

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНАКТИВНЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде

Ирина Амировна Четвертнева

ООО «Сервисный Центр СБМ», Университетский просп., 12, Москва, Российская Федерация, 119330

E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru

Олег Хакимович Каримов

Кафедра общей химической технологии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: karimov.oleg@gmail.com

Галина Алексеевна Тептерева*, Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, eldarimm@yahoo.com

В статье предложен апробированный в лабораторных условиях способ увеличения количества ОН-фенольных функциональных групп в составе макромолекулы лигносульфоната - сульфопроизводного природного полимера лигнина путем ступенчатой химической обработки матрицы лигносульфоната раствором бромпроизводного, затем раствором нейтрального сульфита натрия. Это позволяет решить проблему, характерную для современных лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения, для которых свойственны низкие значения показателя таннидности: содержания ОН-фенольных групп, количественное содержание которых формирует ингибирующую (дубящую) способность лигносульфонатов. Предложенная нами методика предполагает осуществление реакции деметилирования с отщеплением метильной группы, находящейся в составе фенилпропанового звена лигносульфоната. При этом образуются пирокатехиновые группировки и отщепляется молекула метансульфокислоты. Полученный продукт проанализирован методом УФ-спектроскопии и показано увеличение оптической плотности в области поглощения 280 нм, характерной для ОН-фенольных функциональных групп, что является основанием для появления пирокатехиновых структур в составе фенилпропилового звена лигносульфоната. Предложенный способ позволяет увеличить количественное содержание ОН-фенольных групп в составе макромолекулы с 1,7% изначальных до 6,5%. Полученные результаты коррелируют с данными по определению показателя таннидности – одной из объективных характеристик ингибирующей (дубящей) способности лигносульфонатов, которая составила 32%, по сравнению с аналогичной характеристикой недеметилированного нейтрального лигносульфоната, где значение не превышало 21%. Данные показывают, что деметилирование (облагораживание) матрицы лигносульфоната является возможным путем перевода современных инактивных нейтральных лигносульфонатов из категории маловостребованного сегодня отхода целлюлозно-бумажной промышленности в категорию перспективного сырьевого компонента.

Ключевые слова: нейтральный лигносульфонат, таннидность, реакционная способность, деметилирование, оптическая плотность

Для цитирования:

Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М. Возможности повышения качественных характеристик инактивных нейтральных лигносульфонатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 53–58

For citation:

Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Movsumzade E.M. Possibilities of improving quality characteristics of inactive neutral lignosulfonates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 10. P. 53–58

POSSIBILITIES OF IMPROVING QUALITY CHARACTERISTICS OF INACTIVE NEUTRAL LIGNOSULFONATES

I.A. Chetvertneva, O.Kh. Karimov, G.A. Teptereva, E.M. Movsumzade

Irina A. Chetvertneva

SSM Service Center LLC, Universitetskiy ave., 12, Moscow, 119330, Russia

E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru

Oleg Kh. Karimov

Department of General Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technical University, Cosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: karimov.oleg@gmail.com

Galina A. Teptereva*, Eldar M. Movsumzade

Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University, Cosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, eldarmm@yahoo.com

The article proposes a method of increasing the amount of OH-phenolic functional groups in the composition of a macromolecule lignosulphonate, a sulfo-derivative natural lignin polymer, tested under laboratory conditions by step-by-step chemical treatment of the lignosulphonate matrix with a solution of a bromine derivative, then with a solution of neutral sodium sulfite. This makes it possible to solve the problem characteristic of modern lignosulphonates of neutral sulfite production method, which have low values of tannidicity index: content of OH-phenolic groups, quantitative content of which forms inhibitory (tanning) capacity of lignosulphonates. The proposed procedure involves carrying out said demethylation reaction with cleavage of methyl group contained in phenylpropane unit of lignosulphonate. Pyrocatechin groups are formed and methanesulfonic acid molecule is cleaved off. The obtained product was analyzed by UV spectroscopy and the increase in optical density in the area of absorption of 280 nm characteristic of OH-phenolic functional groups was shown, which is the basis for the appearance of pyrocatechin structures in the phenylpropane unit of lignosulphonate. Proposed method allows increasing quantitative content of OH-phenolic groups in macromolecule composition from 1.7% of initial to 6.5%. The obtained results are correlated with the data on determination of tannidicity index - one of objective characteristics of inhibitory (tanning) capacity of lignosulfates, which is 32%, compared to similar characteristic of undemethylated neutral lignosulphonate, where the value did not exceed 21%. The data show that demethylation of the lignosulphonate matrix is possible by converting modern inactive neutral lignosulphonates from the low-demand waste category of the pulp and paper industry to a promising raw material component.

Key words: neutral lignosulfonate, tannidicity, reactivity, demethylation, optical density

ВВЕДЕНИЕ

Лигносультфонаты на протяжении десятилетий являлись востребованным сырьевым компонентом для целого ряда областей промышленности – металлургической, текстильной, строительной. Но одним из основных потребителей лигносультфонатов являлась нефтяная промышленность, где они применялись как основа буровых реагентов, используемых при строительстве нефтегазовых скважин: Окзил, ФХЛС и др. [1, 5, 12, 13].

Сегодня, когда многие перерабатывающие предприятия переходят на нейтральные способы переработки древесины [2, 3, 14], резко ухудшилось качество побочного продукта – сульфитного щелока, основным действующим веществом кото-

рого является лигносультфонат – сульфопроизводное лигнина (рис. 1).

Создавшаяся ситуация обусловлена рядом объективных причин: переход на растительное сырье, обедненное лигнином – тростник, камыш, кустарник [4]; ужесточение экологических требований к видам варки древесины, из которых наиболее «щадящим» является именно режим нейтрально-сульфитной варки, обеспечивающей к тому же и экономическую целесообразность, а именно: отбор целевого целлюлозного продукта достигает 85%. На долю побочного продукта – сульфитного щелока, основным действующим веществом которого является лигносультфонат, остается порядка 15-20%.

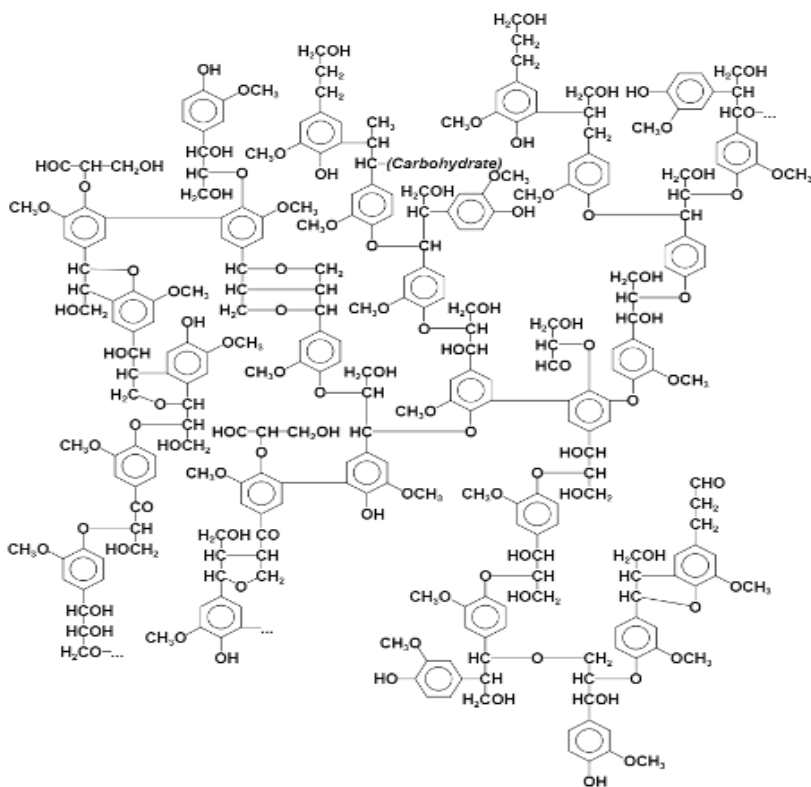


Рис. 1. Структурная формула лигнина – основы лигносульфоната

Fig. 1. The structural formula of lignin is the basis of liginosulfonate

Такой лигносульфонат имеет неактивную матрицу, низкие качественные характеристики, содержание основного вещества (фенилпропановых мономерных звеньев ФПЕ) в составе макромолекулы снижено с 60% до 49%, а содержание углеводов – значительно увеличено, поскольку все гемицеллюлозы из варочного раствора переходят в состав щелока в форме полисахаридов (пентозанов и гексозанов) [10, 17]. Молекулярная масса макромолекулы нейтрального лигносульфоната на порядок меньше, по сравнению с лигносульфонатом сульфитной варки (45000-70000), пониженная окислительная и комплексообразующая способность затрудняют образование комплексона ЛСТ с катионами железа и хрома (реагент ФХЛС – феррохромлигносульфонат).

Этим значительно снижена рыночная ликвидность нейтральных лигносульфонатов и область их применения в ряде отраслей промышленности. Буровые реагенты, получаемые на основе нейтрального лигносульфоната, характеризуются крайне низкой эффективностью к предотвращению гидратации (набуханию) глинистых пород, к снижению вязкости буровых растворов, что не отвечает технологическим требованиям к лигносульфонатным системам как реагентам-регуляторам реологических свойств дисперсных систем (буровых промывочных жидкостей).

Поэтому сегодня актуальной является проблема восстановления качества нейтральных лигносульфонатов, что, кроме того, позволяет снизить экологическую нагрузку на состояние окружающей среды, поскольку складированные маловостребованные неактивные нейтральные лигносульфонаты образуют техногенные отходы [3, 6].

Проведенными исследованиями установлено, что эффективность лигносульфонатов и реагентов на их основе обуславливается во многом количественным соотношением функциональных групп, основными из которых являются группировки фенольного ряда, в том числе пирокатехины, пирогаллолы [1, 7, 11]. В современных лигносульфонатах (ЛСТ) практически отсутствуют пирокатехинаты. Это обусловлено уменьшением доли качественной древесины и переходом на растительное сырье, обедненное лигнином – тростник, камыш, кустарник. Поэтому и лигносульфонаты, получаемые из такого сырья имеют низкую таннидность – один из основных качественных показателей, характеризующих количественное содержание фенольных гидроксидов [15, 16, 18]. Таннины, как известно, это соединения фенольного ряда с повышенным содержанием ОН-фенольных групп. Именно они формируют ингибирующую (дубящую) функцию ЛСТ [8, 9, 19].

В этой связи, актуальным является увеличение количества ОН-фенольных групп в составе макромолекулы неактивного нейтрального лигносульфоната.

Методика эксперимента

Способ осуществляется за счет проведения реакции деметилирования с образованием метансульфонокислоты [8] или, по нашему мнению, метанола из отщепляющихся метилсодержащих групп фенилпропанового звена (ФПЕ) лигносульфоната при обработке раствором нейтрального сульфита, получаемого по реакции взаимодействия гидросульфита с карбонатом натрия. Как известно, метоксильные группы – это акцепторы водородных связей и характерные группы лигнина [20].

Нами проведен ряд экспериментов по осуществлению реакции деметилирования на об-

разцах пробы лигносульфонатов нейтрально-сульфитной варки Пермского ЦБК, предварительно обработанных 0,1N раствором HBr.

Навеску нейтрального лигносульфоната массой 1 г, взятую с точностью до 0,001 г, помещали в коническую колбу №1 на 250 мл, добавляли 50 мл воды, обрабатывали раствором HBr до pH 4-4,5 по метилоранжу, окраска раствора при этом изменялась на более темную. После перемешивания в течение 30 мин при подогреве до 40 °С, раствор фильтровали, и фильтрат переносили в колбу №2 такого же объема.

К содержимому колбы №2 добавляли 5 г сухого реактивного сульфита натрия, перемешивали при подогреве до 80 °С в течение 1 ч. После чего полученный раствор остужали и замеряли pH, который должен быть 6-6,5. Далее измеряли оптическую плотность раствора на приборе «СПЕКСС-700» при длине волны 280 нм. Проводилось не менее пяти измерений для каждого образца деметилизованного и исходного нейтрального лигносульфоната. Во всех экспериментах степень деметилирования определяли по образованию метанола. Это возможный путь образования пирокатехина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прохождение реакции деметилирования образцов нейтрального лигносульфоната показано на УФ-спектрах увеличением площади пиков для таннидсодержащих (ОН-фенольных групп) исходного нейтрального и нейтрального деметилизованного лигносульфонатов, для которых максимум поглощения определяется при длине волны $\lambda = 276-280$ нм (в зависимости от породы перерабатываемого древесного сырья). Для кониферилового спирта, составляющего основу ФПЕ лигно-

сульфоната, характерно поглощение при 280 нм. При химической обработке HBr наблюдается незначительный bathochromный сдвиг до 285 нм. Количественное содержание ОН-фенольных групп проводится по площади пика при проекции минимума и максимума пика на ось Y (рис. 2).

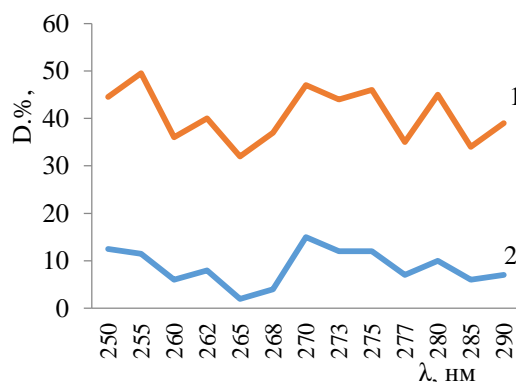


Рис. 2. Спектральные характеристики растворов нейтрального ЛСТ (кривая 2) и деметилизованного нейтрального ЛСТ (кривая 1)

Fig. 2. Spectral characteristics of neutral LST solutions (curve 2) and demethylated neutral LST solutions (curve 1)

По данным рис. 2 видно, что после деметилирования оптическая плотность при длине волны $\lambda = 280$ нм раствора лигносульфоната увеличилась для деметилизованного нейтрального ЛСТ (верхняя кривая) практически в три раза по сравнению с величиной оптической плотности исходного раствора нейтрального ЛСТ, как и площадь пиков, что подтверждается данными сравнительного количественного содержания функциональных групп для образцов исходного и деметилизованного нейтрального лигносульфоната (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные данные количественного содержания функциональных групп для образцов исходного и деметилизованного нейтрального лигносульфоната

Table 1. Comparative quantitative functional group data for starting and demethylated neutral lignosulfonate samples

№№	Показатели (масса навески 1г)	Содержание метоксильных групп, %	Содержание ОН-фенольных групп, %
Содержание функциональных групп в исходных образцах нейтрального ЛСТ			
1	Количество HBr, 0,20 г	5,8	1,7
2	Количество Na ₂ SO ₃ , 2,5 г		
Содержание функциональных групп в деметилизованных образцах нейтрального ЛСТ			
1	Количество HBr, 0,4 г	2,3	6,5
2	Количество Na ₂ SO ₃ , 3,5 г		

По данным табл. 1, количественное содержание ОН-фенольных групп в макромолекуле лигносульфоната увеличивается с 1,7 до 6,5%.

Кроме того, анализом на таннидность растворов ЛСТ показано увеличение показателя таннидности с 21% до 32% для растворов исходного

нейтрального и деметилизованного ЛСТ, соответственно. Определение проводилось по известной методике [9].

Принципиальная схема реакции в этом случае, по нашему мнению, имеет следующий вид (рис. 3).

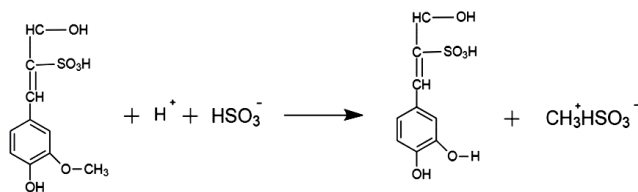


Рис. 3. Принципиальная схема реакции деметилирования
Fig. 3. Schematic diagram of the demethylation reaction

Нами на тестере динамики набухания глинистых сланцев «Dynamic Linear Swellmeter Complete W/Compactor» (Fann) были проведены измерения ингибирующих свойств различных типов буровых растворов (БР) и систем: хлоркальциевого, малосиликатного, хлоркалийевого. Механизм ингибирования указанных растворов основан на прохождении реакций ионного обмена в межплоскостном пространстве монтморрилонитовых глин между катионами, имеющими меньший, по сравнению с катионом натрия, радиус (калий, кальций). Для лигносульфонатных систем буровых растворов с феррохромлигносульфонатным реагентом (ФХЛС), полученном как на лигносульфонате хорошего качества (таннидность ТН = 34-36%), так и на нейтральном лигносульфонате (ТН = 18-21%), механизм ингибирования осуществляется за счет образования глино-металл-полимерных комплексов (ГМПК) или так называемых «сшивок». Сравнительные характеристики набухания как показателя ингибирующей способности буровых систем по отношению к глинистым интервалам при бурении нефтегазовых скважин сведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные значения показателя набухания различных систем буровых растворов (БР)
Table 2. Comparative values of swelling index of different drilling mud systems

№	Тип раствора	Показатель набухания, %
1	Малосиликатный БР	16,90
2	Хлоркальциевый БР	16,50
3	Хлоркалийевый БР	12,10
4	Лигносульфонатный БР (реагент ФХЛС на нейтральном ЛСТ)	19,10
5	Лигносульфонатный БР (реагент ФХЛС на традиционном ЛСТ)	13,80
6	Лигносульфонатный БР (реагент ФХЛС на деметилированном нейтральном ЛСТ)	13,30

Данные табл. 2 показывают, что среди растворов на водной основе, обладающих ингибирующим действием по отношению к глинистым минералам, наилучшим является хлоркалийевый (№3), неплохими ингибирующими свойствами обладает хлоркальциевый раствор (№2), имею-

щий, однако, и ряд нежелательных свойств: активное образование осадочных отложений, повышение pH раствора до значений выше 11. Этих недостатков лишены лигносульфонатные системы, но реагент ФХЛС реализует ингибирующую способность только при условии, что таннидность (или содержание ОН-фенольных групп в составе макромолекулы) достигает 32% и более. Для нейтрального лигносульфоната, имеющего на порядок меньшую молекулярную массу (4000-5000) и линейную форму макромолекулы, такие свойства не характерны. Проведение деметилирования, по нашему мнению, способствует с появлением пирокатехиновых соединений и укрупнению макромолекулы, и изменению ее конформации с линейной на глобулярную, характерную для сульфитных лигносульфонатов с высокими технологическими свойствами.

Таким образом, предложен и апробирован способ повышения качества неактивных нейтральных лигносульфонатов за счет проведения реакции деметилирования, основанный на замене карбокатиона метоксильной группы (-OCH₃) на катион водорода, что позволило использовать указанное как способ «облагораживания» матрицы нейтрального лигносульфоната и применить деметилированные лигносульфонаты как основу буровых реагентов, в частности, феррохромлигносульфоната с получением положительных результатов по снижению показателя набухания (%) глинистых интервалов горных пород.

ВЫВОДЫ

Предложенный способ деметилирования позволяет повысить реакционную ингибирующую способность неактивного нейтрального лигносульфоната, характеристикой чего является увеличение доли фенольных гидроксильных групп в составе макромолекулы ЛСТ более, чем на 50-60%.

Применением способа деметилирования достигается увеличение на 35-40% показателя таннидности, характеризующего ингибирующую (дубящую) способность ЛСТ, что позволяет реализовать технологическую функцию буровых реагентов на основе лигносульфонатов – снижение степени гидратации набухающих глинистых пород при бурении нефтегазовых скважин.

Реализация указанного способа деметилирования позволяет снизить экологическую нагрузку, вызванную складированием маловостребованных сегодня нейтральных лигносульфонатов и повысить уровень востребованности неактивных нейтральных лигносульфонатов для нужд нефтехимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Оболенская, А.В., Леонович А.А.** Химия древесины. Л.: ЛТА. 1989. 89 с.
2. **Тептерева, Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г., Исмаков Р.А.** Функциональный анализ применяемых в буровой технологии лигносульфонатов. Уфа: Нефтегазовое дело. 2017. 92 с.
3. **Тептерева Г.А.** Основы получения и применения лигносульфонатов в буровой технологии. Берлин: Изд-во «Ламберт». 2017. 70 с.
4. **Грязькин А.В., Петрик В.В., Смертин В.Н.** Динамика состояния древостоя в крупнейшем парке Санкт-Петербурга. *Изв. вузов. Лесной журн.* 2011. № 6. С. 17-23.
5. **Гаврилов Б.М.** Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар: Просвещение-Юг. 2004. 398 с.
6. **Дейнеко И.П.** Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы. *Химия растит. сырья.* 2012. № 1. С. 5-20.
7. **Блажей А., Шутый Л.** Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир. 1977. 239 с.
8. **Сарканен К.В., Людвиг К.Х.** Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная пром-ть. 1981. 402 с.
9. **Боголицин К.Г.** Физико-химические методы анализа. Архангельск: изд-во АГТУ. 2003. Ч. 2. 228 с.
10. **Айзенштадт А.А., Богданов М.В., Боголицин К.Г.** Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина. *Изв. вузов. Лесной журн.* 1998. № 2. С. 83 - 89.
11. **Паламарчук И.А.** Корпоративные взаимодействия в системе лигносульфонат – хитозан. *Химия растит. сырья.* 2008. № 4. С. 29-31.
12. **Русakov Д.С.** Модификация фенолформальдегидной смолы продуктами сульфитно-целлюлозного производства. *Системы. Методы. Технологии. Электрон. науч. журн. «Инженер. вестн. Дона».* 2016. № 1. С. 113-119.
13. **Аширбекова Р.О.** Исследование и разработка рецептур гелеобразующих составов на основе лигносульфонатов. *Вестн. КазНТУ.* 2015. № 4. С. 169-177.
14. **Евстифеев Е.Н., Нестеров А.А.** Разработка модифицированных лигносульфонатов. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. рег. Естеств. науки.* 2006. № 4. С. 48-53.
15. **Болатбаев К.Н., Луговицкая Т.Н., Колосов А.В.** Идентификация и физико-механические свойства лигносульфонатов в растворах. *Ползунов. вестн.* 2009. № 3. С. 308-312.
16. **Бровко О.С., Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бойцова Т.А.** Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиаминна. *Химия растит. сырья.* 2009. № 1. С. 29-36.
17. **Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А.** Изучение взаимодействия катионов железа(II) с лигносульфонатыми кислотами и их производными. Физикохимия растительных полимеров: матер. IV Междунар. конф. Архангельск. 2011. С. 215.
18. **Бабкин И.М., Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А.** Пептизирующие свойства лигносульфонатов. Архангельск: ИПЦ САФУ. 2012. Ч. 2. С. 116-118.
19. **Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnjakov V.A.** Synthesis of magnetoactive substance on the basis of iron complexes with modified lignosulfonic acids. *Italic 6 Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges From forest and agricultural biomasses to high added value products: processes and materials.* Viterbo, Italy: Tuscif University. 2011. P. 70-73.
20. **Ладасов А.В., Косьяков Д.С., Боголицин К.Г.** Метилсульфат 1-бутил 3-метил имидозолин – новый растворитель лигноцеллюлозных материалов. *Изв.вузов. Лесной журн.* 2011. № 6. С. 81-88.

REFERENCES

1. **Obolenskaya, A.V., Leonovich A.A.** Chemistry of Wood. L.: LTA. 1989. 89 p. (in Russian).
2. **Teptereva, G.A., Shushukova S.J., Konesev V.G., Ismakov R.A.** Functional analysis of lignosulfonates used in drilling technology. Ufa: Oil and Gas Business. 2017. 92 p. (in Russian).
3. **Teptereva G.A.** Basis of production and application of lignosulfonates in drilling technology. Berlin: Lambert publishing house. 2017. 70 p. (in Russian).
4. **Grazkin A.V., Petrik V.V., Smertin V.N.** Dynamics of the state of the tree stand in the largest park of St. Petersburg. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesnoy Zhurn.* 2011. N 6. P. 17-23 (in Russian).
5. **Gavrilov B.M.** Ligo-polymer reagents for drilling fluids. Krasnodar: Enlightenment-South. 2004. 398 p. (in Russian).
6. **Deineko I.P.** Disposal of lignins: achievements, problems and prospects. *Khim. Rastit. Syr'ya.* 2012. N 1. P. 5-20 (in Russian).
7. **Blaseiy A., Shutyy L.** Phenolic compounds of plant origin. M.: Mir. 1977. 239 p. (in Russian).
8. **Sarkanen K.V., Ludwig K.H.** Lignins: structure, properties and reactions. M.: Lesnaya prom-t'. 1981. 402 p. (in Russian).
9. **Bogolytsin K.G.** Physicochemical methods of analysis. Arkhangelsk: AGTU publishing house. 2003. Part 2. 228 p. (in Russian).
10. **Eisenstadt A.A., Bogdanov M.V., Bogolytsin K.G.** Reactivity of model compounds of lignin structural unit. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesnoy Zhurn.* 1998. N 2. P. 83 - 89 (in Russian).
11. **Palamarchuk I.A.** Corporate interactions in the lignosulfonate-chitosan system. *Khim. Rastit. Syr'ya.* 2008. N 4. P. 29-31 (in Russian).
12. **Rusakov D.S.** Modification of phenol formaldehyde resin by products of sulfite-cellulose production. *Sistemy. Metody. Tekhnologii. Electron. nauch. zhurn. "Inzhener. Vestn. Dona".* 2016. N 1. P. 113-119 (in Russian).
13. **Ashirbekova R.O.** Research and development of formulations of gel-forming compositions based on lignosulfonates. *Vestn KazNTU.* 2015. N 4. P. 169-177 (in Russian).
14. **Evstyfeev E.N., Nesterov A.A.** Development of modified lignosulfonates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev.-Kavk. Reg. Estestv. Nauki.* 2006. N 4. P. 48-53 (in Russian).
15. **Boatbaev K.N., Lugovitskaya T.N., Kolosov A.V.** Identification and physiochemical properties of lignosulfonates in solutions. *Polzunov. Vestn.* 2009. N 3. P. 308-312 (in Russian).
16. **Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Makarevich N.A., Boytsova T.A.** Polymolecular characteristics of sodium lignosulfonates, chitosan and polyethylene polyamine. *Khim. Rastit. Syr'ya.* 2009. N 1. P. 29-36 (in Russian).
17. **Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnyakov V.A.** Study of interaction of iron (II) cations with lignosulfonic acids and their derivatives. Physical chemistry of plant polymers: mater. IV Interunat. conf. Arkhangelsk. 2011. P. 215 (in Russian).
18. **Babkin I.M., Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A.** Peptizing properties of lignosulfonates. Arkhangelsk: IPTs SAFU. 2012. Pt. 2. P. 116-118 (in Russian).
19. **Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnjakov V.A.** Synthesis of magnetoactive substance on the basis of iron complexes with modified lignosulfonic acids. *Italic 6 Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges From forest and agricultural biomasses to high added value products: processes and materials.* Viterbo, Italy: Tuscif University. 2011. P. 70-73.
20. **Ladasov A.V., Kosyakov D.S., Bogolytsin K.G.** Methyl sulfate 1-butyl 3-methyl imidazole is a new solvent of lignocellulose materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesnoy Zhurn.* 2011. N 6. P. 81-88 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 31.03.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 10.07.2020