
|---|--|
| Черная и цветная металлургия | Литейные крепители для формовочных и стержневых смесей; противопопригарные пасты, краски; связующая добавка, обеспечивающая необходимую прочность огнеупорных изделий; средство для окомкования металлургического сырья; связующее для окускования металлургической шихты [7]. |
| Цементная промышленность | Разжижитель сырьевого шлама для снижения его влажности и повышения текучести при мокром способе производства цемента [10]. |
| Строительная индустрия | Добавка в бетоны и железобетонные изделия в целях улучшения их пластических свойств и повышения водонепроницаемости и морозостойкости; производство кирпича, керамических изделий [14]. |
| Геология, добыча полезных ископаемых | Реагенты для бурения в нефтяной, газовой промышленности и геологии, для выработки модифицированных продуктов; приготовление буровых растворов [8]. |
| Легкая промышленность | Производство синтетических дубителей, выработка искусственных кож, фарфоровых изделий [12]. |
| Химическая промышленность | Производство химических средств защиты растений и удобрений [7]. |
| Промышленность химико-лесного комплекса | Производство фанеры, древесностружечных и древесноволокнистых плит [9]. |
| Лесное и сельское хозяйство | Производство микро- и макроудобрений, стимуляторов биологических процессов [12]. |

Нитрирование ЛСК [4] позволяет значительно увеличить их емкость по отношению к катионам биогенных металлов. Аналогичный продукт может быть также получен путем обработки раствора ЛСК азотной кислотой в присутствии соли двухвалентного железа [5]. При проведении полевых испытаний с различными сельскохозяйственными культурами нами установлено, что использование FeЛСК является экономически предпочтительным по сравнению с синтетическими комплексонами железа. Однако полученные вышеуказанными способами комплексы обязательно содержат балластные ионы, которые при внесении в почву не усваиваются растениями и в ряде случаев оказывают негативное влияние. Не содержащий балластных ионов продукт можно получить при анодном растворении железа [6]; недостатками этого способа являются большой расход электроэнергии и затраты на технологическое оборудование.

Попытки получить железолигносульфонатный комплекс путем растворения металлического железа в растворе лигносульфонатов или лигносульфоновых кислот успехом не увенчались, поскольку скорость растворения железа слишком мала. Для увеличения скорости растворения металли-

ческого железа нами было предложено проводить синтез комплекса не в растворе лигносульфонатов, а в их смесях с азотной кислотой, что приводит к получению продукта, содержащего только нитрат-анионы, которые усваиваются растениями, тогда как введение других анионов (сульфаты, хлориды и др.) снижает качество получаемого продукта.

В этом способе синтеза железолигносульфонатного комплекса, кроме растворения железа, параллельно происходят процессы нитрования ЛСК и комплексообразования железа с ЛСК. Соотношение этих процессов определяется условиями синтеза. Цель данной работы состояла в изучении влияния температуры, расхода азотной кислоты и концентрации ЛСТ на свойства железолигносульфонатного комплекса.

Экспериментальная часть

В ходе эксперимента использовали раствор технических лигносульфонатов (концентрация 48 г/л); азотную кислоту квалификации «ч.д.а.» (концентрация 63 %); стружку серого чугуна (просеянные частицы размером менее 1 мм); раствор сульфата железа (II) квалификации «х.ч.» (концентрация по катиону железа 1 г/л); серную кислоту (плотность 1830 кг/м³, концентрация 93 %); сульфосалициловую кислоту (концентрация 200 г/л); раствор аммиака (концентрация 205,6 г NH₃/л).

Синтез FeЛСК осуществляли путем добавления к 100 мл раствора лигносульфонатов заданного объема раствора HNO₃ и определенного количества чугунной стружки. Реакционную смесь выдерживали в течение суток с последующим фильтрованием. В фильтратах определяли емкость синтезированного комплекса по отношению к катиону железа и содержание в нем железа фотометрическим методом [13].

Для определения емкости к 1 мл исследуемого раствора добавляли заданный объем раствора сульфата железа (II) и доводили его до 4 мл дистиллированной водой, тщательно перемешивали, добавляли раствор аммиака и снова перемешивали. Наличие осадка контролировали визуально. За емкость железолигносульфонатного комплекса по отношению к иону двухвалентного железа принимали максимальный расход катиона железа по отношению к лигносульфонатам, при котором не наблюдается выделения осадка.

Для определения содержания железа проводили термическую кислотную обработку синтезированного продукта в мерных колбах вместимостью 25 мл на кипящей водяной бане. Перед нагреванием в колбу вносили 5 мл исследуемого раствора и 0,6 мл раствора концентрированной серной кислоты. После нагревания в течение 10 мин содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры и доводили объем до метки дистиллированной водой. Образующийся при этом осадок лигнинных соединений отделяли фильтрованием. В фильтрате содержание железа определяли фотометрически с сульфосалициловой кислотой: в мерную колбу вместимостью 100 мл вносили известный объем исследуемого раствора, добавляли 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты (концентрация 200 г/л) и 3 мл раствора кон-

центрированного аммиака, содержимое колбы перемешивали, доводили объем до метки дистиллированной водой, снова перемешивали. Оптическую плотность раствора определяли при длине волны 440 нм по отношению к дистиллированной воде в кюветах толщиной 10 мм.

Обсуждение результатов

Для синтеза железолигносульфонатного комплекса, пригодного для практического использования, необходимо подобрать такие расходы реагентов и условия проведения реакции, при которых образующиеся модифицированные лигносульфонаты имели максимальное содержание железа и были устойчивые в широком диапазоне рН.

Расход азотной кислоты варьировали от 25 до 100 % от ЛСК. Связь между расходом азотной кислоты и концентрацией железа в растворе и емкостью комплекса по катиону Fe(II) отражена на рис. 1, 2, из которых видно, что при увеличении расхода азотной кислоты концентрация железа в растворе возрастает, тогда как на емкость комплекса по катиону железа увеличение расхода кислоты особого влияния не оказывает в области повышенных концентраций лигносульфонатов.

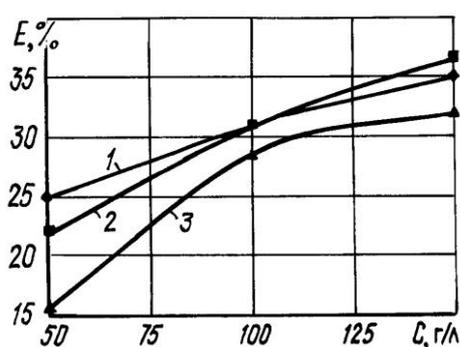


Рис. 2. Зависимость емкости E комплекса по катиону Fe(II) в растворе от концентрации ЛСК (C) при температуре 20 °C и расходе азотной кислоты 25 (1), 50 (2), 100 % от с.в. ЛСК (3)

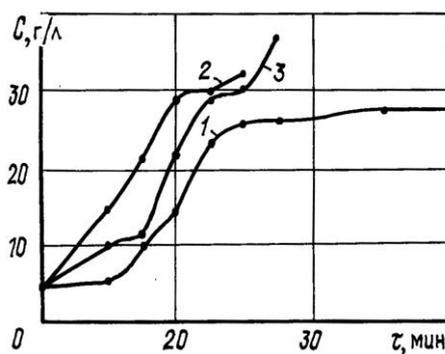


Рис. 3. Зависимость концентрации C катионов железа (II) от продолжительности τ реакции получения FeЛСК при температуре 20 (1), 40 (2), 50 °C (3)

В ходе синтезов, выполненных с большим расходом азотной кислоты (150 ... 200 %), выделяется большое количество оксидов азота, появляются сильное пенообразование и осадок.

Как видно из рис. 1, при концентрациях ЛСК 100 и 150 г/л увеличение расхода азотной кислоты свыше 50 % незначительно влияет на концентрацию ионов железа в растворе.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что для синтеза железолигносультфонатного комплекса следует использовать ЛСК с максимально возможной концентрацией, что выгодно с экономической точки зрения. Эксперимент показал (рис. 2), что емкость комплекса по катиону Fe(II) в большей степени зависит от концентрации лигносульфонатов, чем от расхода азотной кислоты.

Как известно [1], при повышении температуры взаимодействие азотной кислоты с лигносульфонатами идет более интенсивно. Влияние температуры на продолжительность реакции было изучено в опытах, при проведении которых температуру изменяли в диапазоне от 20 до 50 °С. Продолжительность реакции составляла до 80 мин.

Анализируя рис. 3 можно сделать вывод, что увеличение температуры обработки, как и следовало ожидать, ускоряет реакцию образования железолигносультфонатного комплекса. Однако при увеличении температуры выше 50 °С, происходит выделение осадка, что снижает потребительское качество синтезируемого продукта.

Также следует отметить, что увеличение температуры не оказывает существенного влияния на конечные значения содержания железа и емкости по отношению к катиону Fe(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Парашина Ф.И., Елкин В.В., Шорыгина Н.Н.* Исследование нитролигносульфоновых кислот // *Химия древесины*. – 1972. – № 11. – С. 69–76.
2. Пат. 2929700 США, МКИ³ С 07 G 1/00 С 07 F 15/02. Composition and method of plants/ J.P. Bennett (США; Lafayette, Calif.) N 532375; Заявлено 02.09.55; Оубл. 22..03.60; НКИ 71-1. – 5 с.
3. Пат. 988823 СССР, МКИ³ С 07 G 1/00, С 07 F 15/02. Способ получения железолигносультфонатного комплекса / Ю.Г. Хабаров, Г.В. Комарова, Г.Ф. Прокшин // *Открытия. Изобрет.* – 1983. – № 2. – С. 104
4. Пат. 2165936 РФ, МКИ⁷ С 07 F 15/02, С 07 G 1/00. Способ получения щелочерастворимого хелата железа / Ю.Г. Хабаров, Н.Н. Кошутина, А.Е. Шергин // *Открытия. Изобрет.* – 2001. – № 12. – С. 429.
5. Пат. 2007414 РФ, МКИ⁵ С07G 1/00. Способ получения антихлорозного средства на основе железолигносультфонатного комплекса / Ю.Г. Хабаров, Г.В. Комарова, Л.М. Софрыгина, И.С. Образцова, Н.А. Зайцева // *Открытия. Изобрет.* – 1994. – № 3. – С. 74.
6. Пат. 2100365 РФ, МКИ⁶ С 07 F 15/02, С 07 G 1/00. Способ получения антихлорозного препарата / Ю.Г. Хабаров, Г.В. Комарова, Н.А. Зайцева, А.Е. Шергин, Л.М. Софрыгина // *Открытия. Изобрет.* – 1997. – № 36. – С. 286.
7. *Попова В.Л., Шитова Т.Т., Макарова Г.А.* Новые связующие материалы на основе технических лигносульфонатов // *Использование древесного сырья: Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф.* – Рига, 1984. – 1984. – С. 64–66.

8. Прохоров Н.М. и др. Украинские лигносульфонаты в производстве реагентов для бурения / Н.М. Прохоров, Л.Н. Смирнова, В.Ф. Коваленко, А.В. Смирнова // Экотехнологии и ресурсосбережение [Хим. технол.]. – 1997. – № 3. – С. 49–51.

9. Свиткина М.М. Использование ЛС в производстве древесностружечных плит // Плиты и фанера: Экспресс-инф. – Вып. 9. – 1979. – 8 с.

10. Сергеев В.Н. и др. Лигносульфонаты как пластификаторы цемента / В.Н. Сергеев, Г.М. Марнауцкий, Н.В. Грибанова, Г.Н. Тельшева // Химия древесины. – 1979. – № 3. – С. 3–12.

11. Тельшева Г.М., Панкова Р.Е. Удобрения на основе лигнина. – Рига: Зинатне, 1978. – 61 с.

12. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1983. – 368 с.

13. Шергин А.Е., Хабаров Ю.Г. Прямое фотометрическое определение железа в производных технических лигносульфонатов // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. – Архангельск: АГТУ, 1994. – С. 89–92.

14. Stranel O., Sebok F. Možnosti efektivního využiti ligninsulfonanu jako plastifikacní'ch při'sad do betonových smesi // Pap. A Selui. – 1997. – Vol.52, N 1. – S. 21–23.

Архангельский государственный
технический университет
Поступила 19.09.03

Yu. G. Khabarov, N.A. Anokhina, L.V. Gusakov

Producing Iron-lignosulphonate Complexes under Iron Treatment of Lignosulfonic Acids in Nitric Acid Environment

The influence of different factors on iron-lignosulphonate complex formation has been studied.
