ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1769–1775

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.777:544.015.22

ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В АЗОТНОКИСЛОЙ СРЕДЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

© 2023 г. Т. Н. Луговицкая[a,*], Л. М. Данилин[a], Д. А. Рогожников[a], С. В. Мамяченков[a]

[a]*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

**e-mail: tlugovitskaja@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.
После доработки 17.05.2023 г.
Принята к публикации 05.06.2023 г.

Исследовано поведение поверхностно-активных веществ (ПАВ) на примере лигносульфоната (ЛС) и додецилсульфата натрия (ДСН) в водной и азотнокислой средах как перспективных добавках при азотнокислом выщелачивании упорных рудных концентратов. Установлено влияние концентрации ПАВ ($C_{ПАВ}$ = 0.02–200 г/дм^3), азотной кислоты (C_{HNO_3} = 0.1–10 г/дм^3), температуры (15–70°C), на поверхностное натяжение, критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), удельную электропроводность, pH и оптическую плотность растворов. Определена критическая концентрация ассоциации для лигносульфоната, соответствующая $C_{ЛС}$ ~ 0.13–0.14 моль/дм^3. Отмечен рост поверхностной активности лигносульфоната при повышении температуры и добавлении азотной кислоты в систему ЛС–H_2O. Установленные эффекты (снижение $\sigma_{ж-г}$) объясняются ростом коэффициента диффузии макромолекул ЛС и изменением интенсивности ассоциативно-диссоциативных процессов противоионов и полианиона ЛС. Обнаружено положительное влияние азотной кислоты на поверхностную активность ДСН, проявляющуюся в снижении поверхностного натяжения на границе жидкость–газ и ККМ. Ассоциативные процессы в системах ДСН–HNO_3 подтверждаются и измерением оптической плотности исследуемых систем.

Ключевые слова: лигносульфонат, додецилсульфат натрия, азотная кислота, поверхностное натяжение, полиэлектролит, упорные концентраты

DOI: 10.31857/S004445372312021X, **EDN:** URJRPN

Цветная металлургия остается ведущей отраслью в экономике передовых стран. Около 20% мирового производства меди, 50–80% цинка и никеля, 100% оксидов алюминия и урана, металлических кадмия, кобальта и других металлов базируется на гидрометаллургических технологиях переработки содержащего их сырья. Вместе с тем, в последние десятилетия в металлургическом комплексе все больше обостряются проблемы связанные, в первую очередь, с ухудшением качества сырья [1]. Так, в переработку вынужденно вовлекаются сырьевые ресурсы, состоящие из упорных компонентов, в которых значительное количество цветных, благородных и редких металлов находится в труднодоступном виде – взаимное прорастание минералов цветных металлов, в том числе с пустой породой, тонкие вкрапления металлов в сульфидную матрицу минералов и т.д. [2]. Осложняет процессы переработки и наличие в составе таких руд природных углеродных сорбентов и высокотоксичных соединений [3].

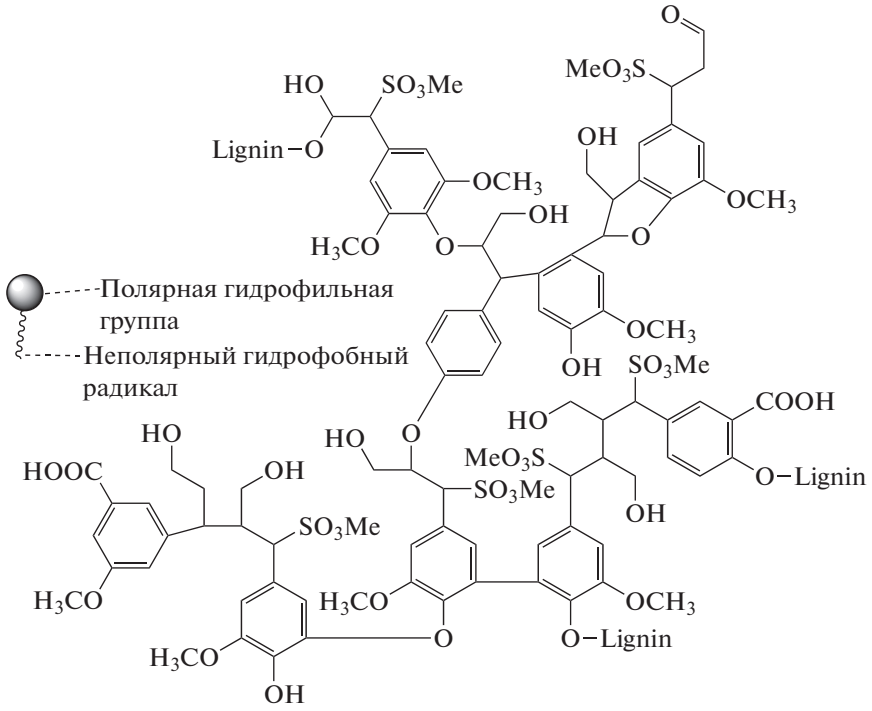
В этой связи приобретает особую научную значимость поиск способов извлечения металлов из подобных упорных материалов с целью сокращения их потерь на различных стадиях технологического процесса. На наш взгляд, одним из перспективных направлений в этой области может являться использование при выщелачивании азотной кислоты HNO_3 и поверхностно-активных веществ (ПАВ) или их смесей в одной или нескольких стадиях технологического процесса переработки. Теоретически правильно подобранные ПАВ в сочетании с сильным окислителем (HNO_3) способны изменить течение объемных и поверхностных процессов и в ряде случаев повысить степень извлечения ценных компонентов.

По предварительным оценкам мировое производство ПАВ составляет 10 млн тонн в год [4]. Однако использование классических ПАВ в гидрометаллургической практике осложняется высокой окислительной способностью среды (H_2SO_4, HNO_3), многоионностью пульпы (Fe^{2+}/Fe^{3+}, Cu^{1+}/Cu^{2+}), экзотермичностью реакций и гетеро-

генностью процессов. Кроме этого поведение ПАВ в столь жестких условиях практически не освещено в научной литературе. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование поведения ПАВ (на примере лигносульфоната и додецилсульфата натрия) в водной и азотнокислой средах, т.е. в условиях, по некоторым параметрам (кислотность, температура), моделирующих технологические [5], для их дальнейшего использования в гидрометаллургии.

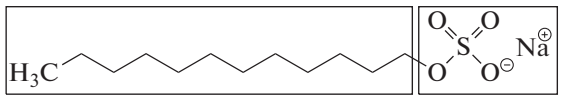
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПАВ – лигносульфонат технический Соликамского ЦБК (ЛС), додецилсульфат натрия (ДСН) и азотную кислоту (HNO_3) квалификации “х.ч.”. ЛС – анионактивное полимерное ПАВ с элементным составом, %: C 38.82, H 4.36, O 42.35, S 5.50, Na 6.6. и следующей структурной формулой [6]:



Среднемассовая молекулярная масса используемого ЛС 9250 [7].

ДСН – анионактивное поверхностно-активное вещество с молекулярной формулой $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ и молекулярной массой образца 288



Растворы готовили на бидистиллированной воде с удельной электропроводностью 2×10^{-5} См/м при 25°C. Значения поверхностного натяжения растворителей составляло для воды 72.8×10^{-3}, для растворов азотной кислоты в диапазоне концентраций C_{HNO_3} от 0.1 до 10 г/дм^3 – от 72.8×10^{-3} до 77.1×10^{-3} кДж/м^2.

Водные растворы готовили растворением навески ПАВ ($C_{ПАВ}$ = 0.20–1.28 г/дм^3) в расчетном объеме воды при перемешивании на магнитной мешалке с частотой оборотов 300 об./мин в течение 15 мин. В ряде опытов исследовали влияние азотной кислоты на поведение ПАВ. Концентрацию C_{HNO_3} в растворах ПАВ задавали на уровне 0.1–10 г/дм^3.

Готовые растворы обеспыливали на фильтре Millipore с диаметром пор ≤0.45 мкм и анализировали с использованием классических методов физико-химического анализа. Водородный показатель (pH) измеряли на pH-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 pH-meter (MTD, Сингапур). Оптическую плотность (A) растворов фиксировали на спектрофотометре Analytik Jena в диапазоне длин волн 315–400 нм. Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ ($\sigma_{ж-г}$, Дж/м^2) определяли методом Ребиндера (методом максимального давления в пузырьке). Электропроводность (æ, См/м) растворов ЛС устанавливали из-

мерением сопротивления на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 с точностью ±0.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время ПАВ широко используются лишь в автоклавной гидрометаллургии свинца и цинка [8]. В этих процессах нашли применение ароматические аминопроизводные, высокомолекулярные тиоэфиры (сульфаны), ряд промежуточных продуктов переработки нефти и природного газа (низкотемпературные фракции ректификации, газовые конденсаты, циатим, экстракт селективной очистки масляных фракций) и технические лигносульфонаты [9, 10]. Однако наибольшим поверхностно-активным эффектом характеризовались лигносульфонаты. Учитывая природное происхождение, устойчивость к окислению, относительную дешевизну ЛС далее исследовали его поведение в азотнокислых средах. Кроме ЛС использовали анионактивный ПАВ–ДСН. Выбор этого ПАВ обусловлен прежде всего визуальной устойчивостью (без фазового разделения) его водного раствора в концентрированной азотной кислоте, а также высокой моющей способностью и совместимостью со всеми видами ПАВ.

Лигносульфонат. ЛС – крупнотоннажный побочный продукт, полученный в результате сульфитной делигнификации древесины. С химической точки зрения ЛС – это разветвленный ароматический биополимер, характеризующийся широким молекулярно-массовым распределением (M_w = 5000–80000 Да), полифункциональностью (гидроксильные, метоксильные, карбоксильные, карбонильные, сульфоновые группы) и полидисперсностью (индекс полидисперсности PDI варьируется от 3 до 83) [11, 12]. Поверхностная активность ЛС обусловлена дифильным строением макромолекул, которые наряду с ионогенными функциональными группами содержат поперечно-сшитые алифатические и ароматические углеродные цепи.

Поскольку литературные данные о критической концентрации ассоциации (ККА) этого ПАВ весьма противоречивы [13–15] на первом этапе исследовали поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ раствора ЛС в широком диапазоне концентраций ($C_{ЛС}$ = 0.02–200 г/дм^3). Как видно из представленной изотермы (рис. 1) с увеличением $C_{ЛС}$ в растворе $\sigma_{ж-г}$ снижается и с некоторой концентрации выходит на плато. ККА соответствует $C_{ЛС}$ ~ ~ 28–30 г/дм^3 и согласуется с данными, представленными в [14].

Так как содержание органических ПАВ влияет на все стадии переработки рудных концентратов и готовый товарный продукт, $C_{ПАВ}$ в технологических приложениях должна быть минимальной.

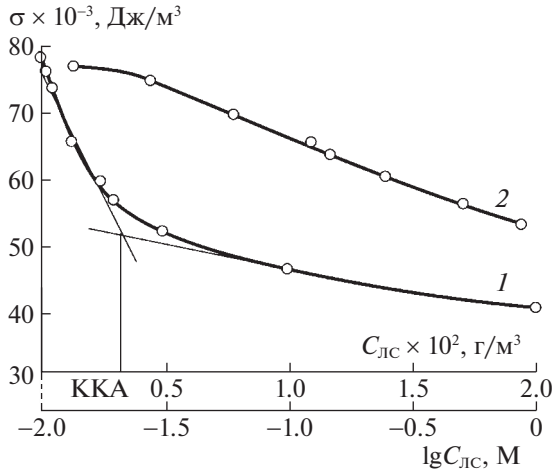


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения раствора ЛС в обычном (*1*) и логарифмическом (*2*) масштабах.

Поэтому далее исследовали растворы ЛС в домицеллярной концентрации (до 1.28 г/дм^3).

Учитывая повышенные температуры процессов выщелачивания руд и многоионность пульпы, далее исследовали влияние температуры и концентрации азотной кислоты на изменение поверхностного натяжения раствора ЛС.

С ростом температуры (рис. 2 а) от 20 до 70°С поверхностное натяжение водных растворов ЛС снижается в среднем на ~1.5–2 × 10^{-3} Дж/м^2. Такое изменение $\sigma_{ж-г} = f(t)$ обусловлено несколькими конкурирующими процессами, одновременно влияющими на адсорбцию макромолекул ЛС. Во-первых, с ростом температуры изменяется коэффициент диффузии макромолекул ЛС, а во-вторых, – интенсивность присущих для ЛС, как поверхностно-активного полиэлектролита, ассоциативно-диссоциативных процессов. Согласно работе A.–K. Kontturi [16] с повышением температуры от 10 до 53°С макромолекулы ЛС ведут себя как компактные сферы, коэффициенты диффузии D_i которых увеличиваются. Для близкого по молекулярно-массовому составу ЛС (M_w = 10000) D_i в указанном диапазоне температур имеет значения 0.83–2.64 × 10^{-6} см/с. Согласно исследованиям электропроводности растворов ЛС и других полиэлектролитов (полистиролсульфонат) [17–19], с увеличением температуры во всей области концентраций полиэлектролита обнаруживается уменьшение доли свободных противоионов. Повышение температуры вызывает постепенную дегидратацию противоионов, а также диссоциированных участков полиионной цепи, что приводит к большей конденсации противоионов на полиионе вследствие увеличения электростатического притяжения между обезвоженными ионными частицами с более высокой

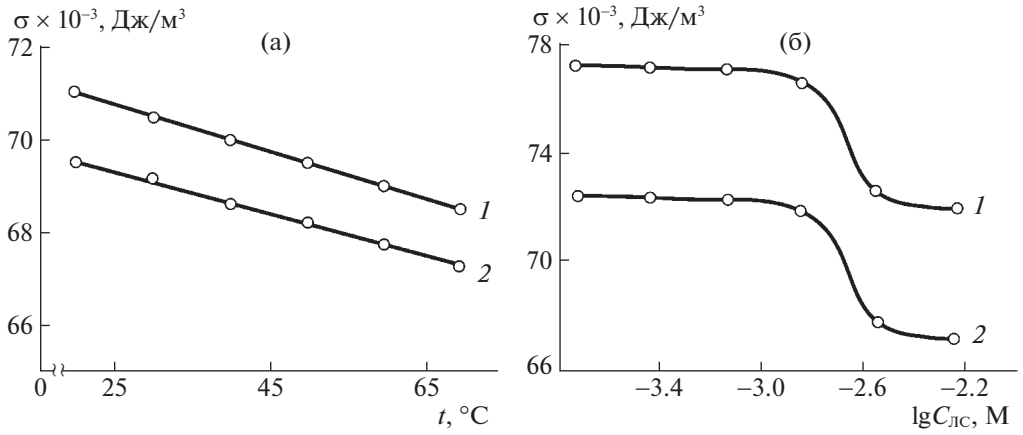


Рис. 2. Влияние температуры (а) и азотной кислоты (б) на поверхностное натяжение растворов ЛС: $C_{ЛС}$ = 0.08 (*1*), 0.64 (*2*) г/дм^3 (а); C_{HNO_3} = 0.6 (*1*), 5.0 (*2*) г/дм^3 (б); 22°С.

плотностью поверхностного заряда. Описанные процессы в целом способствуют компактизации макромолекулы ЛС, повышению гидрофобности и их быстрому перемещению в поверхностный слой.

Введение в водный раствор ЛС азотной кислоты также приводит к снижению $\sigma_{ж-г}$, причем это снижение тем интенсивнее, чем выше концентрация ЛС и добавленного электролита. Так, максимальное снижение $\sigma_{ж-г}$ до 67–66 × 10^{-3} Дж/м^2 наблюдается при $C_{ЛС}$ = 0.60–0.64 и C_{HNO_3} = 5.0 г/дм^3 (рис. 2). Более высокая адсорбционная способность макромолекулы ЛС в присутствии низкомолекулярного электролита обусловлена, как и при повышении температуры, изменением электростатических взаимодействий полианиона с противоионами вследствие возрастания ионной силы системы. По мере увеличения C_{HNO_3} гидрофобное ядро молекулы ЛС становится компактным вследствие электростатического экранирования (полной конденсации противоионов на полианионе). Компактные частицы более гидрофобны и способны образовывать более плотный адсорбционный слой на границе ж–г [20, 21].

Далее рассмотрим изменение других физико-химических свойств ЛС в водной и азотнокислой средах. Так, в водном растворе с увеличением $C_{ЛС}$ в диапазоне 0.20–1.28 г/дм^3 возрастают удельная электропроводность и оптическая плотность (табл. 1). Согласно [22] pK сульфонатной, карбоксильной и фенольной гидроксильной групп в ЛС составляют 1.5, 5.1 и 10.5, следовательно, в бинарной системе ЛС–H_2O в большей степени ионизируются сульфонатные группы. Константа диссоциации K_∂ исследуемого образца, рассчитанная по данным электропроводности, равна 4.66 × 10^{-6}.

Влияние $C_{ЛС}$ на изменение pH раствора не столь однозначно. В растворе ЛС выявлена концентрационная область $C_{ЛС}$ = 0.15–0.017 г/дм^3, при которой наблюдается максимум в изменении

Таблица 1. Физико-химические свойства ЛС в водной и азотнокислой среде

$C_{ЛС}$, г/дм^3	pH			$æ_{уд} \times 10^{-5}$, См/м		D		
	I	II	III	I	II	I	II	III
0.02	5.13	2.08	1.24	0.78	260.8	–	–	–
0.04	5.46	2.08	1.20	1.57	277.2	0.29	0.35	0.78
0.08	5.71	2.08	1.18	3.01	278.2	0.45	0.49	0.86
0.16	6.05	2.09	1.17	5.36	282.9	0.71	0.73	0.95
0.32	5.80	2.10	1.18	10.46	283.9	0.99	–	0.99
0.64	5.34	2.15	1.17	18.17	286.5	1.09	1.06	1.00
1.28	5.52	2.08	1.24	33.86	288.8	1.10	1.09	0.99

Обозначения: I – C_{HNO_3} = 0; II – C_{HNO_3} = 0.6 г/дм^3; III – C_{HNO_3} = 5.0 г/дм^3.

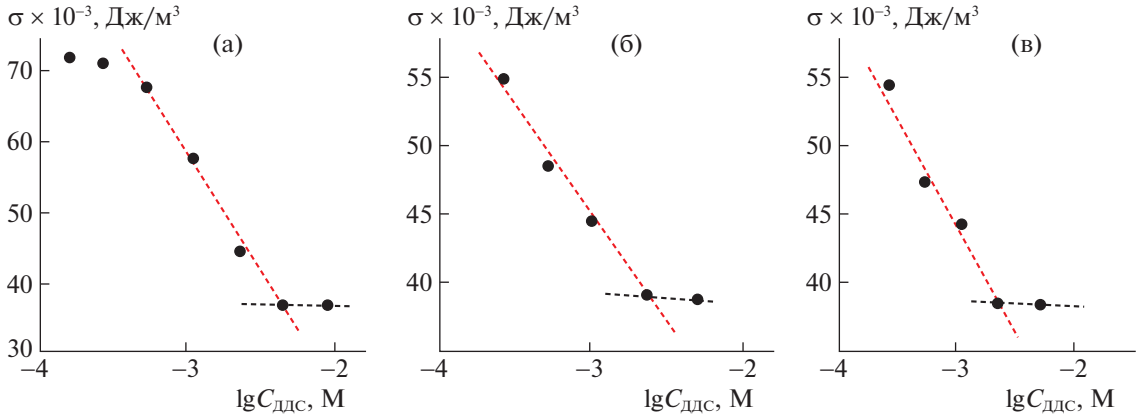


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов ДСН в нейтральной (а) и азотнокислой средах (б, в) C_{HNO_3} 0.6 (б) и 5 г/дм^3(в); 22°C.

показателя pH, достигающий численного значения 6.0–6.1. С дальнейшим ростом $C_{ЛС} > 0.16$ г/дм^3 водородный показатель раствора снижается. Такой характер изменения pH = $f(C_{ЛС})$ возможно связан с сопутствующим процессом гидролиза, который характерен для низкомолекулярных образцов ЛС [23].

Введение азотной кислоты в раствор ЛС вызывает закономерный резкий рост удельной электропроводности и соответствующее снижение pH, причем указанные изменения тем интенсивнее, чем выше концентрация обоих компонентов системы. Компактизация макромолекул ЛС в присутствие низкомолекулярного электролита отражается и на изменение D растворов. Так, с увеличением C_{HNO_3} и $C_{ЛС}$ в растворе оптическая плотность возрастает и при $C_{ЛС}$ = 0.64 г/дм^3 стабилизируется на значении 1.00–0.99.

В целом, используемый образец ЛС снижает поверхностное натяжение на границе ж–г тем интенсивнее, чем выше концентрация ЛС в растворе. Повышение температуры, введение в водный раствор ЛС HNO_3 вследствие конформационных перестроек макромолекул, вызванных ассоциативными процессами, способствуют возрастанию поверхностной активности ЛС. ЛС может быть рекомендован в качестве ПАВ для использования при азотнокислом выщелачивании полиметаллического сульфидного сырья цветных металлов.

Додецилсульфат натрия. ДСН представляет собой анионогенное поверхностно-активное вещество, поверхностные свойства которого хорошо известны. Рядом авторов получены весьма воспроизводимые коллоидно-химические характеристики водных растворов ДСН [24–26]. Однако сведения о поведении ДСН в присутствии низкомолекулярных электролитов, в частности HNO_3 весьма ограничены.

На рис. 3 приведены равновесные изотермы поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$, полученные для ДСН в водной (а) и азотнокислых (б, в) средах.

Как видно из представленных зависимостей $\sigma_{ж-г} = f\lg(C_{ДСН})$, ДСН снижает поверхностное натяжение раствора на ~35 ± 2 × 10^{-3} Дж/м^2. Значение ККМ ДСН в водной среде составляет 6.7 ммоль/дм^3. Авторами работы [27] по данным измерений проводимости в идентичных условиях была установлена ККМ ДСН, равная 9.54 ммоль/дм^3. Zhang et al. определяли ККМ ДСН методом анизотропии флуоресценции [28]. Ими получено значение ККМ 8 ммоль/дм^3. Поскольку значения ККМ ДСН несколько разнятся уместно остановиться на работе Fuguet et al. [29], в которой авторы представили анализ пригодности различных методов для определения ККМ некоторых ПАВ, включая ДСН. Они показали, что значения ККМ ДСН зависят от условий и применяемых методов и находятся в пределах: от 8.08 ммоль/дм^3 до 1.99 ммоль/дм^3 (кондуктометрический метод анализа, фосфатный буфер (50 мМ), pH 7.0, 25°C); с 7.9 до 7.52 ммоль/дм^3 (спектрофотометрический метод анализа, водная среда, 25°C); с 3.76 до 3.01 ммоль/дм^3 (спектрофотометрический метод анализа, фосфатный буфер (20 мМ), pH 7.0, 25°C). Таким образом, принимая во внимание упомянутые выше значения ККМ и сравнивая с нашими результатами, можно утверждать, что на значения ККМ ДСН влияют методы определения и условия эксперимента.

Введение азотной кислоты в системы ДСН–вода не значительно понижает (~3–2 × 10^{-3} Дж/м^2) поверхностное натяжения растворов и приводит к снижению значений ККМ ДСН. Более того, эти значения уменьшаются с увеличением C_{HNO_3}. Так,

Таблица 2. Физико-химические свойства ДСН в водной и азотнокислой среде

$C_{ДСН}$, г/дм^3	pH			$æ_{уд} \times 10^{-5}$, См/м		D		
	I	II	III	I	II	I	II	III
0.04	5.90	2.00	1.21	0.32	215.11	0.107	–	0.711
0.08	6.10	2.01	1.23	0.74	217.18	0.108	0.207	0.720
0.16	6.17	2.03	1.21	1.43	218.20	0.131	0.201	0.729
0.32	6.17	2.05	1.21	3.09	218.86	0.122	0.224	0.717
0.64	6.66	2.05	1.19	4.80	219.31	0.125	0.209	0.720
1.28	7.02	2.06	1.19	9.23	221.03	0.272	0.199	0.740

Обозначения: I – $C_{HNO_3} = 0$; II – $C_{HNO_3} = 0.6$ г/дм^3; III – $C_{HNO_3} = 5.0$ г/дм^3.

при C_{HNO_3} на уровне 0.58–0.60 г/дм^3 ККМ составляет 4.1, а при C_{HNO_3} 4.8–5.0 г/дм^3 – 2.2 ммоль/дм^3. Установленное снижение значений ККМ в системах ДСН–HNO_3 связано с целым рядом электростатических взаимодействий. HNO_3, как сильный электролит в водном растворе ионизирована. H^+ взаимодействует как с гидрофильными мономерами ДСН, находящимися в равновесии с мицеллами, так и с молекулами воды из водной псевдофазы. Энергетически выгодными являются и взаимодействия ионов H^+ с отрицательно заряженной функциональной группой мицелл ДСН, приводящие к уменьшению электростатического отталкивания, тем самым повышая стабильность мицелл и, следовательно, снижая ККМ. С увеличением C_{HNO_3} увеличивается концентрация ионов H^+ в растворе. Замещение Na^+ ионами H^+ в мицеллярной фазе свидетельствует о возможном протонировании анионных головных групп ДСН в присутствии HNO_3. Таким образом, в этом случае в мицеллярном растворе ДСН содержатся противоионы Na^+ и H^+, имеющие тенденцию связываться с ионной мицеллой [30]. Таким образом, в системе ДСН–HNO_3 устанавливается равновесие между связанными и свободными ионами Na^+ и H^+ [31]. Следует отметить, что согласно предположению, сделанному в указанной работе, присутствие азотной кислоты в растворе ДСН вызывает, помимо электростатических, химические взаимодействия, в частности гидролиз ДСН по реакции:

$$CH_3–(CH_2)_{11}–OSO_3Na + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3–(CH_2)_{11}–OH + HSO_4^- + Na^+.$$

Такая реакция и, как следствие, образование новых продуктов (додеканола) также может изменить поведение молекул в системе и концентрацию, необходимую для мицеллообразования. В цитируемой статье значения ККМ ДСН изменялись от 8.20 до 1.78 ммоль/дм^3 для водного раствора, содержащего 0 и 50 ммоль/дм^3 HNO_3 соответственно.

Описанные ассоциативно-диссоциативные процессы ДСН в водной и азотнокислой средах подтверждаются и другими физико-химическими характеристиками (табл. 2).

С увеличением $C_{ДСН}$ с 0.04 до 1.28 г/дм^3 возрастают удельная электропроводность, pH и оптическая плотность раствора. Введение HNO_3 приводит к существенному снижению pH. При этом оптическая плотность возрастает с ростом C_{HNO_3} и нелинейно изменяется с увеличением $C_{ДСН}$. $C_{ДСН}$ в точках перегиба близки к значениям ККМ, определенным по поверхностному натяжению систем ДСН–HNO_3.

Таким образом, в настоящее время актуальной становится проблема необходимости вовлечения в переработку упорного рудного сырья цветных металлов вследствие истощения запасов качественных природных ресурсов, поэтому все большее внимание уделяется разработке новых гидрометаллургических методов извлечения ценных компонентов из подобных материалов. Одним из таких направлений является использование на ряду с сильными окислителями, такими как азотная кислота, поверхностно-активных веществ. Однако не все ПАВ устойчивы в подобных агрессивных кислых средах и в присутствии многовалентных ионов металлов. В настоящей работе предпринята попытка подбора ПАВ, которые были бы эффективны в гидрометаллургической практике. Предложены и исследованы в качестве поверхностно-активных веществ лигносульфонат и додецилсульфат натрия. Эти анионактивные ПАВ демонстрируют увеличение поверхностной активности в азотнокислой среде. Последнее позволяет считать их весьма перспективными для использования в реальных технологических процессах переработки руд и концентратов. Исследование процессов выщелачивания упорных руд в присутствии предлагаемых ПАВ в лабораторном и полупромышленном

масштабах явится предметом дальнейших сообщений.

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 22-79-10290. Аналитические исследования выполнены при финансовой поддержке государственного задания Российской Федерации по гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогожников Д.А., Дизер О.А., Каримов К.А. и др.* Азотнокислотная переработка полиметаллического сульфидного сырья цветных металлов. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2020. 245 с.
2. *Adams M.D.* Advances in gold ore processing, 1st ed. ed, Developments in mineral processing. Amsterdam: Elsevier, 2005. 994 p.
3. *Medina D., Anderson C.G.* // Metals. 2020. V. 10. № 7. P. 897.
4. *Michael A., Irene A.* Handbook of Industrial Surfactants: An International Guide to More Than 16000 Products by Tradename, Application, Composition and Manufacturer. New York.: Routledge, 2019. 924 p.
5. *Рогожников Д.А.* // Цветные металлы. 2020. № 8. С. 11. Rogozhnikov D.A. // Non-ferrous metals. 2020. № 8. P. 11.
6. *Луговицкая Т.Н., Улитко М.В., Козлова Н.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 3. С. 447. *Lugovitskaya T.N., Ulitko M.V., Kozlova N.S.* et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 3. P. 534.
7. *Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B.* // Biomacromolecules. 2021. V. 22. № 8. P. 3323.
8. *Lugovitskaya T., Rogozhnikov D.* // Langmuir. 2023. V. 39. № 16. P. 5738.
9. *Jankola W.A.* // Hydrometallurgy. 1995. № 39. P. 63.
10. *Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E.* // Hydrometallurgy. 1995. № 38. P. 315.
11. *Gonçalves S., Ferra J., Paiva N. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. № 23. P. 4196.
12. *Subramanian S., Øye G.* // Colloid. Polym. Sci. 2021. V. 299. № 7. P. 1223.
13. *Qiu X., Kong Q, Zhou M., Yang D.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 48. P. 15857.
14. *Ge Y., Li D., Li Z.* // BioRes. 2014. V. 9. № 4. P. 7119.
15. *Li B., Ouyang X.P.* // Adv. Mat. Res. 2012. V. 554. P. 2024.
16. *Kontturi A.-K.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1988. V. 84. № 11. P. 4043.
17. *Lugovitskaya T.N., Naboychenko S.S.* // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2020. V. 602. P. 125127.
18. *De R., Ray D., Das B.* // RSC Advances. 2015. V. 5. № 68. P. 54890.
19. *Mafé S., Manzanares J., Kontturi A.K., Kontturi K.* // Bioelectrochem. Bioenerg. 1995. V. 38 № 2. P. 367.
20. *Ouyang X., Deng Y., Qian Y. et al.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 9. P. 3313.
21. *Yang D., Qiu X., Pang Y., Zhou M.* // J. Dispers. Sci. Technol. 2008. V. 29. № 9. P. 1296.
22. *Tang Q., Zhou M., Yang D., Qiu X.* // J. Polym. Res. 2015. V. 22. № 4. P. 1.
23. *Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М.* Методы определения функциональных групп лигнина. Рига: Зинатне, 1975. 217 с.
24. *Chernysheva M.G., Ivanov R.A., Soboleva O.A., Badun G.A.* // Colloids Surf. A. 2013. V. 436. P. 1121.
25. *Khan H., Seddon J.M., Law R.V. et al.* J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 538. P. 75.
26. *Paul B.C., Islam S.S., Ismail K.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 7807.
27. *Shah S.S., Khan A.M.* // J. Chem. Society of Pakistan. 2011. V. 30. № 6. P. 186.
28. *Zhang X., Jackson J.K., Burt H.M.* // J. Biochem. Biophys. Methods. 1996. V. 31. № 3–4. P. 145.
29. *Fuguet E., Ràfols C., Rosés M., Bosch E.* // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 548. № 1–2. P. 95.
30. *Wołowicz A., Staszak K.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 299. P. 112170.
31. *Dey J., Ismail K.J.* Colloid Interface Sci. 2012. V. 378. № 1. P. 144.