

УДК 669.5:661.1:541.1

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНИНА

© Т.Н. Луговицкая*, К.Н. Болатбаев

Северо-Казахстанский государственный университет, ул. Пушкина, 86,
Петропавловск, 150000 (Казахстан), e-mail: tlugovitskaja@mail.ru

Представлены результаты влияния лигносульфонатов различного молекулярно-массового распределения на агрегативную устойчивость дисперсий серы. Установлено, что в нейтральных и слабокислых средах ($\text{pH} \geq 4,5$) наиболее агрегативно устойчивы суспензии в присутствии высокомолекулярных образцов ($M_w = 46300$ а.е.м.); в кислых средах ($\text{pH} = 1$) – в присутствии низкомолекулярных ($M_w = 9250$ а.е.м.). При увеличении температуры от 293 до 313 К процессы коагуляции дисперсий серы ускоряются в 3–4 раза, а продолжительность «жизни» суспензий сокращается в 2 раза.

Ключевые слова: лигносульфонаты, дисперсии, стабилизирующее действие.

Введение

Сульфопроизводные биополимера лигнина – лигносульфонаты (ЛС) – существенно изменяют природу межфазных границ, что позволяет использовать их в качестве поверхностно-активных веществ, способных устранять пленкообразование элементной серы на поверхности рудного концентрата при автоклавном выщелачивании цинка. Опыт промышленного использования технических ЛС выявил различия в их функциональной эффективности в составе сульфитных щелоков, поставляемых различными целлюлозно-бумажными предприятиями, а также существенное ухудшение их поверхностно-активных свойств во времени при вариациях парциального давления кислорода и ионно-молекулярного состава пульпы [1, 2].

Следует отметить, что сведения о стабилизирующем действии ЛС ограничены, а ряд важных аспектов, связанных с исследованием стабилизирующих свойств ЛС в отношении элементной серы, в том числе во взаимосвязи с особенностями их состава, практически не освещался в научной литературе. Установление закономерностей развития вышеуказанных процессов представляет не только теоретический интерес, но и является основой для оптимизации режимов автоклавного выщелачивания цинка.

В данной работе представлены результаты исследования влияния лигносульфонатов различного молекулярно-массового состава на устойчивость дисперсий элементной серы с момента их непосредственного образования до полного завершения процессов коагуляции.

Экспериментальная часть

При проведении исследований использовали технический образец лигносульфоната Соликамского целлюлозно-бумажного комбината (ЛС№1), а также различающиеся по молекулярным массам фракции лигносульфонатов, выделенные препаративной ультрафильтрацией (1,5 МПа, 303–308 К) из промышленных сульфитных щелоков Краснокамского (ЛС№2) и одного из зарубежных («Ligno Tech», Norway) (ЛС№3) целлюлозно-бумажных предприятий. Среднемолекулярные молекулярные массы (M_w , а.е.м.) лигносульфонатов, определенные по методу седиментационного равновесия, составили для ЛС№1, ЛС№2 и

Луговицкая Татьяна Николаевна – преподаватель кафедры органической химии и химии ВМС, кандидат технических наук, e-mail: tlugovitskaja@mail.ru
Болатбаев Казбек Нельевич – профессор кафедры органической химии и химии ВМС, доктор технических наук

* Автор, с которым следует вести переписку.

ЛС№3 соответственно 16900, 9250 и 46300 а.е.м.. Состав и структурные характеристики образцов исследовали методами ИК-спектроскопии (FTIR Spectrometr B-Rad FTS 175, диапазон волновых чисел 400–5000 см^{-1} ; спектральное разрешение 0,5 см^{-1} , абсолютная погрешность $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$), а также по результатам элементного анализа и электронной микроскопии (Hitachi S-4800, SEM/EDX, 20кВ).

Устойчивость дисперсий элементной серы в присутствии лигносульфонатов устанавливали по продолжительности «жизни» (τ_s) и скорости разрушения (V_k) сформированных суспензий. Указанные характеристики рассчитывали по кинетическим зависимостям, которые получали по результатам измерения коэффициентов оптического пропускания (T , %) суспензий серы с момента их приготовления до полного осветления.

Обсуждение результатов

Лигносульфонаты являются гидрофилизующими полимерными поверхностно-активными веществами, коллоидные свойства которых, позволяют использовать их в качестве стабилизаторов суспензий. Естественно, что поверхностная активность вещества зависит от его строения и физико-химических свойств.

Полученные ИК-спектры исследуемых образцов ЛС характеризуются следующими полосами поглощения: 600–800 см^{-1} ($-\text{CH}_2$ -мостиковые связи, связывающие бензольные кольца); 640, 1190–1210 см^{-1} (SO_3 -группы); 1020 см^{-1} (ОН-группы); 3420 см^{-1} (ОН- фенольных групп), 1050–1100 см^{-1} (ОН-группы спиртов); 1450, 1505 и 1595 см^{-1} (замещенное ароматическое кольцо лигнина); 1750–1600 см^{-1} , обусловлены колебаниями карбоксильной группы и колебаниями $\text{C}=\text{C}$ связи в бензольном кольце; незначительные пики в области 1650–1780 см^{-1} характерны для $\text{C}=\text{O}$ карбонильных групп (в спектре ЛС№3 отсутствует); 1680–1700 см^{-1} принадлежат $\text{C}=\text{O}$ группам ароматических кислот; 1690–1725 см^{-1} характеризуют COOH группы; 1380 см^{-1} относятся к CH_3 , 2920, 2860, 720 см^{-1} CH_2 алифатическим связям [3, 4].

Элементный состав образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав лигносульфонатов, %

Элемент	Образцы лигносульфонатов		
	ЛС №1	ЛС №2	ЛС №3
C	33,9	29,0	41,7
O	46,8	54,5	38,2
S	9,5	5,5	5,4
Na	5,7	6,6	0,8
K	0,18	0,04	–
Mg	0,80	–	–
Ca	–	–	3,0
Прочие	3,12	4,36	10,9

По данным микроэлектронного сканирования образцов установлено, что высокомолекулярная разновидность лигносульфонатов образует сфероидальные и дискообразные агрегаты размерами до 200 нм. В низкомолекулярном ЛС№2 и техническом образце ЛС№1 преобладают анизометричные по структуре микрообразования лигносульфонатов размером до 60 нм.

Следующим этапом исследования стало установление влияния качественно-количественного состава жидкой фазы (различ-

ных по составу и содержанию ЛС), на закономерности изменения дисперсного состава элементной серы на всех стадиях, с момента зародышеобразования до формирования равновесных (стабилизированных) макродисперсных структур. Как известно, в присутствии поверхностно-активных веществ, именно на начальных стадиях формирования микрогетерогенных структур (мицеллы, золи) создаются предпосылки для стабилизации систем и формирования агрегативно-устойчивых состояний в объемной фазе [5, 6].

Поверхностно-активный эффект трех разновидностей лигносульфонатов в суспензиях ($\text{C}_{\text{ЛС}}$, 0÷0,64 г/дм³), влияние pH-среды (H_2SO_4 , NaOH) определяли при различных температурных режимах (293–333 К). Для приготовления суспензий использовали этанольный раствор элементной серы заданного состава (0,2 г/дм³ S^0), фиксированные количества которого дозировали в лигносульфонатсодержащий раствор постоянного объема (10 мл). Формирование твердофазной элементной серы осуществлялось мгновенно, при интенсивном встряхивании смеси. С момента смешивания растворов (который принимали за начало опытов) включали секундомер и регистрировали во времени значения T (при $\lambda = 440 \text{ нм}$).

В предварительной серии, варьированием расходов серосодержащего спиртового раствора, оптимизировали состав суспензий по содержанию спирта и серы. В качестве критерия оптимальности, обеспечивающего при измерениях лучшую разрешающую способность, определили ширину интервала изменений коэффициентов оптического пропускания ($\Delta T = 85\text{-}90\%$) суспензий с момента их образования и до полного разрушения.

Увеличение содержания спирта в изоконцентрационных по сере суспензиях сопровождалось уменьшением значений ΔT в связи с увеличением физической растворимости серы (рис. 1, а). При этом скорости осветления суспензий, рассчитанные при одних и тех же значениях коэффициентов оптического пропускания, практически не изменялись.

Увеличение содержания серы в суспензиях незначительно влияет на момент начала их разрушения (минимумы на рис. 1, б) и в целом на продолжительность «жизни» (максимумы на рис. 1, б), однако при этом расширяется интервал значений ΔT и интенсифицируются процессы осветления (режим стесненной коагуляции). На представленных кинетических зависимостях нисходящий участок отвечает области формирования суспензий (образование и диффузия твердофазной серы в объеме), а восходящий – их агрегативной неустойчивости, связанной с развитием процессов коагуляции. Приемлемые показатели по ΔT (не менее 80%) отмечали в суспензиях с содержанием серы 0,04 г/дм³; в дальнейшем все опыты проводили с суспензиями указанного состава.

Влияние температуры. По мере увеличения температуры агрегативная устойчивость суспензий ухудшается (рис. 1, в); при увеличении температуры от 293 до 313 К общая продолжительность «жизни» суспензий, не содержащих в составе лигносульфонатов, сокращается в 2 раза. В этом же ряду интенсифицируются процессы коагуляции серы. Так, скорости разрушения суспензий при температурах 293, 313 и 333 К, рассчитанные по восходящему участку кинетических зависимостей (в диапазоне изменения $T = 10\text{--}40\%$) составили соответственно 0,2, 0,8 и 1,6 %/мин.

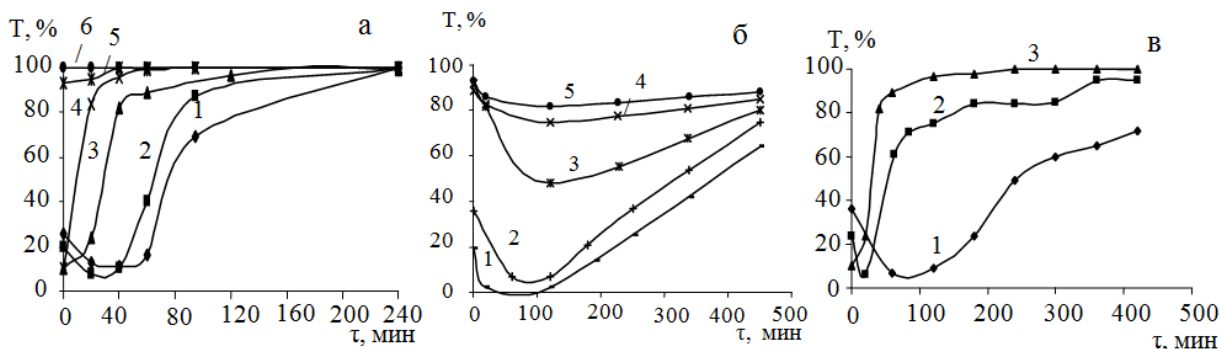


Рис. 1. Кинетические зависимости осветления водных суспензий серы в зависимости от содержаний в них спирта (а), элементарной серы (б) и температуры (в): а) 333 К; $C_S = 0,04 \text{ г/дм}^3$; $C_2H_5OH, \%$: 1 – 4, 2 – 8, 3 – 16, 4 – 32, 5 – 46, 6 – 60; б) 293 К; $C_2H_5OH = 12\%$; $C_S, \text{г/дм}^3$: 1 – 0,08, 2 – 0,04, 3 – 0,02, 4 – 0,017, 5 – 0,014; в) $C_S = 0,03 \text{ г/дм}^3$; $C_2H_5OH = 10\%$; $T, \text{К}$: 1 – 293, 2 – 313, 3 – 333

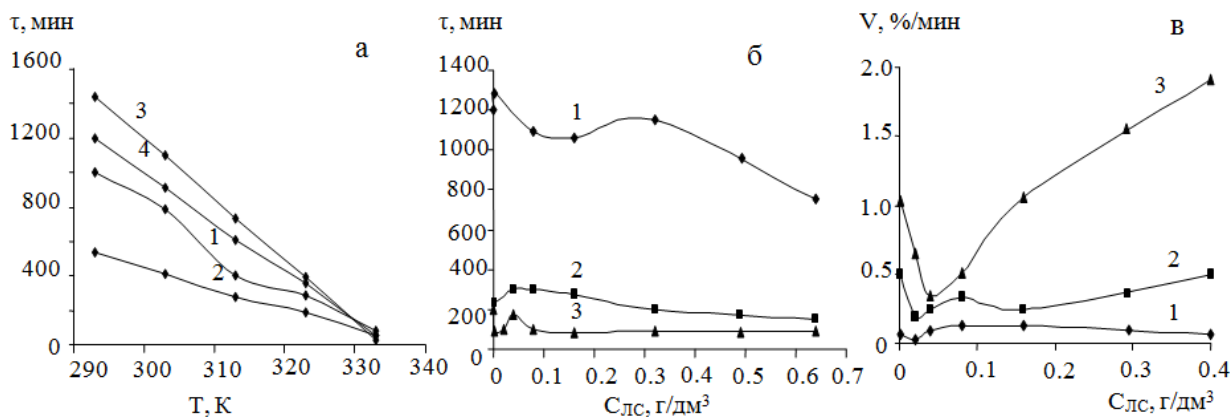


Рис. 2. Влияние температуры (а) и концентрации лигносульфонатов (б, в) на период «жизни» и скорость разрушения суспензий элементарной серы ($T = 80\%$): а) $C_{ЛС} = 0,16 \text{ г/дм}^3$; $C_S = 0,04 \text{ г/дм}^3$; 1 – ЛС№1, 2 – ЛС№2, 3 – ЛС№3, 4 – H_2O ; б, в) ЛС№1; $C_S = 0,04 \text{ г/дм}^3$; $T, \text{К}$: 1 – 293, 2 – 313, 3 – 333

Дестабилизирующий вклад температурного фактора равностепенно проявляется и в лигносульфонатсодержащих суспензиях (рис. 2, а, б). Наименьшим периодом «жизни» при всех температурных режимах характеризуются суспензии с ЛС№2; причем дестабилизирующий эффект усиливался при повышенных концентрациях этой разновидности (свыше 0,16–0,20 г/дм³). При незначительных температурах в изоконцентрационных (по содержанию ЛС) режимах большую агрегативную устойчивость проявляли суспензии, содержащие высокомолекулярную разновидность лигносульфонатов (ЛС№3). Наблюдаемые при пониженных температурах различия в устойчивости суспензий, содержащих ЛС различного состава, нивелируются по мере дальнейшего увеличения температуры (рис. 2, а); для суспензий с равностепенным содержанием трех разновидностей ЛС значения τ_s при 333 К практически совпадают ($\tau_s = 60$ –100 мин).

На отдельных, ограниченных по концентрации ЛС (0,01–0,05 г/дм³) участках наблюдается экстремальный характер в изменении скоростей коагуляции дисперсий серы (рис. 2, в). По мере уменьшения температуры суспензий минимумы V_k смещаются в область меньших концентраций лигносульфонатов. Так, при 293 К минимум в скорости коагуляции отмечали при $C_{ЛС} = 0,01$ г/дм³ (рис. 2, в). За пределами этих концентрационных порогов системы менее стабильны.

Влияние pH среды. Агрегативную устойчивость суспензий в зависимости от pH-среды (1,0–6,5) исследовали, варьируя в них количественные содержания серной кислоты и гидроксида натрия. В суспензиях, не содержащих в составе ЛС, при всех температурах отмечали экстремальный характер изменения агрегативной устойчивости в зависимости от величины pH. Максимумам устойчивости суспензий (минимумы T на рис. 3) при температурах 293 и 333 К соответствуют области pH = 2,5–3,5 и pH = 4,0–5,0. За пределами указанных диапазонов pH агрегативная устойчивость ухудшается.

На рисунке 3 в сопоставимых условиях по температуре и содержанию ЛС проявляются области pH, при которых суспензии четко разграничиваются по устойчивости. Суспензии в отсутствие ЛС менее стабильны при pH < 1,8–2,0, в то время как в диапазоне 2,0 < pH < 4,5 отмечается обратная закономерность. При повышенных температурах (333 К) лигносульфонатсодержащие системы стабилизировались и в области pH свыше 5,0.

Влияние pH и количественных содержаний разнотипных ЛС на продолжительность «жизни» суспензий отражают зависимости, представленные на рисунке 4. Анализ последних свидетельствует, что в нейтральных и слабокислых средах (pH = 4,5–6,0) наибольшую агрегативную устойчивость проявляют суспензии, содержащие в своем составе высокомолекулярную разновидность ЛС№3; наименьшую стабильность отмечали в суспензиях с ЛС№2 ($\tau_s = 550$ –600 мин при $C_{ЛС} > 0,16$ г/дм³).

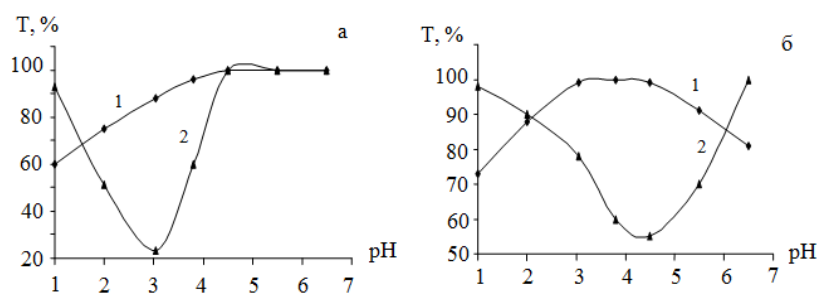


Рис. 3. Влияние pH на устойчивость суспензий элементарной серы при температурах 293 (а) и 333 К (б) τ_s : а) 1440 мин; б) –180 мин; 1 – ЛС№1 = 0,16 г/дм³; 2 – ЛС = 0 г/дм³

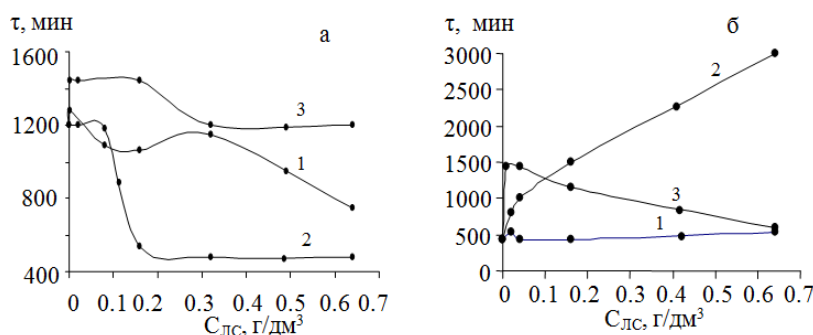


Рис. 4. Влияние концентрации лигносульфонатов на период разрушения суспензий элементарной серы при различных pH (а – 4,5, б – 1,0). 293 К; $T = 80\%$; 1 – ЛС№1, 2 – ЛС№2, 3 – ЛС№3

При дальнейшем увеличении кислотности ($\text{pH}=1$) наблюдается инверсия в стабилизирующей способности ЛС – большей устойчивостью характеризовались суспензии с ЛС№2. Причем эффект обращения активности образцов в суспензиях при $\text{pH}=1$ усиливался по мере увеличения их количественных содержаний. Так, при незначительных содержаниях ($0,08\text{--}0,10\text{ г/дм}^3$) в суспензиях ЛС№1, ЛС№2 и ЛС№3 период «жизни» суспензий при $\text{pH} = 1$ составил 450, 1000 и 1200 мин; при увеличении концентрации образцов в 5 раз ($C_{\text{ЛС}} = 0,4\text{--}0,5\text{ г/дм}^3$) значения τ_s в суспензиях с ЛС№2 увеличились не менее чем в 2 раза (2100–2500 мин), а в присутствии двух других разновидностей оставались практически неизменными.

Различия в устойчивости суспензий, определяемые при сопоставимых pH особенностями состава ЛС, безусловно, обусловлены электростатическим вкладом ионных форм (серной кислоты) в развитие межфазных процессов с участием дисперсий серы и, как отмечалось ранее [7–9], с физико-химическими превращениями самих лигносульфонатов. Последнее заключение, определяемое полиэлектролитным составом ЛС, вытекает из их способности образовывать индивидуальные, различающиеся по структуре внутримолекулярные (нейтрализованные, электрически заряженные) или же пространственно-сшитые гидратные ассоциаты (микрогели). Введение в систему различных (по поляризуемости и степени гидратации) ионных форм равностепенно влияет на состояние индивидуальных и комплексных образований ЛС и, как следствие, на их поверхностно-активные свойства. Принудительное изменение pH опосредованно влияет и на процессы гидратации образцов, самопроизвольное развитие которых констатировалось нами ранее [10]. Выявленная по результатам этих исследований устойчивая корреляция в уменьшении pH водных растворов ЛС по мере увеличения их концентраций (вплоть до $C_{\text{ЛС}} = 0,02\text{--}0,03\text{ г/дм}^3$) и связанное с этим изменение свойств их растворов не может не учитываться при оценке результирующего эффекта.

Наряду с термодинамическими факторами, следует учитывать и кинетические особенности в развитии указанных процессов.

Последнее заключение следует из выявленных на различных участках кинетических зависимостей аномалий в изменении динамики флокуляции дисперсий серы при различных pH и концентрациях ЛС. В присутствии ЛС№1 на начальных стадиях (табл. 2) наибольшую скорость флокуляции дисперсий серы фиксировали в суспензиях с повышенным содержанием серной кислоты, что, очевидно, связано с приоритетной нейтрализацией поверхностного заряда дисперсий элементной серы более подвижными (в сравнении с лигносульфонат-ионами) низкомолекулярными ионами (SO_4^{2-}). Последнее подтверждалось интенсификацией процессов флокулообразования в суспензиях, не содержащих в своем составе ЛС.

Одновременно при уменьшении pH создаются предпосылки для локализации функциональных групп во внутренней структуре, образуемых межмолекулярных ассоциатов лигносульфонатов и, как следствие, их лиофобизации.

Развитие вышеуказанных процессов сопровождалось рядом особенностей в агрегации частиц серы во времени при различных pH .

В лигносульфонатсодержащих суспензиях на начальных стадиях при увеличении концентрации ЛС, вплоть до $C_{\text{ЛС}} = 0,02\text{--}0,03\text{ г/дм}^3$, процессы флокуляции ускоряются (в сравнении с суспензиями, не содержащими в составе лигносульфонатов) в 1,5 и 2,5 раза соответственно при $\text{pH} = 1$ и $\text{pH} = 3,05$. Очевидно, это связано с дополнительной локализацией поверхностного заряда серы катионами (натрий, кальций) в составе исходных лигносульфонатов.

Таблица 2. Влияние концентрации лигносульфонатов и pH на скорость коагуляции элементной серы на начальной стадии (293 К)

$C_{\text{ЛС№1}}, \text{ г/дм}^3$	pH			
	1,0	3,05	4,5	6,5
	$V_k, \text{ \%/мин}$			
0	0,182	0,022	0,049	0,054
0,01	0,200	0,105	0,062	0,079
0,02	0,286	0,129	0,027	0,023
0,04	0,167	0,129	0,083	0,079
0,08	0,167	0,267	0,121	0,100
0,16	0,267	0,095	0,121	0,100
0,32	0,333	0,061	0,067	0,063
0,64	0,235	0,069	0,133	0,107

При дальнейшем концентрировании образцов в суспензиях скорость флокуляции S^0 уменьшалась. Концентрации ЛС, при которых отмечали минимумы V , смещаются в область меньших значений по мере увеличения pH; в частности при pH = 1, pH = 3,05 и pH = 4,5 $C_{ЛС}$ составили соответственно 0,08, 0,04 и 0,02 г/дм³. Очевидно, что возросшая устойчивость дисперсий серы к коагуляции при вышеуказанных концентрациях ЛС обусловлена максимальной лиофобизацией макромолекулы лигносульфоната вводимой кислотой. Выявленные на начальных стадиях концентрационные участки по ЛС, соответствовавшие интенсификации процессов флокуляции серы в кислых средах, практически не проявлялись на завершающих ($\tau_s > 1440$ мин) стадиях. Приоритетное развитие процессов флокуляции на начальных стадиях в кислых средах и стабилизация систем на завершающих стадиях по мере увеличения концентрации ЛС свидетельствует, что устойчивость суспензий изначально лимитируется скоростью гидрофобизации лигносульфонатов. В нейтральных и слабокислых суспензиях по мере увеличения концентрации ЛС на завершающих стадиях усиливался дестабилизирующий эффект, связанный с количественной гидратацией лигносульфонатов.

Выводы

1. Установлены закономерности стабилизирующего действия лигносульфонатов различного молекулярно-массового состава в отношении дисперсий элементной серы.
2. Дестабилизирующее влияние температурного фактора в суспензиях серы проявляется равнозначно как в присутствии, так и в отсутствие ЛС; при увеличении температуры от 293 до 313 К процессы коагуляции дисперсий серы ускоряются в 3–4 раза, а продолжительность «жизни» суспензий сокращается в 2 раза.
3. В присутствии ЛС повышенной агрегативной устойчивостью характеризуются суспензии, содержащие высокомолекулярную разновидность ЛС№3, а наименьшей – низкомолекулярную – ЛС№2.
4. В отсутствие ЛС характер изменения агрегативной устойчивости суспензий в зависимости от величины pH, определяется закономерностями локализации поверхностного заряда серы ионами электролитов. Соответствующие максимумам агрегативной устойчивости интервалы pH смещаются по мере увеличения температуры в область нейтральных сред, что подтверждает роль адсорбционного механизма в перезарядке дисперсий серы; максимумам устойчивости при 293 и 333 отвечают pH = 2,5–3,5 и pH = 4,0–5,0.
5. В нейтральных и слабокислых средах наиболее агрегативно устойчивы (pH = 4,5–6,0) суспензии с высокомолекулярной разновидностью лигносульфонатов (ЛС№3), а наименее – с ЛС№2. При pH < 2 наблюдается инверсия в стабилизирующей способности ЛС – большей устойчивостью характеризуются суспензии с ЛС№2.
6. Установленные закономерности стабилизирующего действия лигносульфонатов позволяют оптимизировать их состав для условий автоклавного выщелачивания.

Список литературы

1. Болатбаев К.Н., Набойченко С.С., Садыков С.Б. Флотационно-металлургическая переработка труднообогатимого сырья. Петропавловск, 2004. 401 с.
2. Болатбаев К.Н., Луговичкая Т.Н., Набойченко С.С. Поверхностно-активные вещества в автоклавной гидрометаллургии цинка. Петропавловск, 2009. 217 с.
3. Лигнины. Структура, свойства и реакции : пер. с англ. / под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг. М., 1975. 632 с.
4. Савицкий Д.П., Макарова К.В., Макаров А.С. Поверхностно-активные свойства водных растворов лигносульфоната натрия // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 41–45.
5. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М., 1986. 487 с.
6. Миттел К. Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии. М., 1980. 584 с.
7. Болатбаев К.Н., Луговичкая Т.Н., Колосов А.В., Набойченко С.С.. Закономерности поведения различных лигносульфонатов в растворах // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 9. С. 1453–1457.
8. Болатбаев К.Н., Луговичкая Т.Н., Колосов А.В. Гидрохимические превращения низко- и высокомолекулярных лигносульфонатов // Тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, 2009. С. 304.
9. Болатбаев К.Н., Набойченко С.С., Луговичкая Т.Н. Исследование электрохимических свойств растворов лигносульфонатов // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. 2008. Сер. хим. №2 (50). С. 118–123.
10. Луговичкая Т.Н., Ковригина Т.В., Болатбаев К.Н., Набойченко С.С. Физико-химические свойства растворов лигносульфонатов // Химический журнал Казахстана. 2007. №2. С. 194–199.

Поступило в редакцию 6 марта 2013 г.

После переработки 27 апреля 2013 г.

Lugovitskaya T.N.*, Bolatbaev K.N. STABILITY OF ELEMENTAL SULFUR DISPERSION IN THE PRESENCE OF LIGNIN SULFO DERIVATIVES

North Kazakhstan State University, Pushkina st., 86, Petropavlovsk, 150000 (Kazakhstan),
e-mail: tlugovitskaja@mail.ru

The results of the effect of lignosulfonates of various molecular weight distribution on the aggregate stability of sulfur dispersions are represented. The suspensions were found to have the most aggregate stability in neutral and weakly acidic media ($\text{pH} \geq 4.5$) in the presence of high-molecular samples (M_w 46300 a. u.) and in acidic media ($\text{pH} = 1$) – in the presence of low-molecular sample (M_w 9250 a. u.). With increasing temperature from 293 to 313 K, the coagulation of sulfur dispersions accelerated by 3–4 times, and the suspensions lifetime reduced by 2 times.

Keywords: lignosulfonates, dispersions, stabilizing effect.

References

1. Bolatbaev K.N., Naboichenko S.S., Sadykov S.B. *Flotatsionno-metallurgicheskaya pererabotka trudnoobogatimogo syr'ia*. [Flotation and metallurgical processing of refractory materials]. Petropavlovsk, 2004, 401 p. (in Russ.).
2. Bolatbaev K.N., Lugovitskaya T.N., Naboichenko S.S. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva v avtoklavnoi gidrometallurgii tsinka*. [Surfactants in the autoclave zinc hydrometallurgy]. Petropavlovsk, 2009, 217 p. (in Russ.).
3. *Ligniny. Struktura, svoystva i reaktsii*. [Lignins. The structure, properties and reactions.]. Ed. K.V. Sarkanen, K.X. Liudvig. Moscow, 1975, 632 p. (in Russ.).
4. Savitskii D.P., Makarova K.V., Makarov A.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 2, pp. 41–45. (in Russ.).
5. Nepper D. *Stabilizatsiya kolloidnykh dispersii polimerami*. [Stabilization of colloidal dispersions of polymers]. Moscow, 1986, 487 p. (in Russ.).
6. Mittel K. *Mitseloobrazovanie, soliubilizatsiya i mikroemul'sii*. [Mitseloobrazovanie, solubilisation and microemulsion]. Moscow, 1980, 584 p. (in Russ.).
7. Bolatbaev K.N., Lugovitskaya T.N., Kolosov A.V., Naboichenko S.S. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2010, vol. 83, no. 9, pp. 1453–1457. (in Russ.).
8. Bolatbaev K.N., Lugovitskaya T.N., Kolosov A.V. *Tezisy dokladov X mezhdunarodnoi konferentsii po khimii i fizikokhimii oligomerov*. [Abstracts X International Conference on chemistry and physical chemistry of oligomers]. Volgograd, 2009, p. 304. (in Russ.).
9. Bolatbaev K.N., Naboichenko S.S., Lugovitskaya T.N. *Vestnik KazNU. im. Al'-Farabi. Seriya «Khimiya»*. [Bulletin of the KNU. im. Al-Farabi. Series «Chemistry»]. 2008, no. 2 (50), pp. 118–123. (in Russ.).
10. Lugovitskaya T.N., Kovrigina T.V., Bolatbaev K.N., Naboichenko S.S. *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana*, 2007, no. 2, pp. 194–199. (in Russ.).

Received March 6, 2013

Revised April 27, 2013

* Corresponding author.

