

Физическая химия и физика металлургических систем Physical chemistry and physics of metallurgical systems

Научная статья
УДК 621.742.4
DOI: 10.14529/met230101

МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОСНОВАНИЯ ВАРОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А.П. Фирстов, *first55@mail.ru*

*Нижнетагильский технологический институт (филиал)
Уральского федерального университета, Нижний Тагил, Россия*

Аннотация. Лигносulfонат как связующее для литейного производства встречается в 20–30-е гг. XX в. Сначала лигносulfонат котировался как отход целлюлозно-бумажного производства и считался заменителем масляных связующих, но отдельно лигносulfонат как связующее не оправдал надежды по замене масляных связующих из-за низких прочностных свойств, и А.М. Лясс в своей классификации отвел лигносulfонатам место в самом низу (Б-3). В основном лигносulfонат натрия самостоятельно как связующее не применяется, а используется лишь как добавка в смесь в виде водных растворов высокой плотности или сухого порошка. По объему применения в качестве связующих лигносulfонаты занимают в литейном производстве третье место после глины и жидкого стекла. Существует немало источников по описанию и объяснению сложной структуры лигносulfонатов. Исследование поведения формирующихся макромолекул в растворах важно не только для определения их молекулярных характеристик, но имеет важное значение как с теоретической, так и с практической точек зрения для регулирования свойств по вязкости и прочности, что находит широкое применение у специалистов нефтяной промышленности, кристаллографии, физической и коллоидной химии. Предпринята попытка на основании исследований перечисленных в статье авторов объяснить выявленные закономерности и прояснить структуру на основе расчетов по методике упаковки шаров. Но мало изучены процессы со стержневыми смесями, отверждаемыми без нагрева. Это позволяет тщательнее изучать как природу связующего, так и его связующие качества. Поиск путей улучшения связующей способности с модифицированным лигносulfонатом (при привитых активных группах на поверхности молекулы или при добавке другого компонента) позволяют получить более качественное связующее и интенсифицировать процесс упрочнения.

Ключевые слова: лигносulfонат, структура, закономерность, упаковка шаров

Для цитирования: Фирстов А.П. Макро- и микроструктура лигносulfонатов в зависимости от основания варочной кислоты // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2023. Т. 23, № 1. С. 5–12. DOI: 10.14529/met230101

Original article
DOI: 10.14529/met230101

MACRO- AND MICROSTRUCTURE OF LIGNOSULFONATES DEPENDING ON THE BASE OF COOKING ACID

A.P. Firstov, *first55@mail.ru*

Nizhny Tagil technological Institute (branch) Ural Federal University, Nizhny Tagil, Russia

Abstract. Lignosulfonate, as a binder, for foundry production occurs in the 20th–30th of the XX century. At first, lignosulfonate was quoted as a waste of pulp and paper production, and it was considered to replace oil binders, but separately lignosulfonate as a binder did not justify the hopes of replacing oil binders due to low strength properties, and A.M. Lyass in his classification assigned lignosulfonates a place at the very bottom (B-3). Basically, sodium lignosulfonate is not used independently as a binder, but only as an additive to the mixture in the form of high-density aqueous solutions or dry powder. In terms of the volume

of use as binders, lignosulfonates occupy the third place in the foundry after clay and liquid glass. There are many sources describing and explaining the complex structure of lignosulfonates. The study of the behavior of forming macromolecules in solutions is important not only for determining their molecular characteristics, but is important, both from a theoretical and practical point of view, for regulating the properties of viscosity and strength, which is widely used by specialists in the oil industry, crystallography, physical and colloidal chemistry. The article attempts, based on the studies listed in the authors' article, to explain the revealed patterns and clarify the structure based on calculations using the method of packing balls. But the processes with rod mixtures cured without heating have been little studied. This allows for a more thorough study of both the nature of the binder and its binding qualities. The search for ways to improve the binding capacity with modified lignosulfonate (with grafted active groups on the surface of the molecule or with the addition of another component) will allow to obtain a better binder and intensify the hardening process.

Keywords: lignosulfonate, structure, regularity, packing of balls

For citation: Firstov A.P. Macro- and microstructure of lignosulfonates depending on the base of cooking acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy.* 2023;23(1):5–12. (In Russ.) DOI: 10.14529/met230101

Все лигносульфонаты являются природными водорастворимыми сульфопроизводными лигнина. По классу химических соединений они являются солями сильной лигносульфоновой кислоты со степенью диссоциации более 60 % [1–3]. По своему технологическому процессу принадлежат к побочному продукту целлюлозно-бумажной промышленности, получаемому при переработке древесины (ТУ 2455-028-00279580-2014).

Интерес к лигносульфонатам обусловлен их высокой поверхностной и комплексообразующей активностью, что позволяет использовать данные добавки в различных отраслях промышленности – нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, химической, строительной индустрии и в литейном деле [3, 4].

Современные представления о строении лигносульфонатов базируются на предположениях о наличии в структуре лигносульфонатов фенильной и пропановой частей, являющихся первичным звеном в молекуле (рис. 1а), в которой фенилпропановые структуры связаны друг с другом простыми эфирными и углерод-углеродными связями. Строение лигносульфонатов может быть представлено в виде неполярных цепей ароматических ядер, соединенных пропановыми остатками, с включенными в них полярными сульфогруппами (дипольное строение) [5]. Это дипольное строение молекулы лигносульфоната (фенилпропановое кольцо), содержащее наряду с ионогенным участком (пропановая часть) и различными функциональными группами (сульфо-

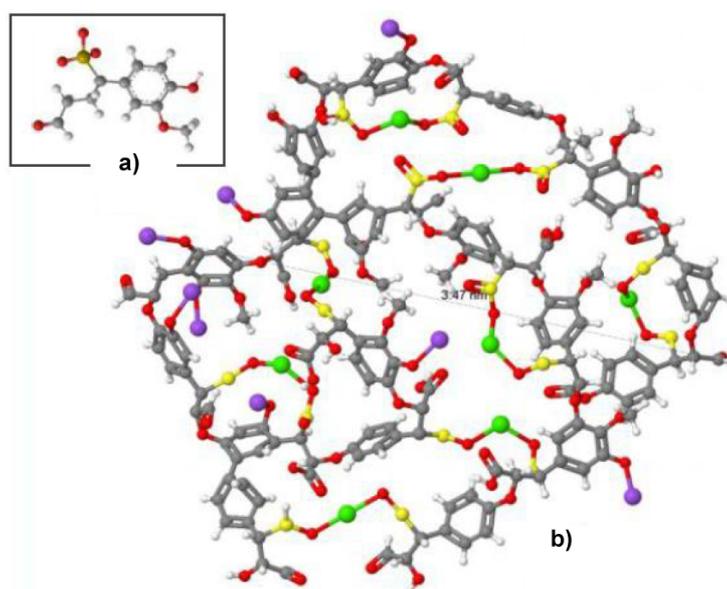


Рис. 1. Первичное (а) и вторичное (б) звенья молекулы лигносульфоната натрия
Fig. 1. Primary (a) and secondary (b) units of the sodium lignosulfonate molecule

группами, карбонильными, карбоксильными и гидроксильными) незаряженный участок (фенильная часть), обуславливает их поверхностную активность. Как пример, ЛСТ с натриевым основанием варочной кислоты более поверхностно активен, чем ЛСТ с кальциевым основанием варочной кислоты [6].

Вторичным звеном в молекуле по утверждению Фрейденберга [7] и Адлера [8] имеет структура с 18 и 16 фенилпропановыми кольцами соответственно (рис. 1b).

Так как молекула лигносульфоната является мицеллой в коллоидном растворе [9, 10], то представленное выше вторичное звено лигносульфоната в формирующейся мицеллярной структуре будет являться ядром мицеллы. В лигносульфонатах натрия потенциалопределяющими ионами (ПОС) являются ионы сульфогрупп, в частности сульфитная группа HSO_3^- , в качестве противоионов (ПИ) служат катионы щелочных или щелочно-земельных металлов, в частности катион натрия Na^+ . Дисперсионный (Д) слой мицеллы состоит из молекул растворителя (H_2O). В общем виде коллоидная частица может выглядеть следующим образом (рис. 2).

Целью работы является исследование, как может изменяться микро- и макроструктура лигносульфонатов от применяемых веществ при различных способах варки. В качестве объектов исследования использовались лигносульфонаты Архангельского, Соликамского и Краснокамского ЦБК (табл. 1).

Связи в мицелле образуются в основном ковалентными, которые являются достаточно

сильными, и структура мицеллы остается стабильной. Впоследствии мицеллы формируют глобулярную структуру, изменяющую свой размер и конфигурацию от многих факторов (температуры, растворения, чистоты системы и др.). Формирование глобулярной системы, третичного звена обусловлено за счет ван-дер-ваальсовых сил, которые слабее, чем ковалентные.

Исследования свойств растворов лигносульфонатов показали, что наибольшее влияние на глобулярную структуру оказывают молекулярно-массовые распределения (ММР), и, как следствие, они проявляются на прочностных свойствах литейных смесей.

Наиболее распространенным и доступным методом определения молекулярной массы полимеров в широкой области изменения значений молекулярной массы является вискозиметрический метод [11].

Для получения ММР лигносульфонатов сначала необходимо определить коэффициенты α и K в уравнении Марка – Куна – Хаувинка (1) [12, 13], где авторы нашли общую формулу, выражающую зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, $\text{см}^3/\text{г}$;

K – постоянная величина для раствора данного полимера в определенном растворителе;

α – величина, характеризующая форму макромолекул в растворе.

Полученные результаты сведены в табл. 2.

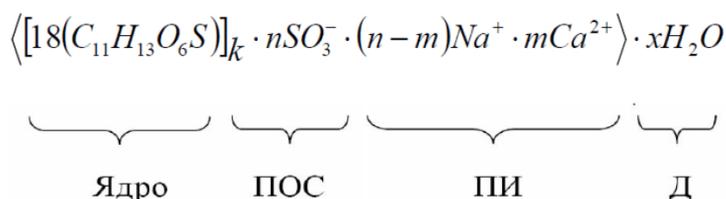


Рис. 2. Структура мицеллы кальций-натриевого лигносульфоната
Fig. 2. Structure of a micelle of calcium-sodium lignosulfonate

Таблица 1
Составы лигносульфонатов с различным основанием варочной кислоты
Table 1
Compositions of lignosulfonates with various cooking acid bases

Лигносульфонат	Основание кислоты, Ca/Na, %
Архангельский ЛСТ	100/0
Соликамский ЛСТ	60/40
Краснокамский ЛСТ	50/50

Таблица 2

Показатели для определения полидисперсности лигносульфонатов по фракции с максимальной массой

Table 2

Indicators for determining the polydispersity of lignosulfonates by the fraction with the maximum mass

Исходные ЛСТ	Характеристическая вязкость $[\eta]$, см ³ /г	Средняя молекулярная масса M_z	Коэффициенты Марка – Куна – Хаувинка	
			α	K
Краснокамский ЛСТ	$1,24 \cdot 10^{-3}$	35 500	0,87	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Соликамский ЛСТ	$1,6 \cdot 10^{-3}$	38 000	0,8	$6,8 \cdot 10^{-6}$
Архангельский ЛСТ	$1,78 \cdot 10^{-3}$	52 000	0,63	$6,85 \cdot 10^{-6}$

В то же время метод вискозиметрии позволяет получать не только молекулярную массу, но и размеры лигносульфонатов [14]. По формуле авторов [15, 16], зная уже вычисленные значения характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярной массы M , соответствующей фракции по формуле Флори – Фокса (2), можно найти размер коллоидной частицы лигносульфоната в определенной фракции. Размеры полимерных образований обычно характеризуют среднеквадратичным расстоянием между концами цепи \bar{h}_Θ^2 , т. е. средним расстоянием от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев (рис. 3). В расчет взяты минимальные и максимальные размеры молекулярной массы.

$$[\eta] = \Phi_\Theta \frac{\alpha^3 (\bar{h}_\Theta^2)^{3/2}}{M}, \quad (2)$$

где Φ_Θ – коэффициент Флори, равный $2,1 \cdot 10^{21}$ [15];

α – коэффициентом набухания макромолекулы, показывающий, во сколько раз изменились размеры макромолекулы при изменении взаимодействия полимер-растворитель, полученный уравнением

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta_\Theta]} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где $[\eta_\Theta]$ – динамическая вязкость дисперсионной среды, для ацетона равна $0,31 \cdot 10^3$ Па·с, при $t = 25$ °С.

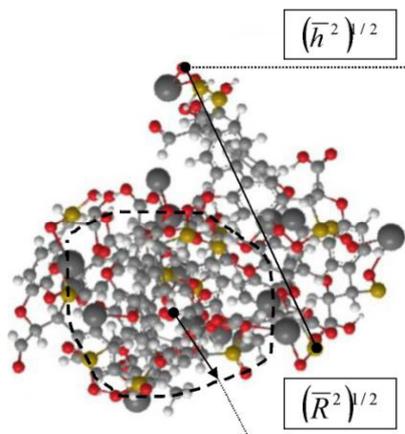


Рис. 3. Параметры, характеризующие размеры полимерных клубков среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и средним расстоянием от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев среднеквадратичным радиусом инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$

Fig. 3. Parameters characterizing the dimensions of polymer coils by the root-mean-square distance between the ends of the chain $(\bar{h}^2)^{1/2}$ and the average distance from the center of mass of the macromolecule to any of its links by the root-mean-square radius of gyration $(\bar{R}^2)^{1/2}$

Таблица 3

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы коллоидных частиц лигносульфонатов

Table 3

Root-mean-square distance between the chain ends of a macromolecule of colloidal particles of lignosulfonates

Исследуемое вещество	Среднемассовая молекулярная масса, у.е., min/max	Среднеквадратичное расстояние коллоидной частицы, нм
Архангельский ЛСТ	11 000/41 600	20/50
Соликамский ЛСТ	7000/35 000	35/70
Краснокамский ЛСТ	2000/33 500	30/80

Полученные расчетные величины сведены в табл. 3.

Исследования свойств растворов лигносульфонатов показали, что они находятся в растворе в виде компактных глобулярных макромолекул. Низкое значение степенного показателя α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка (см. табл. 2) указывает на высокую плотность глобулярных макромолекул лигносульфонатов в растворе. Низкое значение степенного показателя α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка (1), связывающего характеристическую вязкость с молекулярной массой, также указывает на высокую плотность глобулярных макромолекул архангельского лигносульфоната в растворе, а если величина α в уравнении (1) стремится к единице, то форма макромолекул в растворе принимает линейную или разветвленную структуру [11, 16, 17] и молекула краснокамского лигно-

сульфоната будет приобретать линейную структуру коллоидной молекулы (рис. 4). Это связано с тем, что в нейтральных растворах лигносульфонаты ионизированы и на поверхности их макромолекул образуется двойной электрический слой.

Замена, или замещение, связанная с большим радиусом катиона кальция по отношению к радиусу катиона натрия, приводит к уплотнению коллоидных частиц. За счет компактного внутримолекулярного центра вблизи кальция фенолпропановые молекулы будут смещать орбитальную плотность зарядов своей молекулы к этим центрам, и как следствие, на поверхности коллоидной частицы будут преобладать ван-дер-ваальсовы силы, которые, в свою очередь, притягивают близлежащие коллоиды, увеличивая тем самым глобулярную структуру лигносульфоната (табл. 4).

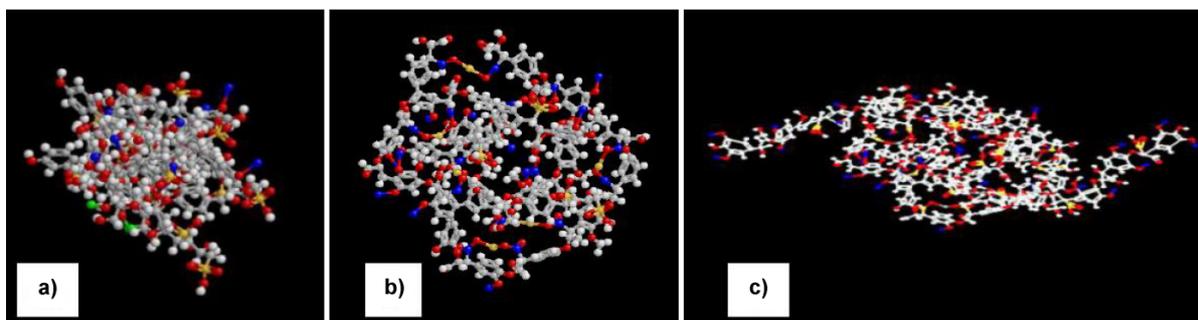


Рис. 4. Глобулярные структуры архангельского ЛСТ (а), соликамского ЛСТ (б), краснокамского ЛСТ (с)
Fig. 4. Globular structures of the Arkhangelsk lignosulfonate (a), Solikamsk lignosulfonate (b), Krasnokamsk lignosulfonate (c)

Расчетные параметры по нахождению структуры ЛСТ

Таблица 4

Calculation parameters for finding the lignosulfonate structure

Table 4

Параметры	Архангельский ЛСТ (Ca – 100 %)	Соликамский ЛСТ (Ca – 60 %, Na – 40 %)	Краснокамский ЛСТ (Ca – 50 %, Na – 50 %)
d_1	3,47	8,5	10,63
V_1	22,3	321,4	628,6
d_2	100–360	145–380	180–500
V_2	523 333–24 416 640	1 595 447–28 716 346	3 052 080–65 416 666
n	17 712–826 316	3673–66 118	3593–77 008
n_1	13 480–629 000	2800–50 322	2735–58 611

Примечания:

d_1 – диаметр частицы, состоящей из 18 фенолпропановых звеньев, нм;

V_1 – объем, занимаемый частицей, состоящей из 18 фенолпропановых звеньев, нм³;

d_2 – диаметр глобулярной структуры, нм;

V_2 – объем, занимаемый глобулярной структурой, нм³;

n – количество частиц, состоящих из 18 фенолпропановых звеньев в глобулярной структуре;

n_1 – количество частиц, состоящих из 18 фенолпропановых звеньев в глобулярной структуре, при плотности 0,761 [18].

Опытные параметры лигносульфонатов с различным основанием
варочной кислоты

Experimental parameters of lignosulfonates with different cooking
acid base

Лигносульфонат	Основание кислоты Ca/Na, %	Предел прочности на растяжение в сухом состоянии σ , МПа
Архангельский ЛСТ	100/0	0,55
Соликамский ЛСТ	60/40	0,6
Краснокамский ЛСТ	50/50	0,62

Формула (4) служит для нахождения количества частиц в глобулярной структуре лигносульфонатов [19]:

$$n = \sqrt{2} \frac{V}{d_1^3}. \quad (4)$$

Таким образом, можно заключить, что конформационные свойства макромолекул лигносульфонатов определяются разветвленностью и присутствием натриевой катионной части. Согласно вышеизложенному, применительно к литейному производству в качестве связующего благоприятнее использование лигносульфоната с кальциево-натриевой

частью молекулы, которые обладают высокой пластичностью и раскрытыми сульфитными группами, являющимися основными группами для связывания сыпучего материала («клеящая способность») [4, 6, 20].

Полученное некоторое снижение прочностных свойств (табл. 5) существенно не повлияет на характеристики формовочных и стержневых свойств [21], так как преимущественно лигносульфонаты применяются с другим связующим, например с УСК (комбинированное связующее). Присутствие второго компонента (УСК) снивелирует пониженную прочность.

Список литературы

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учеб. для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. С. 362.
2. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина: пер. с англ. М.: Лесная промышленность, 1964. 864 с.
3. Engineering plastics from lignin. VI. Structure–property relationships of PEG-containing polyurethane networks / V.P. Saraf, W.G. Glasser, G.L. Wilkes, J. E. McGrath // Journal of Applied Polymer Science. 1985. Vol. 30, iss. 5. P. 2207–2224. DOI: 10.1002/app.1985.070300533
4. Паус К.Ф. Буровые растворы. М.: Недра, 1973. 303 с.
5. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. 711 с.
6. Лигнины: структура, свойства и реакции: пер. с англ. / под ред. К.В. Сарканен, К.Х. Людвиг. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.
7. Freudenberg K. Polysaccharides and lignin // Annual Review of Biochemistry. 1939. Vol. 8. P. 81–112. DOI: 10.1146/annurev.bi.08.070139.000501
8. Adler E. Lignin chemistry – past, present and future // Wood Science and Technology. 1977. Vol. 11, no. 3. P. 169–218. DOI: 10.1007/BF00365615
9. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. М.: Лесная промышленность, 1981. 224 с.
10. Pla F., Yan J.F. Branching and functionality of lignin molecules // Journal of wood chemistry and technology. 1984. Vol. 4, iss. 3. P. 285–299. DOI: 10.1080/02773818408070649
11. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие для ун-тов; 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1971. 520 с.
12. Alfrey T., Bartovics A., Mark H. Comparative Osmotic and Viscosity Measurements with Polystyrene Fractions // J. Am. Chem. Soc. 1943. Vol. 65 (12). P. 2319–2323. DOI: 10.1021/ja01252a020
13. Houwink R. Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren // J. Prakt. Chem. 1940;157:15–18. DOI: 10.1002/prac.19401570102

14. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
15. Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953. 688 p.
16. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров (часть 1) / Е.А. Лысенко, А.А. Ефимова, И.В. Чернов, Е.А. Литманович. М., 2011. 67 с.
17. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров / А.И. Шатенштейн, Ю.П. Выровский, Н.А. Правикова и др. М.; Л.: Химия, 1964. 188 с.
18. Dense packings of congruent circles in a circle / R.L. Graham, B.D. Lubachevsky, K.J. Nurmela, P.R.J. Östergård // Discrete Mathematics. 1998. Vol. 181. P. 139–154.
19. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учеб. М.: Книжный Дом Университет, 2005. 589 с.
20. Lignin: Historical, biological, and material perspectives / eds. by W.G. Glasser, R.A. Northey, T.P. Schultz. Washington, 1999. 576 p.
21. Левин М.М. Смеси для литейных стержней. М.: Машгиз, 1948. 100 с.

References

1. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov: ucheb. dlya vuzov* [Chemistry of wood and synthetic polymers. Textbook for universities]. St. Petersburg: SPbFTA; 1999. P. 362. (In Russ.)
2. Browns F.E., Browns D.A. *Khimiya lignina* [Chemistry of lignin]. Transl. from Engl. Moscow: Lesnaya promyshlennost'; 1964. 864 p. (In Russ.)
3. Saraf V.P., Glasser W.G., Wilkes G.L., McGrath J.E. Engineering plastics from lignin. VI. Structure–property relationships of PEG-containing polyurethane networks. *Journal of Applied Polymer Science*. 1985;30(5):2207–2224. DOI: 10.1002/app.1985.070300533
4. Paus K.F. *Burovye rastvory* [Drilling solutions]. Moscow: Nedra; 1973. 303 p. (In Russ.)
5. Nikitin N.I. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Leningrad: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR; 1962. 711 p. (In Russ.)
6. Sarkanen K.V., Ludwig C.H. (Eds.). Lignins: Occurrence, formation, structure and reaction. Transl. from Engl. Moscow: Lesnaya promyshlennost'; 1975. 632 p. (In Russ.)
7. Freudenberg K. Polysaccharides and lignin. *Annual Review of Biochemistry*. 1939;8:81–112. DOI: 10.1146/annurev.bi.08.070139.000501
8. Adler E. Lignin chemistry – past, present and future. *Wood Science and Technology*. 1977;11(3):169–218. DOI: 10.1007/BF00365615
9. Sapotnitskiy S.A. *Ispol'zovanie sul'fitnykh shchelokov* [The use of sulfite liquors]. Moscow: Lesnaya promyshlennost'; 1981. 224 p. (In Russ.)
10. Pla F., Yan J.F. Branching and functionality of lignin molecules. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 1984;4(3):285–299. DOI: 10.1080/02773818408070649
11. Shur A.M. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya: uchebnoye posobiye dlya universitetov* [Macromolecular Compounds]. 2nd ed. Moscow: Vysshaya shkola; 1971. 520 p. (In Russ.)
12. Alfrey T., Bartovics A., Mark H. Comparative Osmotic and Viscosity Measurements with Polystyrene Fractions. *J. Am. Chem. Soc.* 1943;65(12):2319–2323. DOI: 10.1021/ja01252a020
13. Houwink R. Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren. *J. Prakt. Chem.* 1940;157:15–18. DOI: 10.1002/prac.19401570102
14. Rafikov S.R., Budtov V.P., Monakov Yu.B. *Vvedeniye v fiziko-khimiyu rastvorov polimerov* [Introduction to the physical chemistry of polymer solutions]. Moscow: Nauka; 1978. 328 p. (In Russ.)
15. Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953. 688 p.
16. Lysenko E.A., Efimova A.A., Chernov I.V., Litmanovich E.A. *Metodicheskiye razrabotki k prakticheskim rabotam po rastvoram polimerov (chast' 1)* [Methodological developments for practical work on polymer solutions (part 1)]. Moscow; 2011. 67 p. (In Russ.)
17. Shatenshteyn A.I., Vyrovskiy Yu.P., Pravikova N.A. et al. *Prakticheskoye rukovodstvo po opredeleniyu molekulyarnykh vesov i molekulyarno-vesovogo raspredeleniya polimerov* [A practical guide to determining the molecular weights and molecular weight distribution of polymers]. Moscow, Leningrad: Khimiya; 1964. 188 p. (In Russ.)

18. Graham R.L., Lubachevsky B.D., Nurmela K.J., Östergård P.R.J. Dense packings of congruent circles in a circle. *Discrete Mathematics*. 1998;181:139–154.
19. Egorov-Tismenko Yu.K. *Kristallografiya i kristallokimiya: ucheb.* [Crystallography and crystal chemistry]. Moscow: Knizhnyy Dom Universitet; 2005. 589 p. (In Russ.)
20. Glasser W.G., Northey R.A., Schultz T.P. (Eds.). Lignin: Historical, biological, and material perspectives. Washington; 1999. 576 p.
21. Levin M.M. *Smesi dlya liteynykh sterzhney* [Mixtures for foundry cores]. Moscow: Mashgiz; 1948. 100 p. (In Russ.)

Информация об авторе

Фирстов Александр Петрович, канд. техн. наук, доц. кафедры металлургических технологий, Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета, Нижний Тагил, Россия; first55@mail.ru.

Information about the author

Aleksandr P. Firstov, Cand. Sci. (Eng.), Ass. Prof. of the Department of Metallurgical Technologies, Nizhny Tagil technological Institute (branch) Ural Federal University, Nizhny Tagil, Russia; first55@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 13.12.2022

The article was submitted 13.12.2022