

УДК 621.742.4

Фирстов А.П.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ СУЛЬФАТОМ ЖЕЛЕЗА (III)

Аннотация. Одним из недостатков лигносульфонатов являются их низкие прочностные свойства. Одним из способов улучшения прочностных свойств ЛСТ является их модифицирование.

Ключевые слова: лигносульфонат, модифицирование, сульфат железа (III), прочностные свойства.

Введение

Жидкие лигносульфонаты применяются в литейном производстве в качестве связующего материала при изготовлении формовочных и стержневых смесей (ТУ 2455-028-00279580-2014). При наличии ряда преимуществ (недефицитны, нетоксичны и недороги) лигносульфонаты имеют существенный недостаток – низкие прочностные свойства, и, как следствие, они не применяются в одиночку, а входят как компонент к другим связующим. В классификации профессора А.М. Лясса (ЦНИИТМАШ) лигносульфонаты находятся в классе Б-3 [1], т.е. имеют низкую удельную прочность ($< 0,3$ МПа).

Для того чтобы лигносульфонаты нашли более широкое применение в литейном производстве, необходимо улучшить их прочностные свойства, т.е. лигносульфонат, предназначенный для применения в формовочном деле, должен удовлетворять следующему основному требованию: предел прочности на разрыв образца должен быть не менее $0,5$ МПа [2].

Изменения в технологии переработки древесины на целлюлозу сульфитным способом значительно ухудшили связующую способность ЛСТ и привели к тому, что получаемое связующее перестало соответствовать ранее действовавшим стандартам ГОСТ 8518-57, ОСТ 13-183-83.

Таким образом, встает вопрос о модифицировании лигносульфонатов для увеличения прочности формовочных смесей.

Одним из способов улучшения показателей качества ЛСТ является замена одновалентного катиона на добавление солей, содержащих двухвалентный катион или большей валентности, в уже образовавшемся лигносульфонате, что позволяет увеличить высокомолекулярную фракцию макромолекулы [3].

Экспериментальная часть

При разработке способов улучшения прочностных свойств связующего компонента следует исходить из того, что ЛСТ являются высокомолекулярным соединением (ВМС). Основными характеристиками ВМС являются значения средних молекулярных масс и молекулярно-массовое распределение.

Наиболее распространенным и доступным методом определения молекулярной массы полимеров в широкой области изменения значений молекулярной массы является вискозиметрический метод [4]. В то

же время метод вискозиметрии позволяет получать не только молекулярную массу, но и размеры лигносульфонатов [5, 6].

Установлено, что чем выше средняя молекулярная масса фракции, тем быстрее твердеет образец и выше его конечная прочность [7, 8].

В качестве объектов исследования использовались лигносульфонаты Архангельского, Соликамского и Краснокамского целлюлозно-бумажных комбинатов, составы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы лигносульфонатов с различным основанием варочной кислоты

Исследуемый ЛСТ	Основание кислоты, Ca/Na, %
Архангельский ЛСТ	100/0
Соликамский ЛСТ	60/40
Краснокамский ЛСТ	50/50

Теория, материалы и методы исследования

Как было сказано выше, модифицирование возможно прибавлением к лигносульфонатам солей металлов с переменной валентностью. К переходным металлам относятся элементы, в электронных структурах которых заполняются d - и f -подуровни. В подавляющем большинстве переходных элементов на внешнем электронном уровне находятся 2 электрона, а на предыдущем – от 9 до 18 ($(n-1)d^{9-10} ns^2 np^6$), поэтому для переходных металлов характерен широкий набор валентностей, т.к. суммарное спиновое число электронов данного подслоя должно быть максимальным (правило Хунда). Соединения переходных металлов часто обладают сильно выраженной кластерной (сотовой) структурой, т.е. способностью связываться с большим количеством анионных остатков [9, 10]. Поэтому металлы с переменной валентностью способны образовывать соединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия [11].

За объект исследования по модифицированию ЛСТ выбрана соль трехвалентного железа (ПДК_{р.з.} = 1 мг/м³), а именно сульфат железа, по соображениям малой токсичности солей железа [12]. Способ получения продукта с высоким содержанием железа заключается в смешении раствора ЛСК с раствором сульфата железа $Fe_2(SO_4)_3$, в присутствии сульфита натрия. Получаемый продукт полностью растворим в слабокислой среде.

Результаты исследования

Механизм донорно-акцепторного взаимодействия следующий: сульфитная группа, как наиболее многочисленная из всех других сульфогрупп [10, 11], находится в α -положении при алкильной части лигносульфоната (рис. 1).

Влияние катиона Fe (III) на молекулярно-массовое распределение и среднюю молекулярную массу фракции ЛСТ приведено в табл. 2. Как видно из табл. 2, добавка в лигносульфонаты незначительного количества катиона Fe(III) приводит к увеличению содержания ВМФ и снижению СМФ и НМФ.

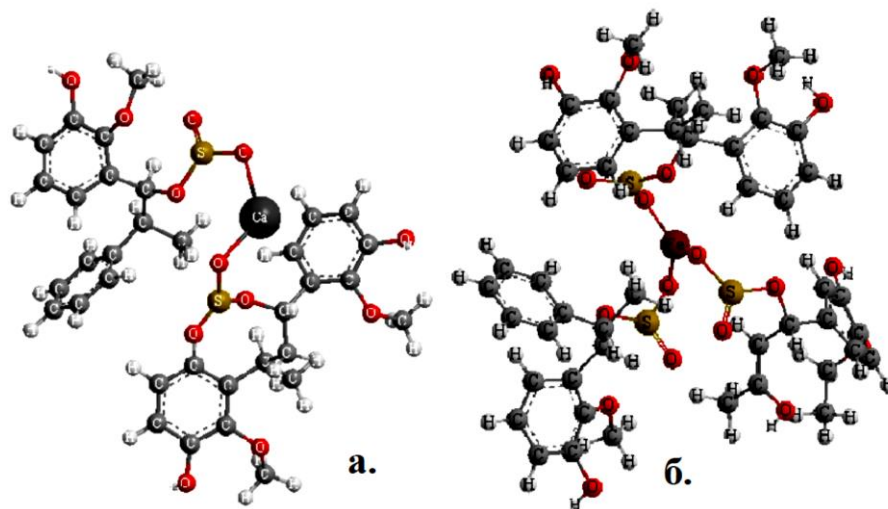


Рис. 1. Структура образовавшегося соединения лигносульфоната с катионом кальция (II) (а) и катионом железа (III) (б) по механизму электрофильного замещения

Таблица 2

Фракционный состав лигносульфонатов без и с добавкой катиона Fe (III)

Содержание катиона Fe (III), %	Исследуемый ЛСТ	Содержание фракции, %			Среднемассовая молекулярная масса, у.е, min/max	Предел прочности на растяжение в сухом состоянии σ , МПа
		высокомолекулярной (ВМФ)	среднемолекулярной (СМФ)	низкомолекулярной (НМФ)		
Без катиона Fe (III)	Архангельский ЛСТ	12	88	-	11000 / 41600	0,55
	Соликамский ЛСТ	-	100	-	7000 / 35000	0,6
	Краснокамский ЛСТ	-	97	3	2000 / 33500	0,62
0,01	Архангельский ЛСТ	13,5	86,5	-	16000 / 42800	0,58
	Соликамский ЛСТ	2	98	-	8500 / 41000	0,63
	Краснокамский ЛСТ	-	97	3	4500 / 37000	0,66
0,05	Архангельский ЛСТ	14	86	-	19000 / 44200	0,62
	Соликамский ЛСТ	6	94	-	9000 / 43000	0,69
	Краснокамский ЛСТ	2	96	2	4600 / 40500	0,71
0,1	Архангельский ЛСТ	15,5	84,5	-	21000 / 45400	0,635
	Соликамский ЛСТ	11	89	-	12000 / 44000	0,715
	Краснокамский ЛСТ	7	91,5	1,5	4800 / 41500	0,73
0,5	Архангельский ЛСТ	15,8	84,4	-	21200 / 45500	0,7
	Соликамский ЛСТ	11,2	88	-	12500 / 44000	0,78
	Краснокамский ЛСТ	7,1	91,5	1,2	4800 / 42000	0,83
1,0	Архангельский ЛСТ	18	84	-	22000 / 46000	0,68
	Соликамский ЛСТ	12,8	87,5	-	15000 / 44500	0,77
	Краснокамский ЛСТ	8,5	91	1	5000 / 42500	0,82

Реакция архангельского лигносульфоната на добавление к нему соли катиона Fe(III) (сульфат железа) невелика, и прирост ВМФ составляет 1,5%. При добавлении сульфата железа (III) минимальные значения среднемассовой молекулярной массы возросли в 2,2 раза, а максимальные значения среднемассовой молекулярной массы выросли только в 1,11 раза, что дает повод предположить, что ЛСТ продолжает расти, а уплотнение и скручивание молекулы происходит не интенсивно.

У Соликамского ЛСТ при добавке 0,01% катиона Fe(III) содержание ВМФ и СМФ возрастает и появляется ВМФ, при добавлении 0,1% происходит резкое увеличение ВМФ, а при последующем добавлении (до 1%) катиона Fe (III) увеличение ВМФ незначительно. Поэтому ЛСТ активно прибавляет в ВМФ, а уплотнение и скручивание молекулы протекает интенсивно.

Краснокамский ЛСТ во всем интервале (0,01–1%) добавления катиона Fe(III) сохраняет наличие НМФ, а наличие ВМФ появляется при 0,05%. Минимальные значения среднемассовой молекулярной массы активно растут, и прирост составляет значение в 2,4 раза, нежели чем без добавления катиона Fe(III), а максимальные значения среднемассовой молекулярной массы выросли в 1,27 раза, как у Соликамского ЛСТ, поэтому ЛСТ активно прибавляет в ВМФ, и при 0,1% ВМФ составляет 7%, а уплотнение и скручивание молекулы протекает соразмерно с Соликамским ЛСТ.

Среднемассовые молекулярные массы возрастают при добавлении катиона Fe(III) до 0,1%. Дальнейшее увеличение добавления катиона Fe(III) уже не столь эффективно и в интервале 0,1–1% прирост незначителен.

Увеличение содержания в лигносульфонатах ВМФ и СМФ происходит за счет частичной поликонденсации макромолекулы, т.е. связывания линейных и разветвленных макромолекул в трехмерные.

Заключение

Проведенные исследования позволили повысить содержания в ЛСТ ВМФ и СМФ и увеличения средней молекулярной массы, т.е. повышения связующей способности ЛСТ.

Добавка в ЛСТ сульфата железа (III) повышает предел прочности при растяжении высушенных образцов. Влияние катиона Fe(III) на прочность при растяжении образцов лигносульфонатов приведено на рис. 2. Расчеты показали, что при указанной смеси, с содержанием 5% связующего (ЛСТ), расход сульфата железа (III) не должен превышать 1,2 %. Данные расчеты подтвердились тем, что среднемассовые молекулярные массы всех лигносульфонатов прекращают расти (см. табл. 2). На основании вышеизложенного добавление сульфата железа (III) было ограничено одним процентом, и правильность расчетов подтвердилась испытаниями.

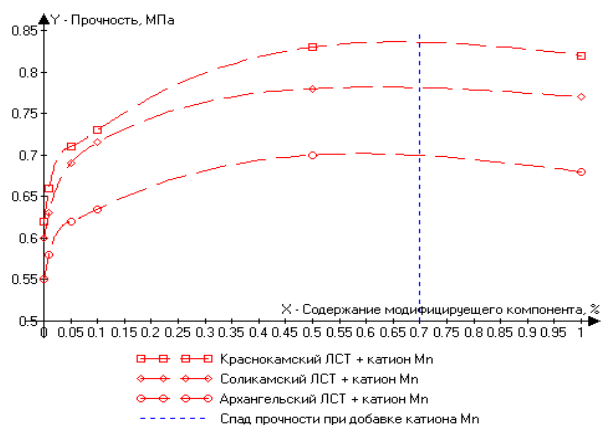


Рис. 2. Зависимость влияния содержания сульфата железа (III) на прочность ЛСТ при различном способе варки

На диаграмме рис. 2 видно, что рост прочности прекращается при добавлении сульфата железа (III) до 0,7 %, дальнейший ввод катиона Fe(III) не приводит к росту прочности, а, наоборот, ведет к снижению прочности.

С помощью компьютерной программы STATISTICA v.10.0.RU оценивали параметры множественной регрессии, где зависимой переменной являлся предел прочности на растяжение в сухом состоянии (МПа), а независимыми переменными были содержание катиона Fe(III) (%) и количество кальция при различном способе варки (в долях). Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение предела прочности на растяжение в сухом состоянии при введении в ЛСТ, с различным содержанием кальция, катиона железа (III)

Содержание катиона Fe, %	Количество Ca, доли	Предел прочности на растяжение в сухом состоянии σ , МПа
0	1	0,55
0	0,6	0,6
0	0,5	0,62
0,01	1	0,58
0,01	0,6	0,63
0,01	0,5	0,66
0,05	1	0,62
0,05	0,6	0,69
0,05	0,5	0,71
0,1	1	0,635
0,1	0,6	0,715
0,1	0,5	0,73
0,5	1	0,7
0,5	0,6	0,78
0,5	0,5	0,83
1	1	0,68
1	0,6	0,77
1	0,5	0,82

При анализе данных получены уравнения, с помощью которых можно предсказывать предел проч-

ности на растяжение в сухом состоянии формулой (1) при коэффициенте регрессии $R = 0,88$.

$$y = 0,987 + 0,45x_1 - 0,336x_2, \quad (1)$$

где y – предел прочности на растяжение в сухом состоянии σ , МПа;

x_1 – содержание катиона железа (III), %;

x_2 – количество катионов Са.

Модифицирование создает возможность управления функциональным составом лигносульфонатов, обеспечивая способность технических лигносульфонатов к появлению улучшенных прочностных свойств. Таким образом, оптимальное введение катиона Fe(III) будет ограничиваться значением 0,7 %.

Список литературы

1. Лясс А.М. Современные связующие материалы и область их применения. М.: Машгиз, 1965. 213 с.
2. Технические условия к правилам приемки исходных формовочных материалов. Руководящие материалы. М.: Изд-во Министерства судостроительной промышленности СССР, 1949. 84 с.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М., 1988. 592 с.
4. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие для университетов. 2-е изд., перераб и доп. М.: Химия, 1971. 520 с.
5. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
6. Лысенко Е.А. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров. Ч. 1. М., 2011. 64 с.
7. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. 714 с.
8. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная промышленность, 1981. 402 с.
9. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высш. шк., 1978. 304 с.
10. Корольков Д.В. Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. СПб.: Химия, 1992. 312 с.
11. Ахметов Н.С. Неорганическая химия: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая шк., 1975. 672 с.
12. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде / Беспямятнов и др. 2-е изд., пер. и доп. Л.: Химия, 1975. 456 с.

Сведения об авторах

Фирстов Александр Петрович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры металлургических технологий, Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета, г. Нижний Тагил, Россия. E-mail: first55@mail.ru.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

MODIFICATION OF LIGNOSULFONATES WITH IRON (III) SULFATE

Firstov Alexander P. – Associate Professor of the Department of Metallurgical Technologies, Nizhny Tagil Institute of Technology (Branch) Ural Federal University, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Nizhny Tagil, Russia. E-mail: first55@mail.ru.

Abstract. One of the disadvantages of lignosulfonates is low strength properties. One of the ways to improve the strength properties of LST is its modification.

Keywords: lignosulfonate, modification, iron (III) sulfate, strength.

Ссылка на статью:

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

Firstov A.P. Modification of lignosulfonates with iron (III) sulfate. *Teoria i tehnologiya metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2022, vol. 41, no. 2, pp. 18-21.