

УТИЛИЗАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В СОСТАВАХ ЦЕМЕНТОГРУНТОВ

Н.А. Коновалова, О.Н. Дабижа, П.П. Панков, Е.А. Руш

**НИ ПТБ "ЗабИЖТ-Инжиниринг", Забайкальский институт железнодорожного транспорта,
г. Чита,
Иркутский государственный университет путей сообщения**

Исследованы составы дорожно-строительных материалов, содержащие отсев дробления горных пород, портландцемент, гидролизный лигнин, модифицированные стабилизирующей добавкой «Элемент». Установлены оптимальные содержания сырьевых компонентов, позволяющие получить цементогрунты с маркой по прочности не менее М 60 – М 75. С помощью модельного эксперимента показано, что стабилизирующая добавка «Элемент» является активной и может взаимодействовать с каждым из сырьевых компонентов. Методами растровой электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа экспериментально доказано, что в структурообразовании цементогрунтов значимую роль играют процессы гидратации, карбонизации и повышения связности ортосиликатных анионов.

Ключевые слова: утилизация промышленных отходов, цементогрунт, гидролизный лигнин, дорожное строительство

Utilization of Hydrolysis Lignin in Compositions Soil-Cements

N.A. Konovalova, O.N. Dabizha, P.P. Pankov, E.A. Rush

**Zabaikalsky Railway Transport Institute, 672040 Chita, Russia,
Irkutsk State University of Railway Transport, 664074 Irkutsk, Russia**

The article investigated the compositions of road-building materials containing screenings of rock crushing, Portland cement, hydrolyzed lignin, modified by the stabilizing additive "Element". The road-building compositions containing screenings of rock crushing, Portland cement, hydrolyzed lignin modified with the stabilizing additive "Element" were investigated. The optimal content of raw materials has been established, which allows to obtain soil-cements with a strength mark of at least M 60 - M 75. Using a model experiment, it was shown that the stabilizing additive "Element" is active and can interact with each of component of the raw materials. Using the methods of scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, it has been experimentally shown that the processes of hydration, carbonization and increasing the connectivity of orthosilicate anions play a significant role in the structure formation of soil-cements.

Keywords: recycling of industrial waste, soil-cements, hydrolyzed lignin, road construction

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-11-32-37

Одной из важнейших задач рационального природопользования является комплексное использование многотоннажных отходов гидролизного производства. В настоящее время на территории Российской Федерации накоплено порядка 95 млн т не утилизируемого гидролизного лигнина (ГЛ), который представляет собой наиболее опасный древесный отход [1]. В то же время по составу и свойствам ГЛ можно отнести к вторичным материальным ресурсам, что расши-

ряет возможности его применения в различных отраслях народного хозяйства [2]. Значительное количество научных публикаций посвящено изучению возможных методов утилизации ГЛ. Предложены следующие направления: применение в качестве сорбентов и углей [3], топлива [4], выравнивающих композиций [5], катодного материала для первичных литиевых источников тока [6], компонента бурового раствора [7], удобрений [8], композиционных материалов [9] и др. Особый интерес вызывает

использование ГЛ в производстве строительных материалов: лигноминеральных стеновых камней, плитных материалов, пористых заполнителей бетона, битума и асфальтобетона [10]. Однако быстрая утилизация данного отхода возможна лишь в дорожном строительстве за счет его крупнотоннажного прямого использования. Введение ГЛ в состав дорожных цементогрунтов (ЦГ) позволит не только снизить расход дорогостоящих материалов, но и решить комплекс острых экологических проблем. Следует от-

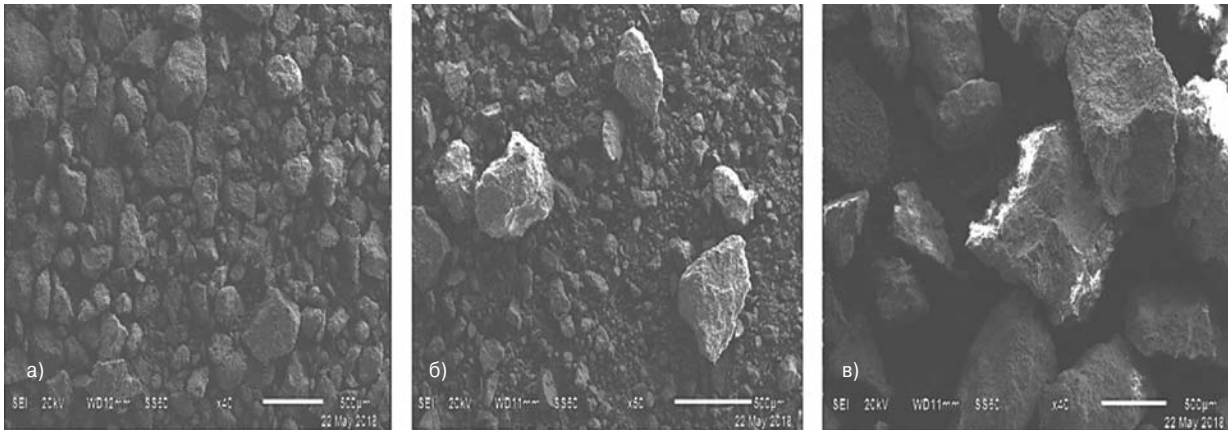


Рис. 1. Микрофотографии образцов цементогрунтов К (а), 8/5 (б) и 10/10 (в), полученные методом РЭМ (×500)
Fig. 1. Micrographs of cement soils samples K (a), 8/5 (b) and 10/10 (c) obtained by SEM (×500)

метить, что возможность использования лигнина в составах ЦГ изучена недостаточно. Анализ научно-технической литературы показывает, что укрепленный только одним цементом грунт имеет множество недостатков. Поэтому повышение качества ЦГ является актуальной проблемой, которая может быть решена введением стабилизирующих добавок.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности утилизации отходов гидролизной промышленности в составах эффективных ЦГ с использованием отсева (О) дробления горных пород и стабилизирующей добавки "Элемент" (ЭЛ). Для достижения поставленной цели необходимо исследование структурообразования ЦГ с применением комплекса современных методов анализа, включая рентгенофазовый анализ, инфракрасную спектроскопию и растровую электронную микроскопию.

Экспериментальная часть

Исходными сырьевыми материалами выбрали отсев дробления горных пород фракции 0–5 мм по ГОСТ 8736-2014 (п. Талдан, Амурская область) и ГЛ (г. Тулун, Иркутская область), минеральным вяжущим — портландцемент (ПЦ) ГОСТ 31108-2016. ЦГ модифицировали стабилизирующей добавкой полимерной природы "Элемент" (ТУ 5775-001-01107272-2017). Образцы получали согласно ГОСТ 23558-94. Дози-

ровку сырьевых компонентов определяли методом подбора. Физико-механические характеристики изучали по ГОСТ 23558-94 на образцах в возрасте 28 сут, подвергнутых полному водонасыщению.

Рентгенофазовый анализ выполняли методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия): радиус гониометра — 250 мм, излучение — $\text{CuK}\alpha$, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, зеркало Гёбеля, щели Соллера — 2,5 мм, скантационный счётчик, $2\theta = 3 \div 60^\circ$, шаг сканирования — $0,02^\circ$, экспозиция — 1 с/шаг. Гидролизный лигнин, истертый в агатовой ступке со спиртом, исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, излучение — $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, $U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, в диапазоне $2\theta = 3 \div 65^\circ$, шаг сканирования — $0,05^\circ$. Фазовый состав проб расшифровали с помощью программы поиска фаз EVA (Diffrac^{plus} PDF-2, 2007 г.). Методом RIR [11] провели полуколичественный анализ определённых фаз в пробах по корундовым числам минеральных фаз из кристаллографической базы данных PDF-2 (2007 г.). Микроструктуру образцов исследовали растровым электронным микроскопом JSM-6510LV-JEOL (Япония) с системой микроанализа — энергодисперсионным рентгеновским спектрометром модели INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания). Тонкий слой платины на непро-

водящий образец напыляли посредством установки JFC-1600 (Великобритания). Диаметр Феррета измеряли на микрофотографиях в компьютерной программе как максимальный размер частицы. ИК-спектры регистрировали инфракрасным Фурье спектрометром SHIMADZU FTIR-8400S (Япония) на таблетках, приготовленных по стандартной методике из порошка хорошо прокаленного KBr, содержащего 0,1–5,0 вес. % исследуемого образца при тщательном растирании в агатовой ступке. Для расчета относительной интенсивности полос поглощения (п.п.) использовали метод базисных линий, проведенных через минимумы $3800\text{--}2700$ и $1800\text{--}700$ cm^{-1} , при этом за единицу принимали наиболее интенсивную полосу п.п. с максимумом при 1034 cm^{-1} . Химический состав портландцемента определяли атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра эмиссионного Optima 5300DV (167–403 нм) PerkinElmer, США. Образцы предварительно растворяли в смеси кислот HCl, HNO₃, HClO₄ и HF.

Результаты и обсуждение

ГЛ представляет собой полидисперсный порошок темно-коричневого цвета, нерастворимый в воде и органических растворителях. Согласно данным элементного анализа, данный отход содержит ω , %

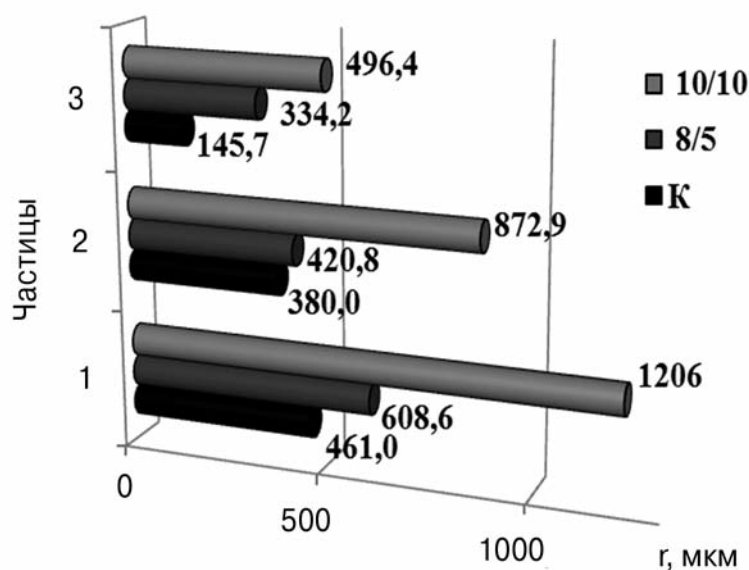


Рис. 2. Диаметр Феррета трёх частиц (1–3) исследуемых образцов (см. рис. 1)

Fig. 2. Feret diameter of three particles (1–3) of each of the studied samples (see fig. 1)

по массе: 58,9 С; 5,6 Н; ~1,0 S; 7,0 золы. Анализ дифрактограммы показал, что ГЛ состоит из кварца, ангидрита и рентгеноаморфной фазы. Химический состав ПЦ ω, % по массе: 6,75 Al₂O₃; 36,55 CaO; 4,41 Fe₂O₃; 4,04 MgO; 27,90 SiO₂; 2,80 SO₃. Результаты рентгенофазового анализа ПЦ свидетельствуют, что в его состав входят алит, белит, портландит и кварц. Отсев дробления горных пород имеет следующие характеристики: насыпная плотность — 1397 кг/м³; содержание пылевидных и глинистых частиц — 7,3 %; модуль крупности — 2,3 Ед. Величина удельной эффективной активности естественных радионуклидов (²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K) составляет 110 Бк/кг, следовательно, в соответствии с ГОСТ 30108-94, отсев дробления можно без ограничений

применять в дорожном строительстве.

Необходимо учесть, что высокая массовая доля ГЛ в составах будет способствовать разупрочнению структуры материала. Экспериментально найдено, что оптимальное содержание ГЛ в исследуемых ЦГ составляет 2,5 % по массе. Физико-механические характеристики полученных ЦГ, модифицированных стабилизирующей добавкой ЭЛ, представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 свидетельствуют, что наилучшие физико-механические характеристики имеют образцы 8/5 и 10/10 с содержанием ПЦ 8 и 10 % по массе, добавки ЭЛ — 5 и 10 % по массе соответственно.

ЦГ представляют собой многокомпонентные системы, и их прочностные характери-

стики объясняются формированием определенной структуры образцов. Для изучения структурообразования образцов ЦГ 8/5 и 10/10 проводили сравнение их микрофотографий с контрольным образцом (К), содержащим сырьевую смесь ω, % по массе: отсев дробления — 89,5; ПЦ — 8; ГЛ — 2,5.

Анализ микрофотографий образцов ЦГ, полученных методом растровой электронной микроскопии, показал (рис. 1), что исследуемые образцы неоднородны по своему дисперсному составу.

Обнаружено, что образец К содержит зернистые частицы неправильной формы призматического габитуса, размером, в основном, менее 1 мм (рис. 1, а). На фотографии образца 8/5 (рис. 1, б) наряду с преобладающими мелкодисперсными частицами отчетливо видны крупные беловатые агрегаты остроугольной формы, содержащие вещества органической природы. При повышении содержания ПЦ и полимерной добавки в материале (образец 10/10, рис. 1, в) на фотографии наблюдается еще большее укрупнение агрегатов и явный дефицит высокодисперсной фазы. Регистрируемые микроструктурные изменения удобно подтвердить значениями диаметра Феррета у частиц, который в среднем составляет 496–1206 мкм (рис. 2).

Образец К состоит из частиц с диаметром Феррета от 146 до 461 мкм. Найдено, что диаметр Феррета для частиц стабилизированного образца увеличивается до 334–609 мкм. Наличие в материале мелких частиц будет способствовать заполнению пустот в стабилизированном добавкой ЭЛ ЦГ, а также возникновению кристаллизационных контактов срастания. Это, в свою очередь, приведет к формированию более плотной микроструктуры материала. Очевидно, что подбор оптимального содержания минерального вяжущего об-

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов цементогрунтов

Table 1. Physico-mechanical characteristics of the samples of cement soils

Образцы	ω ПЦ	ω ЭЛ	R _{сж}	R _{сжг}	Марка	
	%				МПа	
					по прочности	по морозостойкости
8/1	8,0	1	7,38	1,20	М 60	F 25
8/5		5	7,75	1,54	М 75	F 50
8/10		10	7,00	1,32	М 60	F 50
10/1	10,0	1	7,78	1,50	М 75	F 50
10/5		5	7,38	1,41	М 60	F 25
10/10		10	7,88	1,53	М 75	F 50

условливает протекание процессов твердения в достаточной степени, что приводит к получению определенной микроструктуры ЦГ, а, следовательно, и формированию материала с улучшенными физико-механическими свойствами. Таким образом, содержание ПЦ в составе исследуемых образцов предпочтительнее 8, чем 10 % по массе.

Монолитность композиционного материала обеспечивается совокупностью физических, физико-химических и химических процессов взаимодействия между его компонентами. Методом ИК-спектроскопии [12] изучены структурно-функциональные изменения в ЦГ (рис. 3).

Установлено, что применение добавки ЭЛ способствует полному протеканию процесса гидратации в стабилизированных образцах, о чем свидетельствует исчезновение п.п. с максимумами при 3559 и 3422 см^{-1} , а также уменьшение относительной интенсивности этих п.п., отвечающих валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных водородными связями. Кроме того, наблюдается изменение формы и появление дублета в области валентных колебаний Si-O-Si связи 1000–1050 см^{-1} , а также появление п.п. при 916 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям группы Al-OH. При содержании ПЦ 10 % по массе в ИК-спектре образца 10/10 появляется новая п.п. с максимумом при 1175 см^{-1} .

Следует отметить, что изменяется форма и интенсивность п.п. с максимумом при 460 см^{-1} , вызванная деформационными колебаниями групп Si-O. Регистрируются п.п. в области 1420; 875 и 720 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связи C-O кальцита.

В табл. 2 приведены относительные интенсивности п.п., указывающие на протекание процессов гидратации, карбонизации, а также повышение связности анионов SiO_4^{4-} .

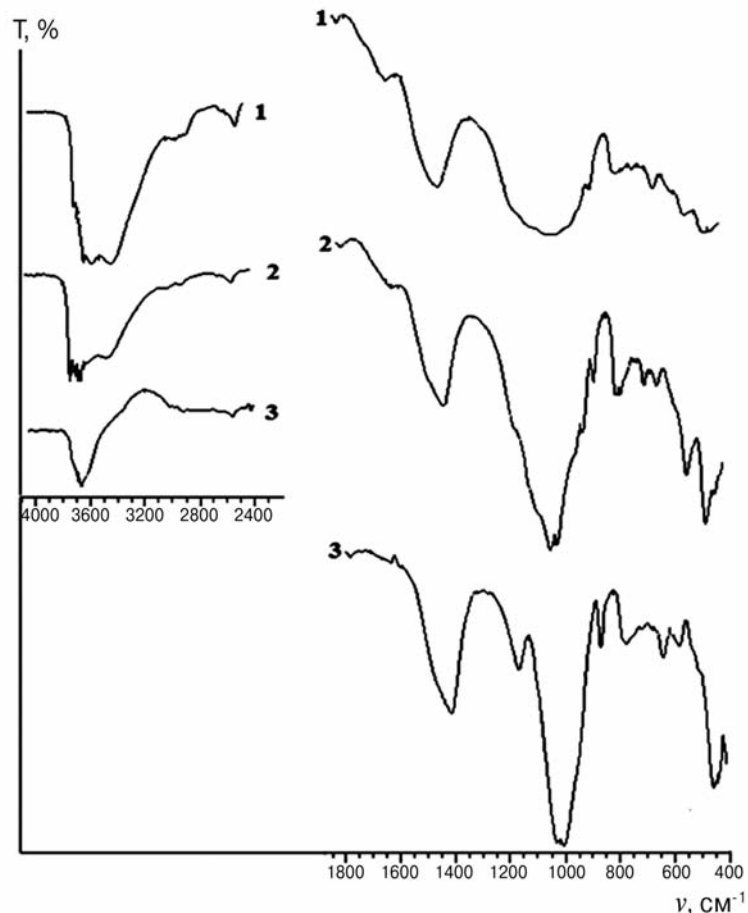


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения исследуемых образцов К (1); 8/5 (2) и 10/10 (3)

Fig. 3. Infrared absorption spectra of the studied samples K (1); 8/5 (2) and 10/10 (3)

Следует отметить, что основу силикатных систем составляет кремнекислородная матрица, представляющая собой трехмерную сетку, состоящую из Si-O-связей [13]. В органосиликатных дисперсных системах, которыми являются стабилизированные цементогрунты, наблюдается увеличение интенсивности п.п. с максимумом при 462 см^{-1} , отвечающих деформационным колебаниям Si-O групп,

а также количества п.п. их валентных колебаний. Следовательно, повышение относительной интенсивности этой п.п. указывает на усиление процесса структурообразования, выражающееся в увеличении количества силоксановых связей, т.е. образовании дополнительной каркасной сетки.

Анализ данных табл. 2 показал, что введение добавки ЭЛ в состав ЦГ приводит к

Таблица 2. Характеристика инфракрасных спектров исследуемых образцов цементогрунтов

Table 2. Characterization of infrared spectra of the studied samples of cement soils

Относительные интенсивности п.п.*	Процессы	Образцы		
		К	8/5	10/10
A_{3620}/A_{1034}	Гидратация	1,20	0,51	0,33
A_{1422}/A_{1034}	Карбонизация	1,03	0,56	0,57
A_{874}/A_{1034}		0,51	0,30	0,22
A_{462}/A_{1034}	Связность SiO_4^{4-}	0,43	0,71	0,69

* A_{3620} , A_{1034} , A_{1422} , A_{874} , A_{462} – оптические плотности полос поглощения в области 3620 см^{-1} , 1034, 1422, 874 и 462 см^{-1} соответственно.

снижению начального водосо-
 держания и карбонизации, а
 также увеличению степени
 связности анионов SiO_4^{4-} . Вы-
 явлено, что молекулы воды
 принимают активное участие в
 процессе структурообразова-
 ния. Увеличение количества
 минерального вяжущего с 8 до
 10 % по массе способствует
 уменьшению свободной и ка-
 пиллярно-связанной воды, что
 видно по уменьшению относитель-
 ной интенсивности п.п. A_{3620}/A_{1034} . Карбонизация и связ-
 ность SiO_4^{4-} у образцов стабили-
 зированных ЦГ 8/5 и 10/10
 примерно одинаковая. Следова-
 тельно, содержание ПЦ в
 стабилизированном образце
 8 % по массе является доста-
 точным для формирования
 структуры, обуславливающей
 необходимую прочность мате-
 риала.

Для уточнения механизма
 формирования структуры ЦГ
 проведен модельный экспери-
 мент по взаимодействию ста-
 билизирующей добавки с
 сырьевыми компонентами.
 Получено три образца: ПЦ/ЭЛ
 — портландцемент, модифици-
 рованный стабилизирующей
 добавкой "Элемент"; ГЛ/ЭЛ —
 гидролизный лигнин, модифи-
 цированный стабилизирующей
 добавкой "Элемент" и О/ЭЛ —
 отсеv, модифицированный ста-
 билизирующей добавкой "Эле-
 мент" в таких же соотноше-
 ниях, как в образце 10/10.
 Проанализированы ИК-спек-
 тры этих образцов по отноше-
 нию к ПЦ, ГЛ и О соответ-
 ственно. Найдено, что измене-
 ния затрагивают отдельные
 п.п. и их интенсивности.

Анализ ИК-спектров образ-
 цов модельного эксперимента
 показал, что взаимодействие
 добавки ЭЛ с сырьевыми ком-
 понентами приводит к следую-
 щим структурным изменениям.

- *Взаимодействие ПЦ и ЭЛ.* Исчезновение п.п. при 3611 см^{-1} , принадлежащей валентным ко-
 лебаниям гидроксильных групп,
 указывает на процесс дегидро-
 ксигенирования, а увеличение от-
 носительной интенсивности
 п.п. в области $3500\text{--}3550$ и

1620 см^{-1} — процесс гидратации.
 Увеличение поглощения в обла-
 стях $1430\text{--}1500$ и $870\text{--}880 \text{ см}^{-1}$
 свидетельствует об образова-
 нии гидросиликатов кальция.
 Уменьшение относительной
 интенсивности п.п. с макси-
 мумами при 662 и 602 см^{-1}
 объясняется включением алю-
 минатов и алюмоферритов в
 процесс комплексообразова-
 ния с участием добавки по до-
 норно-акцепторному меха-
 низму.

- *Взаимодействие ГЛ и ЭЛ.* Снижение на 24 % относитель-
 ной интенсивности п.п. метиле-
 новых групп при 2934 см^{-1}
 указывает на процесс демети-
 лирования. Снижение этого
 параметра на 10 % (по сравне-
 нию с исходным ГЛ) для п.п.,
 отвечающих колебаниям фе-
 нольных и фенол-эфирных
 групп (1213 и 1269 см^{-1} соот-
 ветственно), ароматических
 колец (1456 ; 1508 и 1603 см^{-1}) и
 карбоксильной группы при
 1716 см^{-1} , может свидетельство-
 вать о перераспределении свя-
 зей или незначительной их де-
 струкции.

- *Взаимодействие О и ЭЛ.* Увеличение относительной ин-
 тенсивности п.п. в областях
 $3700\text{--}3420$ и $1630\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$
 объясняется гидратацией, а в
 области 1430 см^{-1} — карбониза-
 цией соответственно. Появле-
 ние п.п. с максимумом при
 1165 см^{-1} связано с валентными
 колебаниями групп $\equiv\text{C-O-C}\equiv$,
 относящихся к полимерному
 компоненту добавки.

Проведение модельного
 эксперимента показало, что
 стабилизирующая добавка ЭЛ
 активно участвует в структуро-
 образовании ЦГ и может взаи-
 модействовать с каждым из
 сырьевых компонентов.

Выводы, полученные в ре-
 зультате анализа ИК-спектров
 ЦГ, подтверждаются данными
 рентгенофазового анализа.
 Сравнительный анализ диф-
 рактограмм контрольного об-
 разца К и 8/5 позволил вы-
 явить следующее:

- увеличение содержания
 кальцита CaCO_3 ($d = 3,8717$;
 $3,0299$; $2,2812$; $2,0940$; $1,9107$;

$1,8710 \text{ \AA}$), 10 и 15 % соответ-
 ственно, свидетельствующее о
 протекании карбонизации;

- уменьшение содержания
 полевых шпатов 40 и 30 %
 соответственно: ортоклаза
 $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($d = 3,4790$;
 $3,2232$; $2,9961 \text{ \AA}$) и альбита
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($d = 6,3851$;
 $4,0380$;
 $3,7799$; $3,6760$; $3,1944$;
 $2,9075 \text{ \AA}$), что указывает на аморфизацию
 алюминатных фаз.

Таким образом, результаты
 экспериментальных и теоре-
 тических исследований пока-
 зывают, что механизм струк-
 турообразования цемента-
 грунтов заключается в проте-
 кании в стабилизированных
 образцах процессов дегидра-
 тации, карбонизации и повы-
 шении связности ортосили-
 катных анионов. При этом
 имеет место агрегирование
 дисперсных частиц сырьевых
 компонентов, приводящее к
 новообразованиям с плотной
 микроструктурой.

Подтверждено, что стаби-
 лизирующая добавка "Эле-
 мент" способна взаимодей-
 ствовать с сырьевыми компо-
 нентами и приводит к их
 структурным изменениям.
 Выявлено, что полимерная
 составляющая указанной до-
 бавки участвует в комплексо-
 образовании по донорно-ак-
 цепторному механизму с алю-
 минатами и алюмоферрита-
 ми, входящими в состав ми-
 нерального вяжущего; спо-
 собствует деметилированию
 структуры гидролизного лиг-
 нина; приводит к гидратации
 и повышению связности орто-
 силикатных анионов при
 взаимодействии с минералами
 отсева дробления.

Доказана перспективность
 утилизации отходов гидро-
 лизной промышленности —
 гидролизного лигнина в со-
 ставах дорожных цемента-
 грунтов. Выявлено, что вве-
 дение в состав цементгрун-
 тов до 2,5 % по массе гидро-
 лизного лигнина позволяет
 получить композиты марки
 по морозостойкости не менее
 F 25 и марками по прочности
 М 60 — М 75.

Литература

1. Беловежец Л.А., Волчатова И.В., Медведева С.А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья. Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 5–16.
2. Perez I.P., Rodriguez Pasandin A.M., Pais J.C., Alves Pereira P.A. Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures. Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 220. P. 87–98.
3. Simonova V.V. Thermolysis and Steam Activation of a Mixture of Lignin and Washed-off Petroleum Waste in the Presence of Copper Acetate. Solid fuel chemistry. 2008. Vol. 42. №. 1. P. 49–53.
4. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. Green Chem. 2010. Vol. 12. № 9. P. 1493–1513.
5. Шибаева Г.Н. Шпатлевка на основе полимерсиликатного вяжущего и отходов гидролизного производства. Строительные материалы. 2010. № 5. С. 62–64.
6. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Сергиенко В.И. Литиевые химические источники тока на основе гидролизного лигнина. Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. № 1. С. 23–33.
7. Добродеева И.В., Ковалев А.В., Архиповец С.С., Давыденко С.С., Дегтярев Ф.В. Гидролизный лигнин как компонент бурового раствора. Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2015. № 4. С. 28–29.
8. Jiao G.-J., Peng P., Sun S.-L., Geng Z.-C., She D. Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer. International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 127. P. 544–554.
9. Абрамова А.Г., Иванова Т.Г., Иванов С.В. Новые негорючие композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и лигнина. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2014. № 5 (180). С. 73–76.
10. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов. Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2010. Т. 3. № 4. С. 340–354.
11. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The Reference Intensity Ratio, I/IC, for Computer Simulated Powder Patterns. Journal of Applied Crystallography. 1976. Vol. 9. P. 169–174.
12. Романчук Н.И., Грехова И.В. Использование метода ИК-спектроскопии в исследовании структуры модифицированного лигнина. Аграрный вестник Урала. 2008. № 6 (48). С. 40–42.
13. Чуппина С.В., Жабрев В.А. Органосиликатные материалы. СПб., Издательство "Литео", 2016. С. 148.

References

1. Belovezhets L.A., Volchatova I.V., Medvedeva S.A. Perspektivnyye sposoby pererabotki vtorichnogo lignotsellyuloznogo syr'ya. Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2010. № 2. S. 5–16.
2. Perez I.P., Rodriguez Pasandin A.M., Pais J.C., Alves Pereira P.A. Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures. Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 220. P. 87–98.
3. Simonova V.V. Thermolysis and Steam Activation of a Mixture of Lignin and Washed-off Petroleum Waste in the Presence of Copper Acetate. Solid fuel chemistry. 2008. Vol. 42. №. 1. P. 49–53.
4. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. Green Chem. 2010. Vol. 12. № 9. P. 1493–1513.
5. Shibaeva G.N. Shpatlevka na osnove polimersilikatnogo vyazhushchego i otkhodov gidroliznogo proizvodstva. Stroitel'nye materialy. 2010. № 5. S. 62–64.
6. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I. Litievye khimicheskie istochniki toka na osnove gidroliznogo lignina. Elektrokhimicheskaya energetika. 2013. T. 13. № 1. S. 23–33.
7. Dobrodeeva I.V., Kovalev A.V., Arkhipovets S.S., Davydenko S.S., Degtyarev F.V. Gidroliznyi lignin kak komponent burovogo rastvora. Oborudovanie i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa. 2015. № 4. S. 28–29.
8. Jiao G.-J., Peng P., Sun S.-L., Geng Z.-C., She D. Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer. International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 127. P. 544–554.
9. Abramova A.G., Ivanova T.G., Ivanov S.V. Novye negoryuchie kompozitsionnye materialy na osnove epoksidnoi smoly i lignina. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Seriya: Tekhnicheskie nauki. 2014. № 5 (180). S. 73–76.
10. Simonova V.V., Shendrik T.G., Kuznetsov B.N. Metody utilizatsii tekhnicheskikh ligninov. Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya. 2010. T. 3. № 4. S. 340–354.
11. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The Reference Intensity Ratio, I/IC, for Computer Simulated Powder Patterns. Journal of Applied Crystallography. 1976. Vol. 9. P. 169–174.
12. Romanchuk N.I., Grekhova I.V. Ispol'zovanie metoda IK-spektroskopii v issledovaniyakh struktury modifitsirovannogo lignina. Agrarnyi vestnik Urala. 2008. № 6 (48). S. 40–42.
13. Chuppina S.V., Zhabrev V.A. Organosilikatnye materialy. SPb., Izdatel'stvo "Liteo", 2016. S. 148.

Н.А. Коновалова – канд. хим. наук, начальник НИ ПТБ "ЗабИЖТ-Инжиниринг", Забайкальский институт железнодорожного транспорта, 672040 Россия, г. Чита, ул. Магистральная 11, e-mail: zabizht_engineering@mail.ru • О.Н. Дабиза – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник • П.П. Панков – вед. инженер • Е.А. Руш – д-р техн. наук, зав. кафедрой, Иркутский государственный университет путей сообщения, 664074 Россия, г. Иркутск, ул. Чернышевского 15, e-mail: lrush@mail.ru

N.A. Konovalova – Cand. Sci. (Chem.), Head of NI PTB "ZabIZHT-Inzhiniring", Zabaikalsky Railway Transport Institute, 672040 Russia, Chita, Magistralnaya Str. 11, e-mail: zabizht_engineering@mail.ru • O.N. Dabizha – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Fellow • P.P. Pankov – Leading Engineer • E.A. Rush – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department, Irkutsk State University of Railway Transport, 664074 Russia, Irkutsk, Chernyshevskiy Str. 15, e-mail: lrush@mail.ru