

Утилизация лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов

© 2022. А. Е. Жуланова, аспирант, м. н. с.,

И. С. Глушанкова, д. т. н., профессор,

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,
e-mail: 79194776224@yandex.ru

Исследована возможность применения отходов целлюлозно-бумажной промышленности – порошкообразных лигносульфонатов – для производства композиционных строительных материалов с использованием в качестве связующего малотоксичной эпоксидной смолы ЭД-20.

Проведённые исследования показали возможность получения композиционных материалов на основе лигносульфонатов и связующего – эпоксидной смолы – ЭД-20. При доле лигносульфонатов 40% полученный композит характеризуется следующими физико-механическими свойствами: водопоглощение – 8,2%; поверхностная прочность – 9,0 МПа; разрушающее напряжение при сжатии – 45,0 МПа; разрушающее напряжение при изгибе – 23,7 МПа.

Сравнительный анализ показал, что по основным эксплуатационным характеристикам полученные в работе материалы не уступают промышленным образцам древесно-стружечных и древесно-эпоксидных плит. Лигноэпоксидные материалы характеризуются более высоким сроком эксплуатации, износостойкостью и могут конкурировать с известными промышленными аналогами.

Ключевые слова: лигносульфонаты, композиционные строительные материалы, эпоксидная смола, водопоглощение, механические свойства.

Utilization of lignosulfonates to obtain composite construction materials

© 2022. А. Е. Zhulanova ORCID: 0000-0002-7733-2279

I. S. Glushankova ORCID: 0000-0003-3376-8000

Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky prospect, Perm, Russia, 614990,
e-mail: 79194776224@yandex.ru

When cellulose is obtained by the sulfite method, waste cooking solutions are formed-sulfite liquors containing lignosulfonates and their derivatives, the processing and disposal of which is a complex environmental problem for the pulp and paper industry. Lignosulfonates practically do not undergo biological destruction, therefore, the discharge of liquors into the industrial sewerage system leads to disruption of the biological treatment facilities and deterioration of the sanitary and hygienic state of water bodies.

The main way of using waste liquors is their evaporation and/or drying to obtain technical lignosulfonates, which are used as a raw material in various industries. However, the demand for products is well below the production of lignosulfonates, resulting in the accumulation of highly hazardous waste. In this regard, it is important to expand the use of lignosulfonates with the production of marketable products.

At present, the pace of construction is increasing in Russia, and various types of derivative materials are widely used in the production of building composite materials, including lignosulfonates, which can be a promising source of raw material in the production of environmentally friendly composite materials.

The possibility of using powdered lignosulfonates in composite materials using low toxicity ED-20 epoxy resin as a binder was studied.

The conducted studies show the possibility of obtaining composite materials based on lignosulfonates and the epoxy resin ED-20 as a binder. With a proportion of lignosulfonates 40%, the resulting composite effect is manifested by the physical and mechanical properties: water absorption – 8.2%; surface strength – 9.0 MPa; total stress during compression – 45.0 MPa; total bending stress – 23.7 MPa.

A comparative analysis was carried out, which showed that, by inheritance, the characteristics are manifested in work that is not inferior to industrial samples of chipboard and wood-epoxy boards. The production of lignoepoxy materials is characterized by a higher service life, corrosion resistance and can compete with the production of industrial analogues.

Keywords: lignosulfonates, composite building materials, epoxy resin, water absorption, mechanical properties.

В целлюлозно-бумажной промышленности при получении целлюлозы кислотными методами (сульфитный, бисульфитный, нейтрально-сульфитный), в процессе варки в варочный раствор – сульфитный щёлок переходят лигнин в виде лигносульфонатов и их производных, гемицеллюлозы, водорастворимые и экстрактивные вещества. Состав сульфитных щёлоков может быть разделён на биохимически утилизируемые (моносахариды, уксусная кислота) и трудноокисляемые биорезистентные – лигносульфонаты. При этом доля лигносульфонатов в сульфитных щёлоках достигает от 30–37% (при получении целлюлозы из древесины лиственных пород деревьев) до 55–60% (при получении целлюлозы из древесины хвойных пород) [1]. Удельный объём образования сульфитных щёлоков зависит от производительности предприятия и в среднем составляет 6–8 м³/т целлюлозы.

Утилизация и обезвреживание сульфитных щёлоков остаётся одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем целлюлозно-бумажной промышленности России.

Лигнин и лигносульфонаты практически не подвергаются биологической деструкции. Отведение щёлоков совместно с производственными сточными водами на биологические очистные сооружения приводит к нарушению их работы, значительному снижению эффективности очистки сточных вод, загрязнению объектов гидросферы.

В настоящее время основным способом утилизации отработанных щёлоков является их упаривание и/или сушка с получением технических лигносульфонатов.

Лигносульфонаты находят применение в литейном производстве [2], в сельском хозяйстве при получении кормов и удобрений [3, 4], в нефтяной промышленности [5–7], также известно применение лигносульфонатов в качестве антипиренов [8] и углеродных сорбентов [9].

Использование лигносульфонатов в качестве различных продуктов требует их дополнительной модификации, сопровождается усложнением процессов их переработки, что часто технологически и экономически нецелесообразно.

Следует отметить, что спрос на продукты, в состав которых входят лигносульфонаты, значительно ниже объёмов их образования, что приводит к накоплению лигносульфонатов в окружающей среде (ОС), вызывая длительное негативное воздействие на ОС. В этой

связи актуально расширение областей использования лигносульфонатов с получением товарных продуктов.

В настоящее время в России возрастают темпы строительства. В производство строительных материалов широко вовлекаются различные отходы, в том числе лигносульфонаты, которые используются в строительной индустрии в качестве пластификаторов строительных смесей [10], диспергаторов при производстве пигментов и красителей [11], стабилизаторов эмульсий [12], связующего компонента в производстве композиционных материалов (древесно-стружечных и древесно-волоконистых плит) [13] и др.

Композиционный материал представляет собой смесь дисперсного наполнителя и связующего. При производстве композиционных материалов чаще всего в качестве связующего применяют фенолформальдегидные и карбамидформальдегидные смолы. Известно, что получение и применение композиционных материалов на основе этих смол сопровождается эмиссиями токсичных компонентов в объекты ОС (фенол, формальдегид), поэтому актуальным является разработка способов получения экологически безопасных композиционных строительных материалов с использованием менее опасного связующего.

В настоящее время в производстве строительных материалов всё более широкое применение в качестве связующего находят эпоксидные смолы. Композиты на основе эпоксидных смол характеризуются высокой прочностью, химической стойкостью, малой проницаемостью по отношению к газам и жидкостям, высокой износостойкостью [14].

Отверждённая эпоксидная смола не токсична и не выделяет загрязняющих веществ в ОС, что особенно актуально при получении экологически безопасных композиционных материалов.

Производство композиционных материалов с использованием в качестве связующего эпоксидных смол близко к технологиям получения традиционных бетонов. Это обусловлено наличием дисперсного наполнителя, обеспечивающего высокие степени наполнения (до 90–95 масс.%), сходством процессов его смешения со связующими и методов формования.

Анализ научно-технической информации и патентный поиск показал, что эпоксидные смолы находят применение в качестве связующего при получении композиционных материалов на основе техногенных, сельскохозяйственных, органических и других отходов

[15–17]. Порошкообразные лигносульфонаты могут быть применены при получении композиционных материалов с использованием в качестве связующего эпоксидных смол. Разработка способов получения композиционных материалов на основе лигносульфонатов позволит увеличить как объёмы сбыта отходов, так и создать новые экологически безопасные строительные материалы.

Цель работы – исследование возможности получения композиционных биорезистентных строительных материалов на основе лигносульфонатов.

Объекты и методы исследования

В исследовании использовали порошкообразные лигносульфонаты производства АО «Соликамскбумпром», представляющие собой натриевые соли лигносульфоновых кислот, образующиеся в результате сушки отработанных бисульфитных щелоков. Физико-химические свойства лигносульфонатов, согласно ТУ 2455-028-00279580-2014, представлены в таблице 1.

В качестве связующего использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20, с содержанием эпоксидных групп 19–22%. Отверждение эпоксидных материалов проводили широко используемым в практике производства композиционных материалов полиэтиленполиамином (ПЭПА).

Образцы композиций готовили путём тщательного смешивания порошкообразных лигносульфонатов и эпоксидной смолы, затем порционно вводили отвердитель. Процесс проводили при постоянном перемешивании. Эпоксидные композиции заливали в формы. Отверждение композиций проводили при 23 °С в течение 24 ч.

Исследовали влияние доли лигносульфонатов на физико-механические свойства полученных образцов композиционных строительных материалов, качество которых контролировали по следующим показателям: водопоглощение (ГОСТ 4650; ISO 62:2008); поверхностная прочность, разрушающее напряжение при сжатии (ГОСТ 4651-2014; ISO604:2002) и при изгибе (ГОСТ Р 57843-2017). Определение показателей проводили в соответствии с требованиями ГОСТ при проведении шести параллельных опытов.

Разрушающее напряжение при сжатии и изгибе образцов определяли на испытательном гидравлическом малогабаритном приборе ПГМ-МГ4. При обработке результатов использовали стандартную программу для статистической обработки данных MS Excel.

Для оценки физико-механических свойств полученных лигноэпоксидных композиций проводили сравнение с известными композиционными материалами, широко используемыми в строительстве: древесно-стружечными плитами первого сорта марки П-А, изготовленными по ГОСТ 10632-2014 и содержащими 30% связующего – фенолформальдегидных смол и 10% модифицирующих добавок и антипиренов, а также древесно-эпоксидными плитами, содержащими 50% наполнителя – измельчённых древесных опилок, свойства которых представлены в работе [18].

Результаты и обсуждение

Для проведения исследований были приготовлены композиции, состав которых представлен в таблице 2. Исследовано влияние доли порошкообразных лигносульфонатов в образцах лигноэпоксидных композиций на их физико-механические свойства (рисунки 1, 2).

Таблица 1 / Table 1
Физико-химические свойства порошкообразных лигносульфонатов
Physicochemical properties of lignosulfonates

Наименование показателей / The name of indicators	Значение показателя / Indicator value
Массовая доля основного вещества, % Mass fraction of the main substance, %	58,0±3,0
Массовая доля сухих веществ, % Mass fraction of dry substances, %	92±5
Массовая доля золы к массе сухих веществ, % Mass fraction of ash to mass of dry substances, %	25,0±1,3
рН водной вытяжки / pH of the aqueous extract	4,6±0,3
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	450±23
Температура самовоспламенения, °С Autoignition temperature, °С	490±25

Анализ полученных данных показал, что при получении эпоксидных композиций доля лигносульфонатов не должна превышать 40%, так как при более высоком содержании резко снижаются физико-механические характеристики полученных композитов. Например, при доле лигносульфонатов 50% прочность на изгиб снижается на 55%.

Проведённые исследования показали возможность получения композиционных материалов на основе лигносульфонатов и связующего – эпоксидной смолы – ЭД-20.

При доле лигносульфонатов – 40% полученный композит характеризуется следующими физико-механическими свойствами: водопоглощение – 8,2%; поверхностная прочность – 9,0 МПа; разрушающее напряжение при сжатии – 45,0 МПа; разрушающее напряжение при изгибе – 23,7 МПа.

Проведён сравнительный анализ свойств полученных лигноэпоксидных композиций с известными композиционными строительными материалами – древесно-стружечными плитами первого сорта марки П-А (ГОСТ 10632-2014) и древесно-эпоксидными композициями. Сравнение свойств материалов проводили по показателям: водопоглощение и прочность на изгиб. Полученные результаты сравнительного анализа представлены в таблице 3.

Установлено, что водопоглощение лигноэпоксидной композиции в 6 раз ниже, чем для древесно-стружечной плиты и в 2,8 раза – для древесно-эпоксидного композита.

Физико-механические свойства полученной композиции, определённые по показателю прочность на изгиб (табл. 3), сравнимы с промышленным образцом древесно-стружечной плиты и значительно превышают прочность

Таблица 2 / Table 2

Состав полученных образцов композиционных материалов на основе технических порошкообразных лигносульфонатов (ПЛСТ) / The composition of the obtained samples of composite materials based on powdered lignosulfonates (PLST)

№ No.	Наполнитель (ПЛСТ), масс. % Filler (PLST), mass. %	Связующее (ЭД-20), масс. % Binder (ED-20), mass. %	Отвердитель (ПЭПА), масс. % Hardener (PEP), mass. %
1	0	100±5	10,0±0,5
2	15,0±0,8	85±5	8,5±0,5
3	20,0±0,8	80±5	8,0±0,5
4	30,0±0,8	70±5	7,0±0,5
5	40,0±0,8	60±5	6,0±0,5
6	50,0±0,8	50±5	5,0±0,5

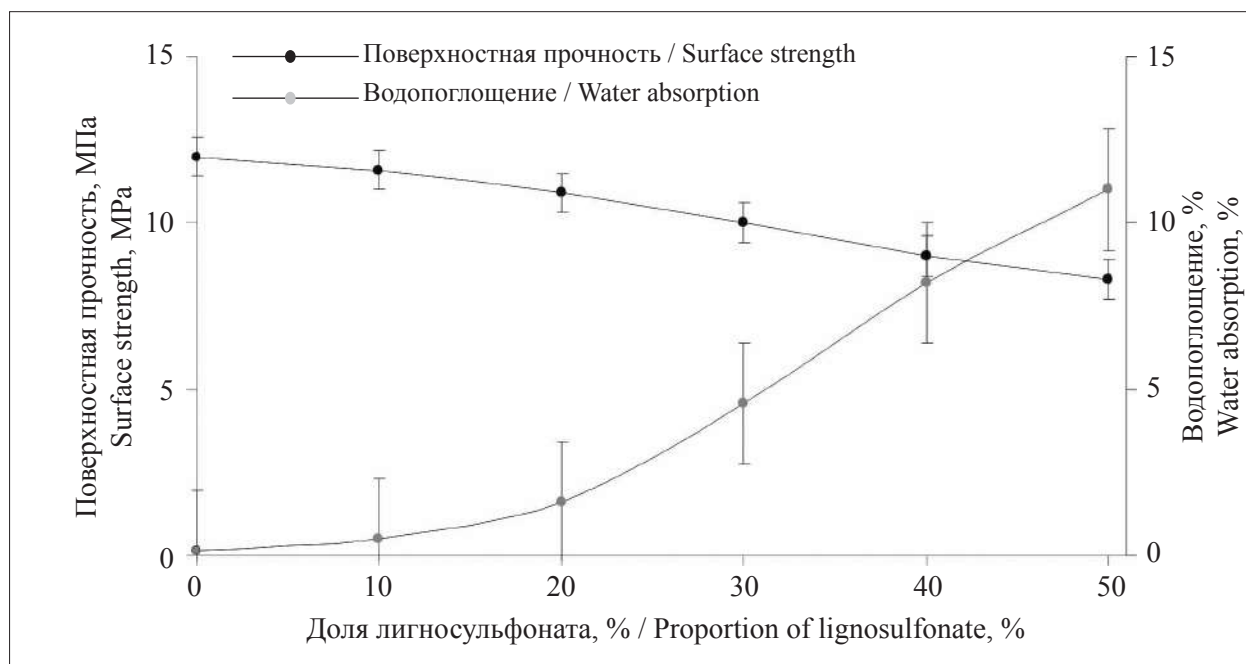


Рис. 1. Зависимость поверхностной прочности и водопоглощения от доли лигносульфонатов
Fig. 1. Dependence of surface strength and water absorption on the proportion of lignosulfonates

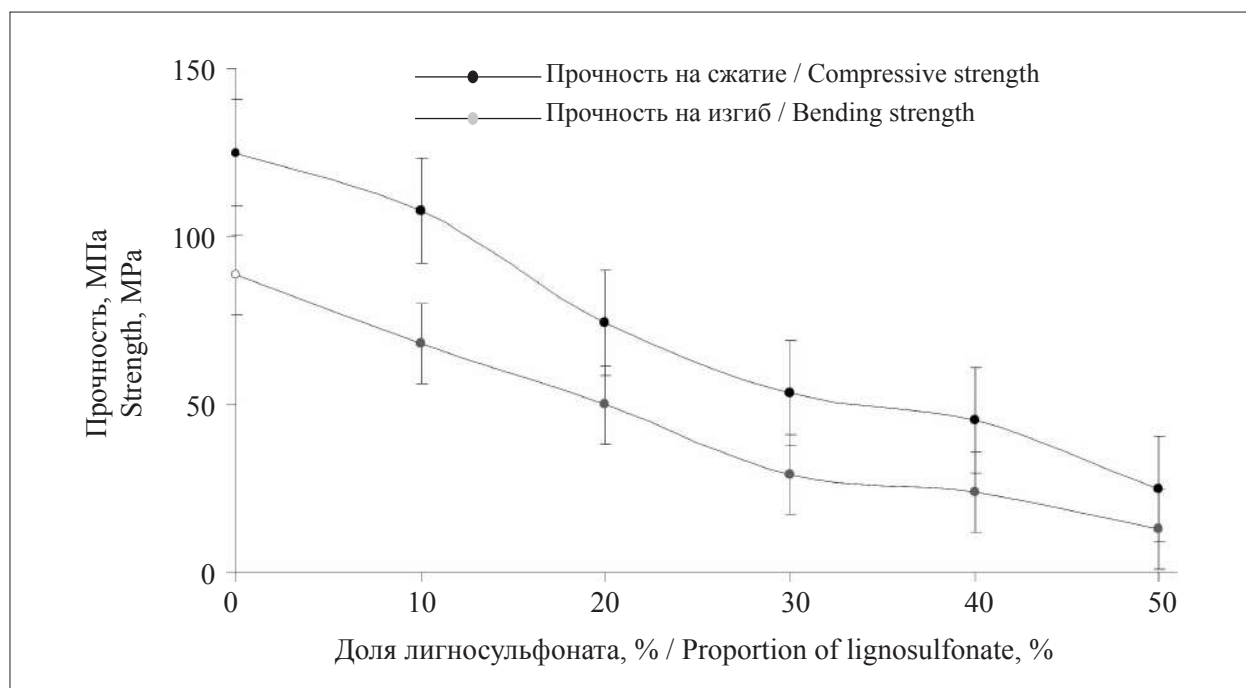


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие и прочности на изгиб от доли лигносульфонатов
 Fig. 2. Compressive strength and flexural strength versus the fraction of lignosulfonates

Таблица 3 / Table 3

Сравнительный анализ физико-механических свойств композиционных материалов
 Comparative analysis of physical and mechanical properties of composite materials

Композиционный материал Composite material	Физико-механические свойства образцов Physical and mechanical properties of samples	
	водопоглощение, % water absorption, %	прочность на изгиб, МПа bending strength, MPa
Лигноэпоксидные композиции Lignoepoxide compositions	0,8±0,2	24,0±1,0
Древесно-стружечные плиты (ДСП) Chipboard (Chb)	4,8±0,2	27,0±1,0
Древесно-эпоксидные композиции (ДЭК) Wood-epoxy compositions (WEC)	2,0±0,2	3,0±1,0

на изгиб древесно-эпоксидной композиции (в 8 раз).

Анализ свойств полученных лигноэпоксидных композиций показал, что материал обладает лёгкостью, низким водопоглощением, прочностью и биорезистентностью, что позволяет полагать о возможности их использования в строительстве для внутренней и наружной облицовки стен зданий и сооружений, а также в качестве напольного покрытия, террасной доски и др.

В отличие от изготовления древесно-стружечных плит использование в качестве наполнителя порошкообразных мелкодисперсных лигносульфонатов исключает стадии предварительной подготовки древесного наполнителя: сортировки, измельчения, сепарации,

сушки, что значительно упрощает процесс производства композиционного материала.

Следует отметить, что стоимость эпоксидного связующего несколько выше по сравнению с фенолформальдегидными смолами, но использование в качестве наполнителя отходов, долговечность, низкая токсичность и водопроницаемость, экологичность и пожаробезопасность материалов обеспечивают экономическую целесообразность их применения в промышленности.

Выводы

1. Установлена возможность получения композиционных экологически безопасных

строительных материалов на основе лигно-сульфонатов и связующего – эпоксидной смолы ЭД-20.

2. Определено оптимальное содержание лигносульфонатов в составе эпоксидной композиции – 40 масс.%

3. Проведённые исследования показали принципиальную возможность получения экологически безопасных строительных плит на основе порошкообразных лигносульфонатов и эпоксидной смолы, что позволит расширить области применения лигносульфонатов, а также снизить экологическую нагрузку целлюлозно-бумажного производства за счёт увеличения количества используемых лигнинсодержащих отходов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90032.

References

1. Sapotnitskiy S.A. Use of sulfite liquors. Moskva: Forestryindustry, 1981. 224 p. (in Russian).
2. Shelontsev V.A., Gorichev I.G., Kuzin A.V., Eliseeva E.A. Technical lignosulfonates effect on weld corrosion in a coal-water slurry // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences. 2019. No. 86. P. 89–98. doi: 10.18698/1812-3368-2019-5-89-98
3. Reyes D.C., Annis S.L., Rivera S.A., Leon-Tinoco A.Y., Wu C., Perkins L.B., Perry J.J., Ma Z.X., Knight C.W., Castillo M.S., Romero J.J. In vitro screening of technical lignin to determine their potential as hay preservatives // Journal of Dairy Science. 2020. No. 7. P. 6114–6134. doi: 10.3168/jds.2019-17764
4. Cieschi M.T., Benedicto A., Hernández-Apaolaza L., Lucena J.J. EDTA shuttle effect vs. lignosulfonate direct effect providing Zn to navy bean plants (*Phaseolus vulgaris* L. ‘Negro Polo’) in a calcareous soil // Front. Plant Sci. 2016. V. 7. P. 1–12. doi: 10.3389/fpls.2016.017672016
5. Chen G., Zhang J., Yang N.-W., Ma Y.F. The evaluation of sodiumhydroxymethyl lignosulfonate as an ecofriendly drilling fluid additive // Petroleum Science and Technology. 2014. No. 32. P. 1816–1823. doi: 10.1080/10916466.2011.64291
6. Zhuravlev I.S., Vurasko A.V., Stoyanov O.V. Chemical modification of lignosulfonates to increase binding properties // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. No. 15. P. 37–39 (in Russian).
7. Teptereva G.A., Loginova M.S., Konesev V.G. Spectrophotometric characteristics of lignosulfonates of various production methods // Neftegazovoye delo. 2018. No. 5. P. 90–114 (in Russian).
8. Angelini S., Barrio A., Cerruti P., Scarinzi G., Garcia-Jaca J., Savy D., Piccolo A., Malinconico M. Lignosulfonates as fire retardants in wood flour-based particleboards // International Journal of Polymer Science. 2019. Article No. 10 (in Russian). doi: 10.1155/2019/6178163
9. Vaysman Y.I., Glushankova I.S., Shirinkina E.S., Davletova S.F. Method for processing lignin-containing wastes from the paper industry to produce sorbents for wastewater treatment // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099
10. Arpitha D., Sudarshan V.J., Thilak Kumar Y.T., Rajasekaran C. Influence of superplasticizers on blended cement and their effect on flow characteristics by incorporating PGBS as partial replacement for fine // Lecture Notes in Civil Engineering. International Conference on Advanced Research and Innovations in Civil Engineering. 2019. V. 83. P. 471–480. doi: 10.1007/978-981-15-5644-9_35
11. Sysoyev A.K., Charukhina V.A. Influence of lignosulfonate on the basic physical and mechanical properties of pigmented gypsum // Inzhenernyy vestnik Dona. 2017. No. 3. P. 1–13 (in Russian).
12. Ruwoldt J., Planque J., Øye G. Lignosulfonate salt tolerance and the effect on emulsion stability // ACS Omega. 2020. No. 25. P. 15007–15015. doi: 10.1021/acsomega.0c00616
13. Deyneko I.P. Utilization of lignins: achievements, problems, prospects // Khimiya rastitel'nogo syrya. 2012. No. 1. P. 5–20 (in Russian).
14. Kovaleva E.G., Radoutsky V.Yu. Epoxy polymers in construction: problems and prospects // Vestnik BSTU im. V.G. Shukhov. 2011. No. 2. P. 39–42 (in Russian).
15. Sorokin V.V., Sharapov O.N., Shun'kin N.M., Kiryushina N.Yu. New polymer compositions based on epoxy resin filled with man-made waste // Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova. 2019. No. 6. P. 8–13 (in Russian). doi: 10.34031/article_5cfe59014559c5.13817036
16. Chelyshev I.A., Panova L.G. The use of crop production methods as fillers of polymer compositions // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2016. No. 1. P. 41–46 (in Russian).
17. Maysuradze N.V., Abdrakhmanova L.A. Filling of epoxy compositions with dispersed organo-inorganic waste // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2015. No. 18. P. 179–181 (in Russian).
18. Yartsev V.P., Kiseleva O.A., Lotts N.S. Epoxy-wood composite // Patent RU 2288929 C1. Application: 2005129416/04, 20.05.2005. Date of publication: 10.12.2006. Bull. 34 (in Russian).