

щелочной делигнификации в водной и этанольно-водной средах // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 178 - 186. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. - Рига: Зинатне, 1975. - 173 с. [4]. Коршун М.О., Гельман Н.Э. Новые методы элементарного микроанализа. - М.: Госхимиздат, 1949. - 118 с. [5]. Лигнины (структура, свойства и реакции) // Под ред. К. В. Сарканиена и К. Х. Людвиг; Пер. с англ. - М.: Лесн. пром-сть, 1975. - 629 с. [6]. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации // Учеб. пособие. - Л.:ЛТА, 1978. - 74 с.

УДК 630\*864

*П. П. ТИРАНОВ, Т. Г. ШЕСТАКОВА*

Тиранов Петр Прокопьевич родился в 1942 г., окончил в 1965 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИИ химии и химической технологии древесины Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 печатных трудов в области химии и технологии древесины, целлюлозы и бумаги.



## **СУЛЬФАТНЫЙ ЛИГНИН КАК ПЛАСТИФИКАТОР ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ И СЫРЬЕВЫХ ШЛАМОВ**

Показана возможность и определены оптимальные условия эффективного использования лигнина в качестве пластификатора сырьевых шламов и цементных растворов.

The possibility is shown and the optimum conditions are determined for the efficient use of lignin as plasticizer of crude slimes and cement mortars.

Из технических лигнинов, используемых в качестве пластифицирующих добавок в цементные растворы и цементные сырьевые шламы, наиболее известны технические лигносульфонаты (ЛСТ) [1, 5, 7]. ЛСТ применяют в производстве цемента при мокром размоле цементного камня в процессе приготовления из него сырьевого шлама и при размоле клинкера, получаемого при обжиге шлама [5].

Присутствие добавки ЛСТ в сырьевом шламе ведет к его разжижению. В результате при сохранении предусмотренной технологическим процессом растекаемости шлама удается снизить расход воды на его приготовление, что позволяет сократить расход

топлива на испарение воды в процессе обжига. Путем введения в ЛСТ модифицирующей добавки в виде отработанного нейтрально-сульфитного щелока получен разжижитель ЛСТ-МЩ1, пригодный для использования в качестве пластификатора растворных и бетонных смесей [6]. Однако ЛСТ, получаемые на целлюлозно-бумажных комбинатах путем упаривания отработанных щелоков, характеризуются нестабильностью их качественных показателей. Они имеют высокое содержание сопутствующих органических (15...20 % от общей массы органических веществ) и минеральных (до 25 % от массы сухих веществ) примесей, что сдерживает их широкое применение. ЛСТ растворимы в кислых и щелочных средах, поэтому их выделение из отработанных щелоков требует таких затратных методов, как диализ, ультрафильтрация, обратный осмос. Поэтому они не нашли широкого промышленного применения.

В отличие от ЛСТ сульфатный лигнин не растворим в кислых средах, поэтому его можно выделить из отработанного щелока простым подкислением последнего, а затем очистить от сопутствующих примесей путем промывки водой. В результате по несложной технологии удастся получить очищенный продукт со стабильными качественными показателями.

С целью выявить новые перспективные направления использования сульфатного лигнина изучены его пластифицирующие свойства в составе цементных растворов и сырьевых шламов.

Для исследований использован сульфатный лигнин, выделенный из производственного черного щелока от варки хвойных пород древесины. Характеристика лигнина: зольность – 1,7 %, кислотность (в пересчете на серную кислоту) – 0,05 %; растворимость в воде – 3,6 %, в 0,1 н. HCl – 2,9 %, в 0,1 н. NaOH – 100,0 %, в этаноле – 54,8 %, в бутаноле – 38,4 %; содержание метоксильных групп – 11,40 %, сильнокислых (карбоксильных) – 6,57 %, карбонильных – 2,41 % [4].

Пластифицирующее (разжижающее) действие лигнина исследовали на цементном сырьевом шламе Савинского цементного завода. Контролировали изменение влажности шлама при сохранении им постоянной растекаемости  $R = 50$  мм (по конусу МХТИ) в зависимости от количества лигнина, введенного в шлам. Были приготовлены образцы шлама, в которых массовую долю лигнина постепенно увеличивали от 0 до 3 %. Лигнин предварительно растворяли в растворе гидроксида натрия, затем вводили в шлам. Содержание воды в шламе подбирали таким образом, чтобы растекаемость его была постоянной. Для всех образцов определяли рН водной вытяжки. Для этого в шлам после определения влажности при  $R = 50$  мм добавляли воду до 50 %-й концентрации, выдерживали в течение 20 ч и фугованием отделяли жидкую фазу (водная вытяжка).

В результате проведенных исследований получена концентрационная зависимость (рис. 1), отражающая влияние добавки лигнина на влажность шлама при постоянной его растекаемости ( $R = 50$  мм). Эта зависимость имеет экстремальный характер с минимумом при добавке 1,5 % лигнина от массы абс. сухого шлама. С увеличением доли лигнина в шламе от 0,0 до 1,5 % резко снижается влажность сырьевого шлама от 27,2 до 16,9 %, а при добавке 1,5...3,0 % лигнина влажность повышается до 20,3 %. Максимальная степень разжижения шлама (38 %) достигается при доле лигнина в сырьевом шламе 1,5 %.

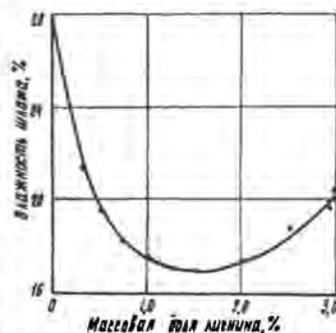
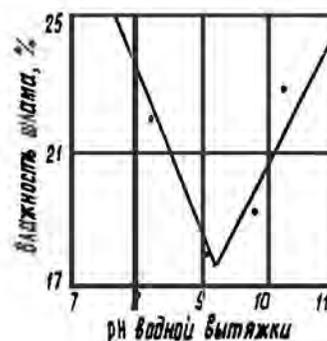


Рис. 1. Зависимость влажности цементного сырьевого шлама при  $R=50$  мм от массовой доли хвойного сульфатного лигнина

По мере увеличения добавки лигнина, который вводили в виде щелочного раствора, рН водной вытяжки шлама повысился от 8,16 (без добавки) до 10,55 (добавка 3 %). С целью подтвердить, что разжижающее действие на сырьевой шлак оказывает именно лигнин, а не подщелачивание, был поставлен эксперимент, в ходе которого лигнин в шлак не вводили, но повышали рН шлама с 8,16 (рН вытяжки исходного шлама) до 9,20. При этом влажность шлама с  $R = 50$  мм не изменялась и в обоих случаях составляла 27,2 %.

В следующей серии экспериментов исследовали связь между показателем рН водной вытяжки в области от 7,90 до 10,27 и влажностью шлама, имеющего растекаемость  $R = 50$  мм, при добавке лигнина в количестве 1,0 % от массы абс. сухого шлама. Результаты исследования приведены на рис. 2, из которого видно, что при введении лигнина влажность цементного сырьевого шлама в значительной степени зависит от его рН. Графическая зависимость между влажностью шлама и рН водной вытяжки шлама имеет резко выраженный экстремальный характер с минимумом при рН 9,0...9,5. Так, если при рН 7,9 влажность шлама составляет 24,4 %, то при рН 9,2 она снижается до 17,5 %, однако при более высоких значениях рН влажность шлама возрастает.

Рис. 2. Зависимость влажности цементного сырьевого шлама при  $R = 50$  мм с добавкой 1 % хвойного сульфатного лигнина от рН водной вытяжки из шлама



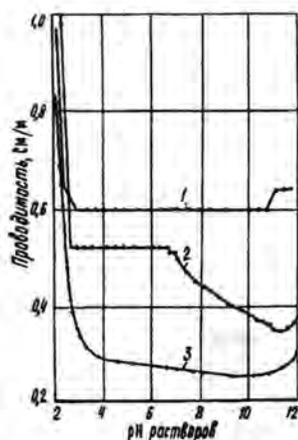
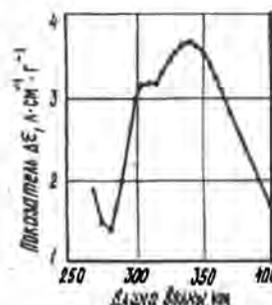


Рис. 3. Зависимость проводимости растворов хвойного сульфатного лигнина (1) и водных вытяжек из цементного сырья со 1% хвойного сульфатного лигнина (2) и без добавки (3) от pH растворов

На рис. 3 приведены кривые, которые построены по результатам совмещенного кондуктометрического и потенциометрического титрования раствора сульфатного лигнина (кривая 1) и водных вытяжек из шлама без добавки (кривая 3) и с добавкой 1% лигнина (кривая 2). Перед титрованием раствора лигнина и водных вытяжек шлама pH доводили до 12 путем добавления в них гидроксида натрия. Титровали 0,2 н. раствором HCl. Графики зависимостей проводимости от pH для раствора сульфатного лигнина и для водной вытяжки из шлама без добавки лигнина имеют достаточно однотипный характер: при уменьшении pH примерно от 12 до 11 проводимость снижается, при уменьшении pH до 3,5...4,0 она практически не изменяется, при дальнейшем снижении pH — резко возрастает. Зависимость проводимости от pH для водной вытяжки из шлама с добавкой 1% лигнина (кривая 2) в области снижения pH от 11,5 до 6,5 имеет резкое повышение, в то время как проводимости раствора лигнина и водной вытяжки из шлама без добавки лигнина в данной области pH практически не изменяются. Следовательно, водная вытяжка из шлама, содержащего лигнин, не является простой аддитивной смесью растворов лигнина и компонентов шлама. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в области pH 6,5...11,5, между лигнином и компонентами шлама происходит взаимодействие, максимальное разжижающее действие лигнина на шлам достигается при pH 9,0...9,5 (см. рис. 2).

Известно, что кислые группы сульфатного лигнина имеют широкий диапазон констант ионизации. В зависимости от характера и положения заместителей в ароматических ядрах и боковых цепях макромолекул значения рК варьируются в широких пределах: от 2,9 (сильнокислые группы) до 14,0 (слабокислые группы). Так, в лигнине, выделенном из укрепленного черного щелока, содержание кислых групп с различными значениями рК составило, мэкв/г: 0,10...0,15 — рК 2,9; 1,03 — рК 4,7; 1,49 — рК 8,0; 2,98 — рК 10,0; 3,65 — рК 12,0; 4,45 — рК 14,0 [2, 3]. С целью охарактеризовать кислые группы лигнина, которые определяют его разжижающее действие на цементный сырьевой шлам, нами был снят Δε-спектр растворов лигнина при pH 6,5 и 11,5 (рис. 4), который имеет пики при 300 и 340 нм. Считается [4], что эти пики на Δε-спектрах лигнинов обусловлены наличием в нем

Рис. 4. Δε-спектр раствора хвойного сульфатного лигнина



фенольных гидроксидов. Отсюда можно предположить, что фенольные гидроксиды во многом определяют разжижающую способность сульфатного лигнина.

Для исследования пластифицирующего действия хвойного сульфатного лигнина на цементный раствор готовили ряд смесей, в которых добавку лигнина по отношению к сухому веществу цемента повышали от 0 до 2 %. Сначала лигнин растворяли в 0,1 н. растворе NaOH, а затем расчетное количество полученного раствора при перемешивании вводили в цемент и далее методом подбора дополнительно добавляли такое количество воды, при котором растекаемость цементного раствора составляла  $R = 50$  мм по конусу МХТИ. После этого определяли влажность образца цементного раствора и рН его водной вытяжки (водная вытяжка получена аналогично цементному сырьевому шламу). Результаты исследований цементного раствора с добавками хвойного сульфатного лигнина приведены в таблице.

Как видно из таблицы, максимальное снижение влажности цементного раствора, имеющего растекаемость  $R = 50$  мм, практически достигается при введении 0,5 % лигнина от массы абс. сухого цемента. При этом влажность цементного раствора снижается на 3,8 %, а степень его разжижения составляет 11,6 %, что ниже соответствующих показателей, полученных при введении лигнина в цементный сырьевой шлам. Это, вероятно, обусловлено тем, что цементные растворы имеют высокие значения рН (12,2...13,1), при которых, как показано выше, разжижающее действие лигнина проявляется в меньшей степени.

Для изучения влияния рН на влажность цементного раствора ( $R = 50$  мм) при введении в него 1,5 % лигнина были приготовлены образцы с различным значением рН. Показатель рН цементных

Показатели цементного раствора	Численные значения показателей при массовой доле лигнина, %					
	0,00	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
Влажность при $R=50$ мм, %	32,86	29,03	28,96	30,07	29,10	30,24
рН водной вытяжки	13,08	12,60	12,60	12,45	12,33	12,25

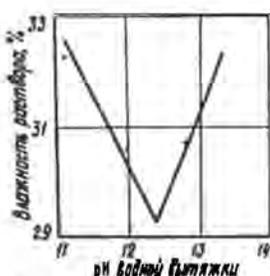


Рис. 5. Зависимость влажности цементного раствора при  $R = 50$  мм с добавкой 1,5 % хвойного сульфатного лигнина от pH водной вытяжки

растворов понижали путем введения серной кислоты. У приготовленных таким образом образцов определяли влажность и pH водных вытяжек. Результаты определений приведены на рис. 5, где видно, что на влажность цементного раствора, содержащего лигнин, также оказывает влияние pH раствора: при снижении pH с 12,7 до 12,3 влажность снижается с 30,6 до 29,1 %. При дальнейшем снижении pH влажность цементного раствора резко возрастает. Так, при pH 11,1 влажность раствора составляет 32,2 %.

Из вышеизложенного следует, что для использования сульфатного лигнина в качестве пластификатора цементного раствора необходимы следующие оптимальные условия: массовая доля водимой добавки лигнина — 0,5...1,5 % от массы абс. сухого цемента, pH раствора — 12,3.

#### Выводы

Хвойный сульфатный лигнин оказывает пластифицирующее (разжижающее) действие в большей степени на цементный сырьевой шлам, чем на цементный раствор.

Разжижающее действие сульфатного лигнина во многом обусловлено наличием в его структуре макромолекул фенольных гидроксидов.

Степень разжижения цементного сырьевого шлама и цементного раствора при введении в них добавки сульфатного лигнина зависит как от количества вводимой добавки, так и от pH жидкой фазы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1062212 СССР, МКИ С 07G 1/00. Способ получения разжижителя цементно-сырьевых шламов / Т.М. Иванова, В.Л. Попова, Р.Г. Гимашева и др. - Оpubл. 23.12.83, Бюл. № 47. [2]. Гельфанд Е.Д., Богомолов Б.Д. Об особо кислых группах тиолигнина, выявленных при высокочастотном титровании // Лесн. журн. - 1968. - № 5. - С. 169 - 170. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Гельфанд Е.Д. Исследование кислотных свойств тиолигнина и разработка непрерывной технологии его получения. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Рига, 1967. - 18 с. [4]. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. - Рига: Зинатне, 1987. - 230 с. [5]. Расширение использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. семинара, 22-23 апр. 1987 г. - М.: ВНИИПЭИлеспром, 1987. - 34 с. [6]. Рекомендации по применению модифицированных технических лигносульфонатов ЛСТ-МЩ1 в качестве пластификатора растворных и бетонных смесей / А.Г. Коренюк, А.Н. Бессараб, В.М. Загиго и др. - Киев: КиевЗНИИЭП, 1985. - 21 с. [7]. Тиранов П.П. Технические лигнины, их получение и использование // Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. информ. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1992. - Вып. 5. - 60 с.