

Е.А. Бобкова, О.В. Федорова, А.В. Курзин, А.Н. Евдокимов

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

Введение. Одним из важнейших условий устойчивого развития является сохранение природных ресурсов, их осознанная переработка и потребление. Актуальные задачи современной химической технологии – создание замкнутых промышленных циклов и переквалификация отходов производства в продукты с большой добавленной стоимостью. Диверсификация производства путем расширения ассортимента не только снижает себестоимость основных продуктов, но и увеличивает экономическую эффективность.

Примером замкнутого цикла можно считать систему, в которой отходы производства становятся вторичными ресурсами для получения востребованных и ценных продуктов. Некоторые виды углеродсодержащих отходов, производимые в значительных объемах, обладают уникальными свойствами, что позволяет рассматривать их как потенциальные вторичные сырьевые ресурсы. Одним из примеров является сульфатный лигнин – крупнотоннажный побочный продукт производства целлюлозы. Модификация сульфатного лигнина и его использование в синтезе разнообразных продуктов активно развиваются с начала 2000-х гг. в процессах биорефайнинга [Jawaid et al., 2025], который можно считать аналогом глубокой нефтепереработки, создающей широкий спектр продуктов. На данный момент большая часть сульфатного лигнина используется в немодифицированном виде в качестве источника углерода для восстановления сульфата натрия в сульфид в содорегенерационном котле (СРК). Лишь незначительная доля лигнина подвергается дальнейшей химической модификации, что обусловлено его структурной многовариантностью [Цветков, Салганский, 2018; Евстигнеев и др., 2021, 2023; Glasser, 2019], хотя лигнин может быть полным или частичным заменителем фенола в формальдегидсодержащих смолах. В отличие от сульфатного лигнина спрос на лигносульфонаты в последние годы возрастает. Свойства и характеристики лигносульфонатов позволяют их использовать в разных отраслях промышленности. В последние десятилетия объем производства сульфитной целлюлозы намного меньше, чем сульфатной, соответственно, выпуск лигносульфонатов также

невелик, несмотря на то, что наблюдается рост их потребления и расширяется сфера применения [Jawaid et al., 2025].

Предложены различные пути синтетической модификации как ароматических, так и алифатических структур сульфатного лигнина с целью получения на его основе ценных и востребованных продуктов [Konduri, Fatehi, 2015; Kazzaz et al., 2019; Vidal et al., 2021]. Одним из перспективных направлений является разработка способов превращения лигнина в продукт, растворимый в воде при pH 2 и более (до pH 7). В [Kazzaz et al., 2019; Jawaid et al., 2025] собрана информация о синтезе различных производных сульфатного лигнина функционализацией ароматических и алифатических гидроксильных групп. Кроме того, подробно описано сульфометилирование сульфатного лигнина [Konduri, Fatehi, 2015; Vidal et al., 2021; Jawaid et al., 2025] под действием формальдегида в присутствии гидроксида натрия с последующим присоединением сульфита натрия, а также высокотемпературное (160 °C) сульфонирование сульфитом натрия в алкильную цепь [Yang, Li, 2003] (рис. 1):

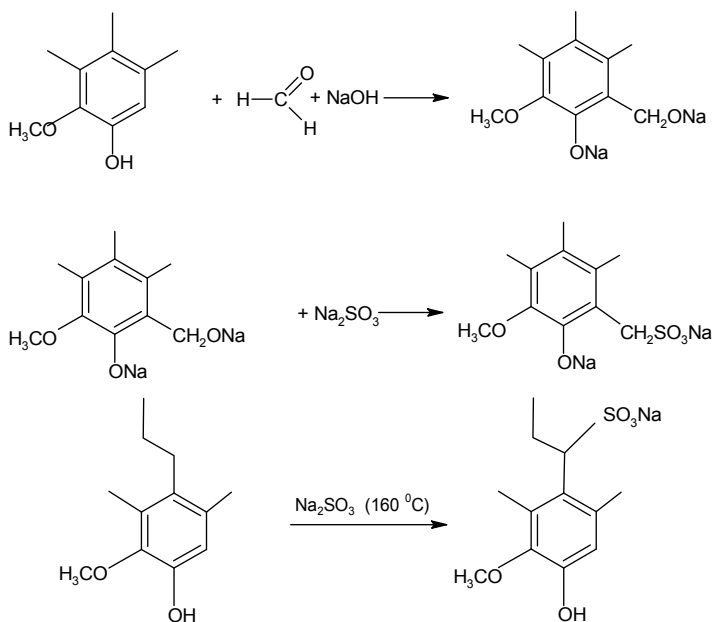


Рис. 1. Схемы сульфометилирования и сульфонирования лигнина

Fig. 1. Schemes of sulfomethylation and sulfonation of lignin

Цель работы – получение модифицированного сульфатного лигнина, растворимого в нейтральной и кислой средах, а также определение его свойств и характеристик в сравнении с показателями промышленных лигносульфонатов. Предлагаемая модификация сульфатного лигнина основывается на функционализации его групп: окислении алифатических гидроксильных, метилировании фенольных гидроксильных, присоединении гидросульфита натрия к карбонильным группам и образовании гидроксиглиносульфоновых кислот (рис. 2).

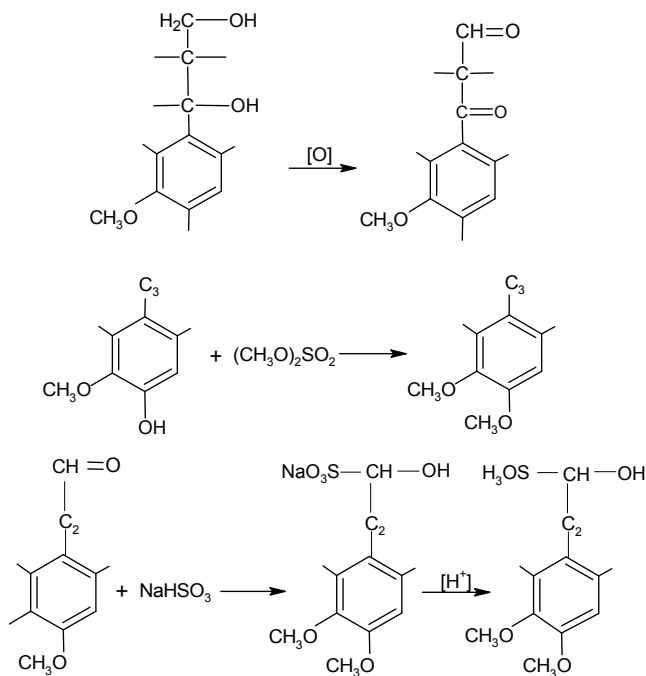


Рис. 2. Схема получения модифицированного лигнина

Fig. 2. Scheme for the synthesis of modified lignin

Материалы и методика исследования. В работе были использованы следующие реактивы и сырье:

- черный щелок после варки хвойных пород древесины сульфатным способом (ООО «РК-Гранд»). Физико-химические показатели образца черного щелока представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели и состав образца черного щелока
Physicochemical properties and composition of a sample of the black liquor

Свойства и характеристики	Показатель
Плотность, г/см ³	1,12
Содержание сухих веществ, %	18,18
Содержание органической части сухих веществ, %	12,72
Массовая доля лигнина к щелоку, %	6,30
Массовая доля нейтральных веществ в щелоке, %	0,20
Массовая доля омыляемых кислот, %	0,25

- диметилсульфат (99,8%, ч.д.а.);
- растворы серной кислоты, пероксида водорода и гидроксида натрия готовили весовым методом, используя концентрированные растворы (92%, ч.д.а.), (37%, тех., марка А) и (45%, о.с.ч.) соответственно;
- гипохлорит натрия (19%-й раствор, тех., марка А);
- гидрокарбонат натрия (пищ.);
- сернистый ангидрид (99,98%, в баллоне);
- раствор гидросульфита натрия получали по методике [Карякин, Ангелов, 1974] насыщением раствора гидрокарбоната натрия (80 г NaHCO₃ в 500 мл воды) диоксидом серы до полного прекращения выделения СО₂. Полученный раствор хранили в плотно закрытой емкости;
- уксусный ангидрид (99,5%, ч.д.а.);
- пиридин (99,5%, х.ч.).

Для выделения лигнина из черного щелока использовали следующую методику. Черный щелок фильтровали на фильтре Шотта. Далее 200 мл фильтрата помещали в стакан на 1 л и добавляли порциями (по 5 мл) 30 мл 83%-й серной кислоты при перемешивании, при этом наблюдали осаждение лигнина. После добавления всего количества серной кислоты и последующего перемешивания в течение 0,5 ч осадок лигнина переносили на фильтр Шотта, фильтровали и промывали водой до рН промывных вод не менее 6,5.

Метилирование лигнина осуществляли по методике [Фукс, 1936; Ефюшин, 2017; Fuchs, 1926]. К 5 г лигнина добавляли 100 мл 5%-го раствора гидроксида натрия и 30 г диметилсульфата. Реакционную массу нагревали при 60 °С с обратным холодильником в течение 1,5 ч. По окончании осадок отделяли, промывали водой (200 мл) и повторяли метилирование.

Окисление лигнина: к 5 г лигнина добавляли 100 мл 5%-го раствора гидроксида натрия и 20 мл 10%-го раствора пероксида водорода [He et al., 2017] (либо 19%-го раствора гипохлорита натрия) и полученную смесь перемешивали при 40 °С в течение 1 ч. По окончании добавляли концентрированный раствор соляной кислоты до достижения нейтральной реакции среды, далее отделяли окисленный лигнин, промывали водой на фильтре Шотта и сушили в вакууме.

Присоединение гидросульфита натрия к сульфатному лигнину: 2 г лигнина смешивали с 50 мл свежеприготовленного раствора гидросульфита натрия и перемешивали в течение трех часов при температуре 40 °С. Для получения кислотных лигносульфоновых структур соответствующую натриевую соль подкисляли 5%-м раствором серной кислоты при перемешивании в течение 0,5 ч при 25 °С.

Для определения содержания в образцах лигнина:

- для гидроксильных групп применяли методику с использованием ацетилирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида и пиридина [Рафиков и др., 1963];
- для углеводов – альдитол-ацетатный метод [Курзин, 1998; Sjöström et al., 1966];
- для метоксильных групп – реакцию Цейзеля [Закис, 1987; Курзин, 1998];
- для карбонильных групп – реакцию оксимирования [Роговин, 1972];
- для фенольных гидроксидов – потенциометрическое титрование [Попова, Наумова, 1977];
- для алифатических гидроксидов использовали разницу между общей концентрацией гидроксильных групп и содержанием фенольных гидроксидов.

Результаты исследования. В основе получения растворимого сульфатного лигнина в кислой и нейтральной средах лежит следующая синтетическая схема:

1. Окисление алифатических гидроксидов;
2. Метилирование фенольных гидроксидов диметилсульфатом;
3. Присоединение гидросульфита натрия по карбонильным группам с образованием α -гидроксиглигносульфонатов натрия;
4. Обработка натриевой соли гидроксиглигносульфоновых кислот разбавленным раствором серной кислоты.

Важнейшим критерием модификации сульфатного лигнина в данном случае является наличие гидроксильных и карбонильных групп. В образце

лигнина, выделенного из черного щелока, были определены (либо вычислены) концентрации гидроксильных групп (общее содержание, а также фенольных и алифатических гидроксильных), углеводов, карбонильных групп и стильбеновых структур. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики хвойного сульфатного лигнина

Characteristics of coniferous sulfate lignin

Показатель	Значение
Фенольные ОН-группы	8%
Алифатические ОН-группы	2%
Карбонильные группы	1,0/100 ФПЕ
Углеводы	1,98%
Стильбеновые структуры	2,3/100 ФПЕ

Общее содержание гидроксильных групп в сульфатном лигнине соответствует опубликованным данным [Сыпалова и др., 2023]. Низкое содержание углеводов в образце лигнина объясняется, в том числе, действием концентрированной серной кислоты в процессе его выделения из черного щелока, а также эффективной фильтрацией остаточных целлюлозных волокон из черного щелока.

Поскольку хвойный лигнин содержит стильбеновые структуры [Constant et al., 2016], то гидратация в кислой среде должна увеличить концентрацию алифатических гидроксильных групп (рис. 3):

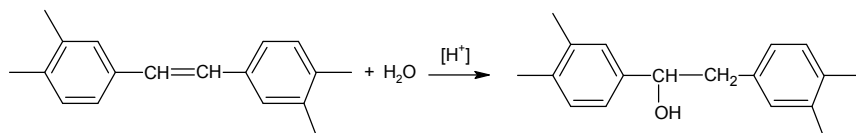


Рис. 3. Кислотная гидратация двойных связей в стильбеновых структурах лигнина

Fig. 3. Acid hydration of double bonds of stilbene structures of lignin

При этом гидратация двойных связей возможна при выделении лигнина из черного щелока. Нами установлено незначительное увеличение концентрации алифатических гидроксильных групп в лигнине после обработки 5%-м раствором серной кислоты в течение 4 ч.

Поскольку первая стадия модификации сульфатного лигнина подразумевала окисление гидроксильных групп, в качестве окислителей были выбраны 10%-й раствор пероксида водорода и 19%-й раствор гипохлорита натрия

[Липин, 2012; He et al., 2017]. Окисление способствовало уменьшению, прежде всего, алифатических гидроксильных групп с образованием карбонильных (кетонных и альдегидных) групп. При этом мы установили незначительное уменьшение концентрации фенольных гидроксидов (табл. 3).

Таблица 3

Содержание гидроксильных групп в образцах окисленного лигнина

The content of hydroxyl groups in the samples of oxidized lignin

Окислитель	Содержание гидроксильных групп, %	
10% H ₂ O ₂	фенольные	7,1
	алифатические	0,4
19% NaClO	фенольные	7,7
	алифатические	0,3

Известно, что взаимодействие карбонильных соединений с избытком раствора гидросульфита натрия приводит к образованию соответствующих гидроксисульфонов натрия [Петров и др., 2012]. Синтезированную водорастворимую натриевую соль модифицированного лигнина разлагали раствором серной кислоты с получением соответствующей лигногидроксисульфоновой кислоты. Для сравнения приведем структуру лигносульфонат-аниона [Шахова и др., 2014], получаемого при сульфитной варке целлюлозы (рис. 4).

В табл. 4 приведено сравнение характеристик образца промышленно производимого лигносульфоната (АО «Сясьский ЦБК») с модифицированным сульфатным лигнином.

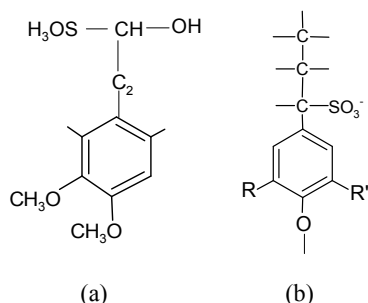


Рис. 4. Структурные формулы: (а) модифицированного сульфатного лигнина; (б) лигносульфоната

Fig. 4. Structural formulas of: (a) modified sulfate lignin; (b) lignosulfonate

Таблица 4

Физико-технические показатели лигнинов**Physico-technical properties of lignins**

Показатель	Жидкие лигносульфонаты	Раствор модифициро- ванного сульфатного лигнина
Внешний вид, цвет	Вязкая жидкость тем- но-коричневого цвета	Вязкая жидкость светло-желтого цвета
Массовая доля сухих веществ, %	не менее 50	51
Массовая доля золы к массе сухих веществ, % не более	27	21
pH, не менее	4,5	5,0
Массовая доля редуцирующих ве- ществ к массе сухих веществ, % не более	15	1
Плотность, кг/м ³ , не менее	1280	1270

Как видно из данных табл. 4, модифицированный сульфатный лигнин по своим физико-техническим характеристикам близок к лигносульфонатам.

В настоящее время одной из важнейших областей применения лигно-сульфонатов является строительная промышленность, в которой они используются как пластификаторы для улучшения текучести бетонных смесей. Известно [Пицхелаури, 1999], что редуцирующие вещества в составе лигносульфонатов оказывают отрицательное влияние на свойства бетонных композиций, при этом очищенные от углеводов и других редуцирующих веществ лигносульфонаты повышают пластифицирующий эффект и ускоряют гидратацию цемента. На основании данных о концентрации редуцирующих веществ в модифицированном сульфатном лигнине можно предположить, что он может быть использован в качестве пластификатора в производстве цемента и бетона.

Закключение. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности получения растворимого в кислой и нейтральной средах модифицированного сульфатного лигнина. Предложенная методика модификации хвойного сульфатного лигнина, включающая в себя стадии окисления гидроксильных групп до карбонильных растворами пероксида водорода или гипохлорита натрия, метилирования остаточных фенольных гидроксидов диметилсульфатом и присоединения гидросульфита натрия, позволила по-

лучить водорастворимый лигнин, раствор которого по своим свойствам и характеристикам максимально близок к промышленным образцам жидких лигносульфонатов с низким содержанием редуцирующих веществ.

Вклад авторов. Все авторы внесли равный вклад в создание статьи.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Евстигнеев Э.И., Гриненко Е.В., Васильев А.В. Получение гидрогелей технических лигнинов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 235. С. 270–291. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.270-291.

Евстигнеев Э.И., Закусило Д.Н., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Последние достижения в химии лигнинов: фундаментальные исследования и практическое применение // Успехи химии. 2023. Т. 92, №8. Ст. RCR5082. DOI: 10.59761/RCR5082.

Ефрюшин Д.Д. Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами (синтез, свойства, применение): дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2017. 144 с.

Закус Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.

Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества: руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. М.: Химия, 1974. 406 с.

Курзин А.В. Роль фенольных гидроксильных групп в процессах активации лигнина хвойных пород древесины: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1998. 172 с.

Липин И.В. Кинетика гипохлоритного окисления остаточного лигнина // ИВУЗ. Лесной журнал. 2012. №1. С. 103–106.

Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия: учебник для студентов химико-технологических вузов и факультетов; под ред. проф. М.Д. Стадничука. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Альянс, 2012. 621 с.

Пицхелаури К.Г. Бетон с модифицированной лигносульфонатной добавкой: дис. ... канд. техн. наук. М., 1998. 107 с.

Попова Г.И., Наумова Л.А. Определение фенольных гидроксидов в препаратах лигнина, выделенных из продуктов совместной поликонденсации фенола, формальдегида и древесины // Технология древесных плит и пластика: межвуз. сб. 1977. Вып. IV. С. 60–65.

Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 335 с.

Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 519 с.

Сыпалова Ю.А., Шестаков С.Л., Кожевников А.Ю. Функциональный состав и структурные особенности лигнинов высших растений // ИВУЗ. Лесной журнал. 2023. №5. С. 164–183. DOI: 10.37482/0536-1036-2023-5-164-183.

Фукс В. Химия лигнина / пер. А.С. Бирилло, С.И. Богданова, В.А. Грабовского, М.Ф. Мартынова; под ред. Л.Е. Акима. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1936. 368 с.

Цветков М.В., Салганский Е.А. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, №7. С. 988–997. DOI: 10.1134/S0044461818070095.

Шахова Л.Д., Черкасов Р.А., Березина Н.М., Манелюк Д.Б. Классификации технологических добавок при помолце цемента // Фундаментальные исследования. 2014. №12-2. С. 295–299.

Constant S., Wienk H., Frissen A.E., de Peinder P., Boelens R., van Es D.S., Grisel R.J.H., Weckhuysen B.M., Huijgen W.J.J., Gosselink R.J.A., Bruijninx P.C.A. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study // Green Chemistry. 2016. Vol. 18, no. 9. P. 2651–2665. DOI: 10.1039/C5GC03043A.

Fuchs W. Die Chemie des Lignins. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1926. 328 s. DOI: 10.1007/978-3-642-91583-3.

Glasser W.G. About making lignin great again – some lessons from the past // Frontiers in Chemistry. 2019. Vol. 7. Art. no. 565. DOI: 10.3389/fchem.2019.00565.

He W., Gao W., Fatehi P. Oxidation of kraft lignin with hydrogen peroxide and its application as a dispersant for kaolin suspensions // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2019. Vol. 5, no. 11. P. 10597–10605. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02582.

Jawaid M., Ahmad A., Meraj A. Handbook of lignin. Singapore: Springer, 2025. 1470 p. DOI: 10.1007/978-981-97-2664-6.

Kazzaz A.E., Feizi Z.H., Fatehi P. Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials // Green Chemistry. 2019. Vol. 21, no. 21. P. 5714–5752. DOI: 10.1039/c9gc02598g.

Konduri M.K.R., Fatehi P. Production of water-soluble hardwood kraft lignin via sulfomethylation using formaldehyde and sodium sulfite // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2015. Vol. 3, no. 6. P. 1172–1182. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00098.

Sjöström E., Haglund P., Janson J. Determination of Carbohydrates in Cellulosic Materials by Gas-Liquid Chromatography // Svensk Papperstidning. 1966. Vol. 69, no. 11. P. 381–385.

Vidal C., Carrillo-Varela I., Reyes-Contreras P., Gutierrez L., Mendonca R.T. Sulfomethylation of radiata pine kraft lignin and its use as a molybdenite depressant in selective chalcopryrite-molybdenite separation by flotation // Bioresources. 2021. Vol. 16, no. 3. P. 5646–5666. DOI: 10.15376/biores.16.3.5646-5666.

Yang Y., Li Z. Study on preparation of dye dispersant by modified craft lignin // Chemistry and Industry of Forest Products (Linchan Huaxue Yu Gongye). 2003. Vol. 23, no. 4. P. 31–36. (In Chin.)

References

Constant S., Wienk H., Frissen A.E., de Peinder P., Boelens R., van Es D.S., Grisel R.J.H., Weckhuysen B.M., Huijgen W.J.J., Gosselink R.J.A., Bruijninx P.C.A.

New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, no. 9, pp. 2651–2665. DOI: 10.1039/C5GC03043A.

Efryushin D.D. Acylation of technical lignins by carbonic acids (synthesis, properties, application). Diss. ... Cand. Chem. Sci. Barnaul, 2017. 144 p. (In Russ.)

Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Vasilyev A.V. Obtaining hydrogels of technical lignins. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2021, iss. 235, pp. 270–291. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.270-291. (In Russ.)

Evstigneyev E.I., Zakusilo D.N., Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. Recent advances in lignins: fundamentals and applications. *Russian Chemical Reviews*, 2023, vol. 92, no. 8, art. no. RCR5082. DOI: 10.59761/RCR5082. (In Russ.)

Fuchs W. Die Chemie des Lignins. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1926. 328 s. DOI: 10.1007/978-3-642-91583-3.

Glasser W.G. About making lignin great again – some lessons from the past. *Frontiers in Chemistry*, 2019, vol. 7, art. no. 565. DOI: 10.3389/fchem.2019.00565.

He W., Gao W., Fatehi P. Oxidation of kraft lignin with hydrogen peroxide and its application as a dispersant for kaolin suspensions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, vol. 5, no. 11, pp. 10597–10605. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02582.

Jawaid M., Ahmad A., Meraj A. Handbook of lignin. Singapore: Springer, 2025. 1470 p. DOI: 10.1007/978-981-97-2664-6.

Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure chemicals: guidelines for the preparation of inorganic reagents and preparations in laboratory conditions. Moscow: Khimiya, 1974. 406 p. (In Russ.)

Kazzaz A.E., Feizi Z.H., Fatehi P. Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials. *Green Chemistry*, 2019, vol. 21, no. 21, pp. 5714–5752. DOI: 10.1039/c9gc02598g.

Konduri M.K.R., Fatehi P. Production of water-soluble hardwood kraft lignin via sulfomethylation using formaldehyde and sodium sulfite. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2015, vol. 3, no. 6, pp. 1172–1182. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00098.

Kurzin A.V. The role of phenolic hydroxyl groups in the activation processes of lignin for coniferous wood species. Diss. ... Cand. Chem. Sci. St. Petersburg, 1998. 172 p. (In Russ.)

Lipin I.V. Kinetics of hypochlorite oxidation of residual lignin. *IVUZ. Lesnoy Zhurnal*, 2012, no. 1, pp. 103–106. (In Russ.)

Petrov A.A., Balyan K.V., Troshchenko A.T. Organic chemistry: textbook for students of chemical technology universities and faculties / ed. by prof. M.D. Stadnichuk. 5th ed., rev. and add. Moscow: AlyanS, 2012. 621 p. (In Russ.)

Pitskhelauri K.G. Concrete with a modified lignosulfonate additive. Diss. ... Cand. Tech. Sci. Moscow, 1998. 107 p. (In Russ.)

Popova G.I., Naumova L.A. Determination of phenolic hydroxyls in lignin preparations isolated from products of combined polycondensation of phenol,

formaldehyde and wood. *Technology of wood panels and plastics*: interuniversity collection, 1977, iss. IV, pp. 60–65. (In Russ.)

Rafikov S.R., Pavlova S.A., Tverdokhlebova I.I. Methods for determination of molecular weights and polydispersity of high-molecular compounds. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1963. 335 p. (In Russ.)

Rogovin Z.A. Chemistry of cellulose. Moscow: Khimiya, 1972. 519 p. (In Russ.)

Sjöström E., Haglund P., Janson J. Determination of Carbohydrates in Cellulosic Materials by Gas-Liquid Chromatography. *Svensk Papperstidning*, 1966, vol. 69, no. 11, pp. 381–385.

Shakhova L.D., Cherkasov R.A., Berezina N.M., Manelyuk D.B. Classification of technological additives in cement grinding. *Fundamental Research*, 2014, no. 12-2, pp. 295–299. (In Russ.)

Sypalova Yu.A., Shestakov S.L., Kozhevnikov A.Yu. Functional composition and structural features of lignins of higher plants. *IVUZ. Lesnoy Zhurnal*, 2023, no. 5, pp. 164–183. DOI: 10.37482/0536-1036-2023-5-164-183. (In Russ.)

Tsvetkov M.V., Salganskiy E.A. Lignin: applications and ways of utilization (review). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 7, pp. 1129–1136. DOI: 10.1134/S1070427218070108. (In Russ.)

Vidal C., Carrillo-Varela I., Reyes-Contreras P., Gutierrez L., Mendonca R.T. Sulfomethylation of radiata pine kraft lignin and its use as a molybdenite depressant in selective chalcopyrite-molybdenite separation by flotation. *Bioresources*, 2021, vol. 16, no. 3, pp. 5646–5666. DOI: 10.15376/biores.16.3.5646-5666.

Yang Y., Li Z. Study on preparation of dye dispersant by modified craft lignin. *Chemistry and Industry of Forest Products (Linchan Huaxue Yu Gongye)*, 2003, vol. 23, no. 4, pp. 31–36. (In Chin.)

Zakis G.F. The functional analysis of lignins and their derivatives. Riga: Zinātne, 1987. 230 p. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 28.11.2025

Бобкова Е.А., Федорова О.В., Курзин А.В., Евдокимов А.Н. Получение сульфоновых производных сульфатного лигнина // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2026. Вып. 257. С. 479–493. DOI: 10.21266/2079-4304.2026.257.479-493

Сульфатный лигнин, являясь крупнотоннажным побочным продуктом в производстве целлюлозы, в основном применяется в соререгенерационном котле в процессе получения сульфида натрия, и лишь его небольшая часть, из-за его сложной структуры, используется в химически модифицированном виде. Тем не менее сульфатный лигнин обладает потенциалом для синтеза востребованных продуктов с большой добавленной стоимостью. В отличие от сульфатного лигнина лигносульфонаты, благодаря своим индивидуальным физико-

химическим свойствам, пользуются стабильным спросом за счет применения в различных отраслях промышленности. Однако производство сульфитной целлюлозы, по сравнению с сульфатной, несоизмеримо меньше, и, как следствие, общее количество товарных лигносульфонатов не удовлетворяет потребности рынка. Таким образом, наблюдается неоднозначная ситуация – недоиспользование потенциала сульфатного лигнина в синтезе продуктов, обладающих аналогичными свойствами лигносульфонатов, на фоне увеличения потребности в лигносульфонатах. В работе показана возможность модификации сульфатного лигнина. Метод функционализации структуры хвойного сульфатного лигнина, включающий окисление перекисью водорода или гипохлоритом натрия гидроксильных групп и их метилирование диметилсульфатом с последующим присоединением гидросульфита натрия к образовавшимся карбонильным группам, позволил получить продукт, растворимый в кислой и нейтральной средах. Полученный растворимый лигнин по своим физико-химическим параметрам практически идентичен промышленным жидким лигносульфонатам, что делает его перспективным для использования в аналогичных технологических процессах.

Ключевые слова: модифицированный сульфатный лигнин, метилирование, окисление, гидроксисульфонаты лигнина.

Bobkova E.A., Fedorova O.V., Kurzin A.V., Evdokimov A.N. Preparation of Sulfonic Derivatives of Sulfate Lignin. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2026, iss. 257, pp. 479–493 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2026.257.479-493

Sulfate lignin is a large-tonnage by-product in the pulp production. It's mainly used in black liquor recovery boiler in the production of sodium sulfide, and only a small part of it, due to its complex structure, is used in a chemically modified form. Nevertheless, sulfate lignin has the potential to synthesize sought after products with high added value. Unlike sulfate lignin, lignosulfonates, due to their individual physics-chemical properties, are in stable demand due to their use in various industries. However, the production of sulfite cellulose is disproportionately lower than that of sulfate cellulose, and as a result, the total number of commercial lignosulphons does not meet the needs of the market. Thus, there is an ambiguous situation – the underutilization of the potential of sulfate lignin in the synthesis of products with similar properties of lignosulfonates, against the background of an increased demand for lignosulfonates. The study shows the possibility of modifying sulfate lignin. The method of functionalization of the coniferous sulfate lignin structure, including the oxidation of hydroxyl groups with hydrogen peroxide or sodium hypochlorite, and their methylation with dimethyl sulfate, followed by the addition of sodium hydrosulfite to the formed carbonyl groups, made it possible to obtain a product soluble in acidic and neutral media. The obtained soluble lignin is

almost identical in its physics-chemical properties to industrial liquid lignosulfonates, which makes it promising for use in similar technological processes.

Key words: modified sulfate lignin, methylation, oxidation, lignin hydroxysulfonates.

БОБКОВА Екатерина Алексеевна – преподаватель кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. SPIN-код: 4294-9230. ORCID: 0009-0000-1993-9569.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: kabobkova@yandex.ru

BOBKOVA Ekaterina A. – Lecturer, Department of Cellulose and Composite Materials Technology, Higher School of Technology and Energetics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. SPIN-code: 4294-9230. ORCID: 0009-0000-1993-9569.

198095. Ivana Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: kabobkova@yandex.ru

ФЕДОРОВА Олеся Вячеславовна – доцент кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, кандидат технических наук. SPIN-код: 9073-2739. ORCID: 0000-0002-3785-4371. Scopus AuthorID: 57190619665.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: odo.gturp@mail.ru

FEDOROVA Olesya V. – PhD (Technical), Associate Professor, Department of Cellulose and Composite Materials, Higher School of Technology and Energetics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. SPIN-code: 9073-2739. ORCID: 0000-0002-3785-4371. Scopus AuthorID: 57190619665.

198095. Ivana Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: odo.gturp@mail.ru

КУРЗИН Александр Вячеславович – доцент кафедры органической химии Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, кандидат химических наук. SPIN-код: 7352-3280. ORCID: 0000-0001-6108-041X. Scopus AuthorID: 6602875595.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: zakora@mail.ru

KURZIN Aleksandr V. – PhD (Chemical), Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Higher School of Technology and Energetics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. SPIN-code: 7352-3280. ORCID: 0000-0001-6108-041X. Scopus AuthorID: 6602875595.

198095, Ivana Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: zakora@mail.ru

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – заведующий кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, доцент, кандидат химических наук. SPIN-код: 6931-6240. ORCID: 0000-0003-1419-9017. Scopus AuthorID: 7006217216. WoS ResearcherID: G-5637-2016.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: eanchem@mail.ru

EVDOKIMOV Andrey N. – PhD (Chemical), Head of the Department of Materials Science and Engineering Technology, Higher School of Technology and Energetics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Associate Professor. SPIN-code: 6931-6240. ORCID: 0000-0003-1419-9017. Scopus AuthorID: 7006217216. WoS ResearcherID: G-5637-2016.

198095, Ivana Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: eanchem@mail.ru