

На правах рукописи

СЕЛЯНИНА СВЕТЛАНА БОРИСОВНА

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ЭКСТРАКТИВНЫХ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ
СУЛЬФАТНОГО ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА**

Специальность: 05.21.03 - Технология и оборудование химической
переработки древесины; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Архангельск
1998

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте химии и химической технологии древесины при Архангельском государственном техническом университете, г.Архангельск.

- | | | |
|-----------------------|---|--|
| Научные руководители: | - | доктор технических наук,
профессор Богомолов Б.Д. |
| | - | доктор химических наук,
Афанасьев Н.И. |
| Официальные оппоненты | - | доктор химических наук,
профессор Дейнеко И.П. |
| | | кандидат технических наук,
Личутина Т.Ф. |
| Ведущая организация | - | АО «Архангельский ЦБК» |

Защита диссертации состоится "___" _____ 1998г. в "___" часов на заседании диссертационного совета К 064.60.01 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163007, Архангельск, наб.Северной Двины, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АГТУ.

Автореферат разослан "___" _____ 1998г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Т.Э. Скребец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из основных преимуществ сульфатного способа производства целлюлозы является отлаженная схема регенерации варочных реагентов, включающая в себя технологическую стадию выделения сульфатного мыла с последующим получением на его основе талловых продуктов.

В настоящее время талловое масло, талловые жирные кислоты, талловая канифоль, легкое талловое масло находят широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Наряду с традиционной продукцией лесохимических производств, сульфатное мыло может служить источником целого ряда других ценных, в том числе биологически активных, соединений. Однако, существующие способы переработки сульфатного мыла не совершенны, поскольку в производстве теряется до 50% смолистой части.

С экологической точки зрения смоляные кислоты - один из основных компонентов сульфатного мыла - внесены в список приоритетных показателей для контроля сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий в связи с высокой токсичностью и, соответственно, негативным влиянием на окружающую среду.

Таким образом, необходимость совершенствования технологии переработки сульфатного мыла тесно связана с решением проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды.

Решение поставленной задачи затрудняется, кроме прочего, и из-за недостаточной полной проработки вопросов коллоидно-химического поведения систем талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин и сульфатное мыло - водный раствор электролита. Несмотря на успехи, достигнутые рядом российских и зарубежных исследователей по изучению данных систем, отсутствует единое мнение о структуре и свойствах лигно-талловой эмульсии и особенностях адсорбционных процессов, протекающих на стадиях промывки и разложения сульфатного мыла.

В связи с этим, комплексное изучение межфазовых взаимодействий в системах талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин и сульфатное мыло - водный раствор электролита является актуальным исследованием, позволяющим разработать научные основы для совершенствования технологии переработки экстрактивных смолистых веществ черных щелоков от сульфатной варки целлюлозы.

Работа выполнена по ГНТП «Экологически безопасные процессы химии и химической технологии» (проект «Изучение экстрактивных веществ черного щелока от варки целлюлозы сульфатным способом с целью рационального использования компонентов древесины»).

Цель и задачи исследования. Целью настоящего исследования является разработка теоретических основ совершенствования технологии утилизации экстрактивных смолистых веществ черных щелоков от сульфатной варки целлюлозы путем развития представлений о структуре лигно-талловой эмульсии и

механизмах адсорбционных процессов в системах талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин и сульфатное мыло - водный раствор электролита.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

-исследовать коллоидно-химические свойства лигно-талловой эмульсии;
-изучить влияние лигнина на кинетику процесса разложения сульфатного мыла и выход целевых продуктов;

-оценить возможность повышения эффективности процесса получения таллового масла путем ультразвуковой обработки системы талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин;

-подобрать условия и основные технологические параметры процессов промывки и разложения сульфатного мыла в присутствии поверхностно-активных добавок на основе лигносульфонатов;

-разработать усовершенствованную технологическую схему переработки сульфатного мыла, позволяющую интенсифицировать процесс и улучшить технико-экономические показатели производства.

Научная новизна работы. Разработаны теоретические основы для совершенствования процессов промывки и разложения сульфатного мыла.

Установлено влияние лигнина на промывку и разложение сульфатного мыла.

Предложена и экспериментально обоснована модель строения лигно-талловой эмульсии.

Установлены основные закономерности действия лигносульфонатов в гетерогенных системах талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин и сульфатное мыло - водный раствор электролита.

Показана возможность интенсифицирования процесса разложения сульфатного мыла за счет ультразвуковой обработки системы талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин.

Практическая значимость работы. На базе разработанных теоретических представлений, предложена принципиальная технологическая схема промывки и разложения сульфатного мыла с применением поверхностно-активных добавок на основе лигносульфонатов.

Показана принципиальная возможность применения ультразвуковой обработки при получении таллового масла для увеличения скорости процесса и повышения выхода целевого продукта.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно-практических конференциях АГТУ (Архангельск, 1993-1995гг.), на 1-м и 2-м Всероссийских совещаниях "Лесохимия и органический синтез" (Сыктывкар, 1994 и 1996гг.), на III Международной конференции "Поморье в Баренц-регионе" (Архангельск, 1997).

Публикации. По материалам диссертации имеется 9 публикаций.

Автор выносит на защиту:

-оценку влияния лигнина на стабильность и расслаивание лигно-талловой эмульсии;

- модель структуры лигно-талловой эмульсии;
- механизм действия лигносульфонатов в системах талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин и сульфатное мыло - водный раствор электролита;
- оценку влияния ультразвуковой обработки на процесс разделения лигно-талловой эмульсии;
- усовершенствованную технологию промывки и разложения сульфатного мыла в присутствии высокомолекулярных лигносульфонатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, содержащей 6 разделов, описания предлагаемой технологической схемы, технико-экономического обоснования, общих выводов, перечня литературы, содержащего 152 источника. Работа изложена на 144 странице машинописного текста, содержит 42 рисунка и 22 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы рассмотрены: воздействие сульфатно-целлюлозного производства на окружающую среду; основные сырьевые и технологические факторы, определяющие выход и состав сульфатного мыла и таллового масла; технология получения и области применения талловых продуктов; влияние лигнина на процесс получения и потребительские свойства талловых продуктов; существующие методы промывки сульфатного мыла; межфазные процессы, протекающие в растворах сульфатного мыла. На основании анализа литературных данных сделаны выводы и определены цель, задачи и методы исследования.

Экспериментальная часть состоит из 6 глав.

1. Влияние сульфатного лигнина на процесс разложения сульфатного мыла

Поскольку получение таллового масла является на сегодняшний день доминирующим направлением при переработке сульфатного мыла, на первом этапе проведенных работ была предпринята попытка максимально полно оценить воздействие лигнина на процесс разложения мыла серной кислотой и его роль во взаимодействии между талловым маслом и кислой водой.

Для исследований использовались модельные смеси, приготовленные на основе технических образцов сульфатного мыла Соломбальского и Архангельского ЦБК и его групповых компонентов. Групповой состав суммы смоляных и жирных кислот и неомыляемых веществ (суммы СЖН) изученных образцов был идентичен - для листовного мыла (доля хвойных пород ~5%): нейтральных веществ - 22,0-24,6%, окисленных - 4,2-4,5%, жирных кислот - 44,8-46,2%, смоляных кислот - 18,2- 19,7%; для хвойного (доля листовных пород ~5%): нейтральных веществ - 17,6-18,3%, окисленных - 5,2-7,0%, жирных кислот - 41,4-42,0%, смоляных кислот - 33,1-34,6%.

Сопоставление характеристик образующихся при разложении сред с составом исходного мыла (табл.1) демонстрирует, что увеличение массовой доли

лигнина в талловом масле прямо пропорционально содержанию его в сульфатном мыле. Кроме того, с ростом содержания лигнина в сульфатном мыле ухудшаются все основные характеристики качества таллового масла, в частности, сумма СЖН и кислотное число (КЧ).

Таблица 1.

Характеристика сульфатного мыла, полученного из него таллового масла и сульфатного лигнина

Показатель	Лиственное мыло					Хвойное мыло			
<u>Сульфатное мыло</u>									
плотность, кг/м ³	918	905	945	913	987	905	939	923	973
содержание, %:									
-воды	32,5	30,2	42,4	32,6	55,0	34,5	32,9	33,2	35,9
-общей щелочи	7,9	7,6	7,7	8,6	4,3	7,1	7,0	8,0	8,7
-суммы СЖН	53,6	54,5	43,1	52,8	31,3	55,2	56,9	54,3	46,4
-лигнина*	0,86	1,12	3,37	5,36	8,08	1,97	3,62	4,64	6,40
<u>Талловое масло</u>									
содержание, %:									
-воды	0,51	0,53	1,05	2,15	1,20	1,0	2,3	1,9	3,4
-суммы СЖН	98,8	98,2	96,4	88,2	71,3	96,3	95,1	93,3	81,5
-лигнина*	0,17	0,20	0,29	1,18	2,51	0,52	0,90	1,38	1,60
кислотное число, мгКОН/г	142	140	132	115	113	142	135	130	119
<u>Лигниновая фаза</u>									
выход, %	10,8	19,7	33,9	64,8	40,2	5,4	11,4	14,2	18,9
содержание, %:									
-воды	46,5	32,3	48,9	27,0	31,0	51,8	39,8	48,9	38,8
-суммы СЖН	31,8	37,3	32,1	54,1	45,0	21,8	39,8	32,1	37,1
-лигнина	7,2	6,7	7,9	8,2	20,7	20,6	17,4	17,1	

*- величина дана в пересчете на абс. сух. вещество

Зависимость выхода таллового масла (в пересчете на смолистые вещества) от содержания лигнина в сульфатном мыле имеет в изученном интервале концентраций близкий к прямолинейному характер и может быть описана уравнением типа:

$$\eta_{\text{тм}} = b - a * C_{\text{л}} \quad (1),$$

Для образца лиственного сульфатного мыла влияние содержания лигнина проявляется сильнее, и, соответственно, прямая наклонена более круто, чем для хвойного. Коэффициенты регрессии в первом случае составили: $b=100 \pm 0,9$, $a=6,3 \pm 0,3$; во втором - $b=100 \pm 0,5$, $a=3,1 \pm 0,2$. Сопоставление с литературными данными ($b=100$; $a=7,5$) позволяет предположить, что коэффициенты регрессии зависят от природы сульфатного мыла. Следует отметить, что при разложении сульфатного мыла, содержащего около 10% лигнина, талловое масло в самостоятельный слой не выделялось, т.е. экстраполяция выявленной зависимости за пределы изученной области концентраций лигнина не правомочна.

В процессе нейтрализации сульфатного мыла кислотой лигнин переходит в нерастворимое состояние и концентрируется в основном в водно-масляной эмульсии (называемой еще лигно-талловой эмульсией (ЛТЭ) или лигниновой фазой). Из табл.1 видно, что основными компонентами лигно-талловой эмуль-

сии являются кислая вода и талловое масло. Содержание лигнина в эмульсии остается примерно на одном уровне и связано, скорее, с составом групповых компонентов исходного мыла. Количество образующейся ЛТЭ (рис.1) и степень ее устойчивости ($\tau_{1/2}$) напрямую связаны с содержанием лигнина в сульфатном мыле. В отсутствие лигнина кислая вода и талловое масло не образуют эмульсию вообще. Рост массовой доли лигнина в сульфатном мыле снижает скорость разделения эмульсии, увеличивая ее устойчивость. При разложении мыла с содержанием лигнина 0,9% система достигала равновесия быстрее, чем в других случаях, при этом объем эмульсии в равновесном состоянии был наименьшим: в 1,9 раза ниже, чем во втором и в 4 раза ниже, чем в третьем.

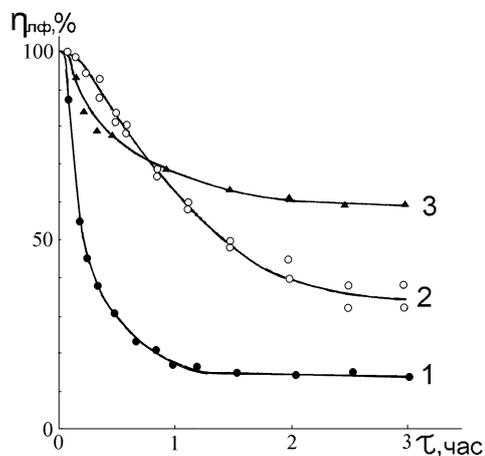


Рис.1. Кинетические зависимости разрушения ЛТЭ, образующейся при разложении сульфатного мыла с содержанием лигнина: 1 - 0,9%, 2 - 1,1%, 3 - 4,7%.

Рост количества ЛТЭ, пропорционально массовой доле лигнина в сульфатном мыле, приводит к увеличению потерь смолистых веществ и, соответственно, к снижению выхода таллового масла.

2. Изучение межфазовых взаимодействий в системе талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин

Представленные выше результаты позволяют заключить, что лигно-талловая эмульсия представляет собой многокомпонентную трехфазную систему двух несмешивающихся жидкостей и твердофазного лигнина. В целях выбора способа разрушения подобной системы целесообразно установить тип эмульсии и изучить гидрофильно-липофильные свойства таллового лигнина.

Подбор и проверка известных методов показали, что применительно к изучаемой системе вывод о том, к какому типу принадлежит лигно-талловая эмульсия, позволяет сделать измерение электропроводности продуктов разложения сульфатного мыла. Этот показатель для таллового масла составляет $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, кислой воды - $7,5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, лигниновой фазы - $1,5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Поскольку электропроводность ЛТЭ близка к кислой воде, тогда как от масла отличается на три порядка, можно утверждать, что лигно-талловая эмульсия принадлежит к первому типу: масло в воде, т.е. при нормальных условиях дисперсионной средой является водный раствор солей (кислая вода), а дисперсной фазой - талловое масло. Изучение температурной зависимости электропроводности показало допустимость распространения вывода о типе эмульсии на весь температурный интервал, в котором ЛТЭ существует как система, тождественная имеющей место в практике ЦБП.

Представляется равновероятным существование одного из двух типов гетерогенной системы. Во-первых, так, как показано на рис.2.а.: талловое масло в виде капель (2) распределено в объеме кислой воды (1), тогда как лигнин (3)

располагается на границе раздела фаз, стабилизируя эмульсию. Во-вторых, правомерно предположить иной тип организации системы (рис.2.б.): в объеме водной фазы (1) во взвешенном состоянии находятся частицы лигнина (3), покрытые за счет адсорбции пленкой таллового масла (2). Вместе с тем, нельзя исключать из обсуждения и тот факт, что при реальных концентрациях компонентов ЛТЭ может представлять собой сложную гетерогенную систему, в которой одной фазой является водно-солевой раствор, а второй - комплекс гидрофобных компонентов: масло-лигнин.

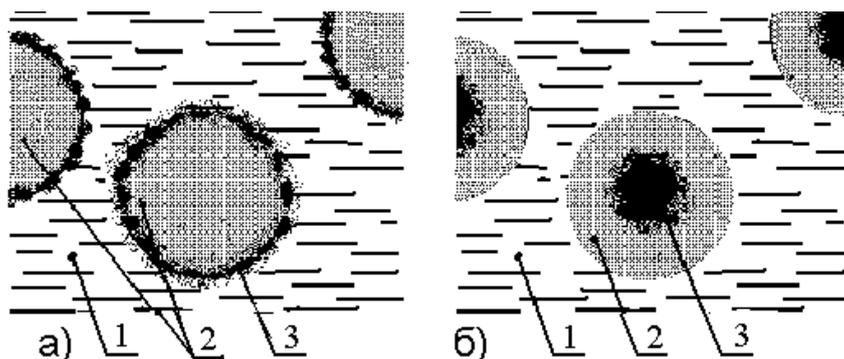


Рис.2.Схема распределения фаз в эмульсии: 1 - дисперсионная среда, 2 - дисперсная фаза, 3 - твердый стабилизатор.

Для данных сред необходимую точность измерений межфазного натяжения позволяет получать метод Вильгельми с отрывом тонкого кольца от масляной фазы в водную. Величина межфазного натяжения между водой и талловым маслом составила 10,1 мН/м, что близко к значениям, характерным для жирных кислот (например, для лауриновой кислоты - 10,5 мН/м, для олеиновой - 15,7 мН/м), некоторых высших спиртов (октанол - 9,3 мН/м, бензиловый спирт - 4,7 мН/м, деканол - 9,8 мН/м) и эфиров (этилолеат - 21,3 мН/м, этилацетат - 5,8 мН/м, бутилацетат - 14,5 мН/м). Для того, чтобы максимально приблизить условия эксперимента к реально существующим, в качестве водной фазы была выбрана кислая вода (рН 2,0, плотность 1,15 кг/м³), температуру поддерживали в пределах 50±1⁰С. При этом межфазное натяжение с талловым маслом составило 7,5 мН/м, тогда как в системе кислая вода - лигниновая фаза этот показатель не превысил 1,4 мН/м. Внесение порошкообразного сульфатного лигнина в систему талловое масло - кислый водно-солевой раствор привело к снижению межфазного натяжения с 7,5 мН/м до величины ниже разрешающей способности установки (0,2 мН/м). Полученные результаты показывают, что для описания изучаемой системы лучше подходит модель, представленная на рис.2.а, т.е. в объеме водной фазы распределены капли таллового масла, покрытые оболочкой лигнина. Известно, что механизм стабилизации эмульсий зависит от гидрофильности и олеофильности твердого эмульгатора. По адсорбционным данным, полученным вакуум-статическим способом с учетом поляризуемости растворителей, установлено, что степень олеофильности сульфатного лигнина составляет 45%, гидрофильности - 55%. С учетом точности определения можно говорить о близости этих величин между собой, и, соответственно, о склонности лигнина располагаться на границе раздела фаз таким образом, что одна часть его погружена в водную фазу, а другая - в масляную.

В целях изучения механизма взаимодействия фаз данной гетерогенной системы рассматривалась кинетика ее разрушения. Сравнение графиков выхода таллового масла (рис.3.а) и кислой воды (рис.3.б) с кинетической кривой, характеризующей изменение объема лигниновой фазы (рис.3.в), позволяет условно поделить процесс разделения лигно-талловой эмульсии на три стадии. На первой стадии разрушение эмульсии связано с выделением водно-солевой фазы из общего объема смеси. На втором этапе суммарный эффект достигается двумя составляющими: простом водной фазы и образованием масляного слоя. Третья стадия - близкое к равновесному состояние системы. По-видимому, на первой стадии масло распределено в водной среде в виде мелких капель, достаточно далеко удаленных друг от друга, что затрудняет контакт элементов дисперсной фазы между собой. С течением времени за счет разности плотностей часть кислой воды отделяется, капли масла сближаются, в результате создаются условия для их слияния и укрупнения до прослоек. Действие выталкивающих сил начинает превалировать, и масло всплывает на поверхность эмульсии, образуя самостоятельный слой. При этом часть структурных элементов дисперсной фазы доступных к сорбции на их поверхности частиц лигнина с образованием тонкой пленкой, препятствует полному расслоению системы, чему соответствует третья стадия процесса.

Сопоставление данных табл.2 свидетельствует, что продолжительность, как первой, так и второй стадий связана с содержанием лигнина в системе.

Таблица 2.

Характеристика процесса разрушения лигно-талловой системы

Содержание лигнина в системе, %	Продолжительность первой стадии, мин.	Продолжительность второй стадии, мин.	Скорость разрушения ЛТЭ, мин. ⁻¹
0,82	5	20	3,41
1,37	5	50	0,75
2,24	10	40	0,82
4,07	20	70	0,64
5,11	25	75	0,53
7,79	30	-	0,08

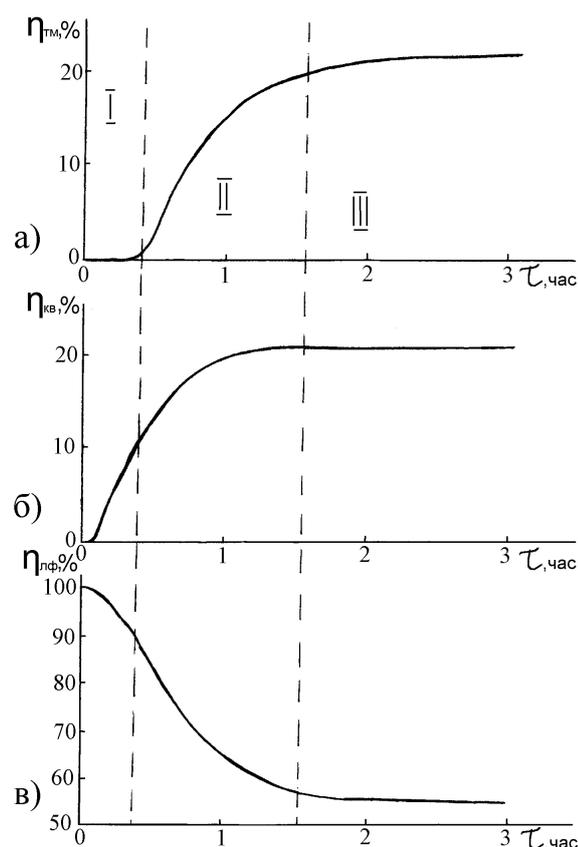


Рис.3. Кинетические зависимости процесса разделения реакционной смеси: а) - выход таллового масла; б) - выход кислой воды; в) - разрушение лигно-талловой эмульсии.

Таким образом, в результате изучения межфазовых взаимодействий в системе талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин установлено, что система относится к типу масло в воде; лигнин, в равной степени гидро- и олеофильный, склонен располагаться на межфазной поверхности; негативное влияние лигнина на процесс получения таллового масла связано с его способностью экранировать поверхность, распределенных в объеме жидкости, капель масла и препятствовать коагуляции последних, стабилизируя тем самым эмульсию.

3. Изучение ультразвукового воздействия на систему талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин

Предложенная модель строения лигно-талловой эмульсии позволила предположить, что разрыв пленки лигнина на поверхности капель масла должен привести к укрупнению последних и существенному повышению движущей силы процесса отстаивания. Подобный эффект отмечен рядом авторов при ультразвуковой (УЗ) обработке систем жидкость - твердое пористое тело за счет кавитации.

Сравнение кинетических кривых разделения лигно-талловой эмульсии (рис.4а) и выделения таллового масла (рис.4.б) свидетельствует о значительном эффекте воздействия ультразвукового поля. Наглядно проявляется интенсифи-

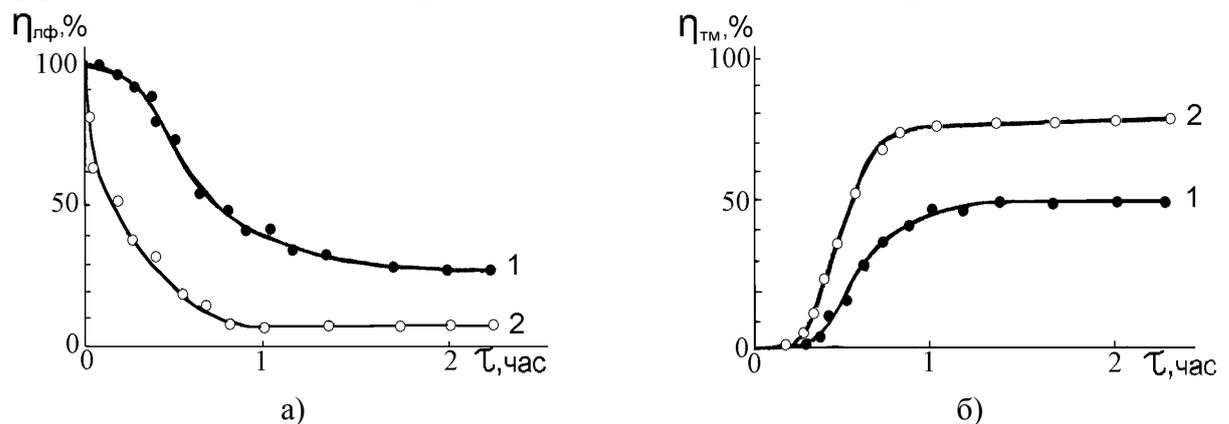


Рис.4. Влияние УЗ-обработки на: а) - разрушение ЛТЭ; б) - выделение таллового масла: 1 - без воздействия ультразвука, 2 - при проведении ультразвуковой обработки.

кация процесса разрушения ЛТЭ: стабильность эмульсии ($\tau_{1/2}$) снизилась с 2760 сек (в контрольном опыте) до 720 сек (в случае с обработкой ультразвуком), а коэффициент устойчивости в равновесном состоянии - с 27% до 8% (соответственно). Одновременно наблюдалось увеличение выхода таллового масла почти в полтора раза и изменение его качественных характеристик: содержание лигнина в обработанном ультразвуком образце снизилось до 1,7% по сравнению с 3,1% в контрольном, а влажность до 1,6% с 2,5%, соответственно. Параллельно отмечен некоторый прирост кислотного числа (от 115 мг КОН/г до 122 мг КОН/г).

Результат проведенных исследований позволяет констатировать положительное влияние ультразвукового воздействия на разделение лигно-талловой эмульсии, что, с одной стороны, подтверждает правильность выдвинутой гипо-

тезы о структуре ЛТЭ, а с другой – свидетельствует о возможности интенсифицировать таким путем процесс получения таллового масла.

4. Изучение влияния добавок лигносульфонатов на систему талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин

Исходя из предложенной структуры ЛТЭ и модели процесса расслаивания, а также литературных данных по стабилизации и дестабилизации эмульсий, логично предположить, что положительное влияние на разрушение изучаемой системы должно оказать введение в состав смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных целенаправленно воздействовать на механизм межфазовых взаимодействий в изучаемой системе. Рядом исследователей отмечалось положительное влияние добавок лигносульфонатных препаратов на процесс получения таллового масла, но упоминания по этому вопросу единичны, разрозненны, механизм воздействия лигносульфонатов (ЛС) трактуется противоречиво.

Изучение кинетики процесса разделения лигно-талловой эмульсии в присутствии лигносульфонатов (добавка 0,5%) выявило существенное различие поведения системы в зависимости от характеристик вводимого препарата ЛС (рис.5). Положительное влияние на расслоение фаз оказывает только высокомолекулярная фракция ($M_w=73000$), тогда как полидисперсный технический ($M_w=37800$) и низкомолекулярный ($M_w=8400$) препараты снижают скорость и эффективность процесса. Вместе с тем, введение в систему любого из образцов лигносульфоната вызывает замедление процесса и снижение эффективной величины отделения водной фазы. Добавка высокомолекулярных ЛС приводит к положительному эффекту только в случае введения ее в сульфатное мыло до разложения. По-видимому, это связано с повышением степени гидрофобности молекул ЛС в процессе кислотной термической обработки при разложении сульфатного мыла.

Эффективность применения ПАВ (в нашем случае лигносульфонатов) определяется рядом факторов, из которых в первую очередь следует выделить концентрацию их в растворе. Исследование влияния содержания ЛС в сульфатном мыле на процесс разделения реакционной смеси показало, что зависимость имеет сложный характер (рис.6). При введении лигносульфонатов до 0,1% наблюдается резкое увеличение выхода таллового масла (от 23 до 78%). Добавка ЛС в количестве 0,1-0,3% обеспечивает максимальный эффект. Дальнейшее увеличение концентрации лигносульфонатов в системе (от 0,3% до 0,5%) вызывает снижение выхода таллового масла практически до первоначального уровня.

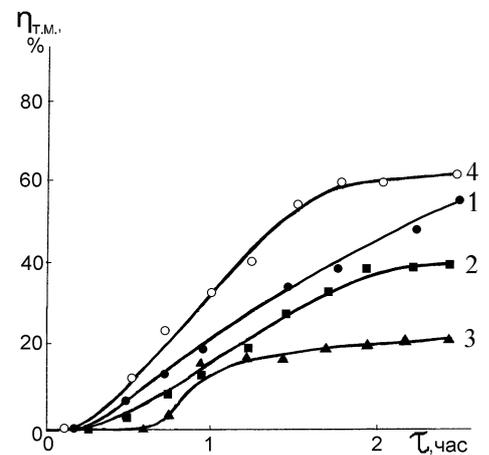


Рис.5. Выделение таллового масла из реакционной смеси: 1 - без добавок, 2 - с добавкой технического ЛС, 3 - с добавкой низкомолекулярной фракции ЛС, 4 - с добавкой высокомолекулярной фракции ЛС.

ня, и в дальнейшем (на интервале от 0,5% до 1%) прослеживается выполаживание кривой. Характерно, что наиболее эффективному в плане деэмульгирования интервалу концентрации ЛС в системе (0,1 и 0,2%) соответствует, помимо увеличения выхода масла (78,0-78,6%), улучшение основных характеристик его качества (повышение кислотного числа до 141 мг КОН/г, суммы СЖН - до 94,7%) параллельно со снижением содержания лигнина до 0,4-0,5%.

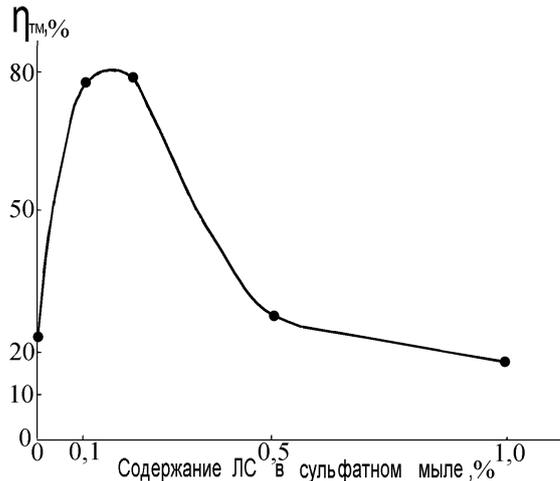


Рис. 6. Влияние концентрации ЛС на выход таллового масла

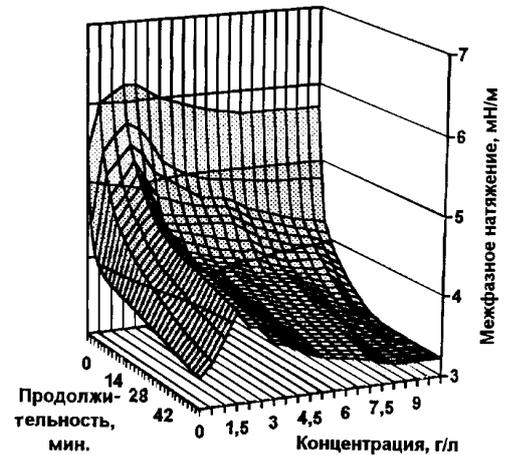


Рис. 7. Изотерма межфазного натяжения таллового масла с водно-солевым раствором высокомолекулярной фракции ЛС

По-видимому, полученная зависимость может быть интерпретирована следующим образом. В сложной многокомпонентной системе лигносульфонаты способны адсорбироваться как на поверхности твердого лигнина, так и на границе масло - водно-солевой раствор. Эти адсорбционные процессы являются конкурирующими. Однако, незначительное превалирование гидрофильной способности сульфатного лигнина позволяет предположить, что в первую очередь лигносульфонаты адсорбируются на лигниновой фазе. При этом дополнительно гидрофилизированный с помощью ЛС лигнин быстрее переходит в водно-солевую фазу, в результате чего межфазное натяжение на границе фаз возрастает (рис. 7), и выход таллового масла увеличивается. При повышении концентрации ЛС, наряду с адсорбцией на лигнине, начинается адсорбция и на поверхности раздела фаз масло - вода. В этом случае мелкие частицы масла с адсорбированными на их поверхности лигносульфонатами также будут иметь достаточно выраженные гидрофильные свойства и, следовательно, частично могут переходить в водную фазу, что соответствует снижению межфазного натяжения и выхода масла. При концентрации около 0,5% происходит заполнение раздела фаз молекулами ЛС. Дальнейшее увеличение концентрации лигносульфонатов существенно не влияет на выход таллового масла.

Выдвинутая гипотеза о процессах, протекающих на межфазных границах в изучаемой системе в присутствии лигносульфонатов, подтверждена результатами экспериментов по изучению изменения поверхностно-активных характеристик различных препаратов ЛС в результате взаимодействия с сульфатным лигнином и талловым маслом.

Адсорбция лигносульфонатов на сульфатном лигнине увеличивает его гидрофильность и способствует переходу в водную фазу, увеличивая движущую силу процесса. В свою очередь талловое масло с адсорбированными на поверхности молекулами ЛС начинает проявляться сродство к водной фазе и способно переходить в водно-солевой раствор, что снижает эффективность процесса разделения ЛТЭ. Процесс адсорбции ЛС на лигнине доминирует в узком интервале концентраций (1-3г/л), причем только высокомолекулярной фракции, обладающей более высокой по сравнению с другими образцами степенью гидрофобности.

5. Изучение межфазных взаимодействий в системах сульфатное мыло - водные растворы

Влияние лигнина на процесс получения таллового масла доказывает необходимость удаления этой примеси из состава сульфатного мыла. Добиться желаемого эффекта позволяет промывка мыла щелочными растворами. Промывка сульфатного мыла представляет собой двухстадийный процесс (1- смешение мыла и промывной жидкости, 2- расслоение мыльной и водной фаз), лимитирует который вторая стадия.

В водных растворах лигнины могут проявлять некоторую поверхностную активность, поэтому нельзя игнорировать влияние лигнина на поведение изучаемых систем. Кинетические зависимости отделения водной фазы из модельных водно-мыльных смесей (рис.8.) демонстрируют, что, чем меньше лигнин содержится в системе, тем быстрее и более

полно отделяется промывная вода. Однако, характер кривых не меняется: вначале отстаивания наблюдается некоторый индукционный период, затем происходит относительно быстрое расслоение, и далее система приходит к некоторому равновесному состоянию, а кривая выходит на плато. Сопоставление показателей процесса (табл.3) с характеристиками качества систем наглядно демонстрируют, что рост содержания лигнина в системе, с одной стороны существенно уменьшает продолжительность индукционного периода, а с другой -

удлиняет время достижения равновесия и снижает полноту отделения водной фазы, пропорционально сказываясь на скорости расслоения. Зависимость между скоростью отделения водной фазы и содержанием лигнина непрямолинейна. В результате математической обработки было получено уравнение, наилучшим образом соответствующее данной зависимости:

$$\omega^{-1} = a + b \cdot \ln C \quad (2),$$

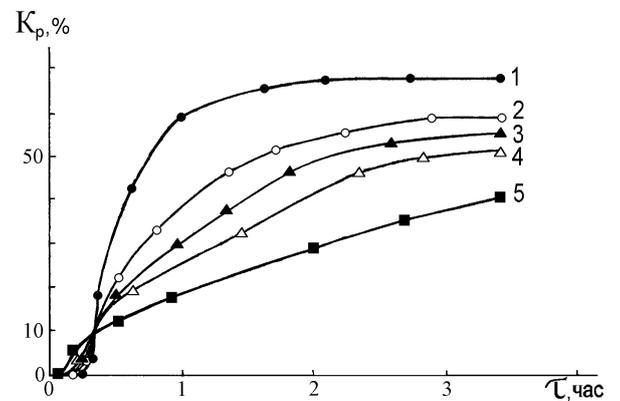


Рис.8. Кинетика разделения фаз при промывке мыла с содержанием лигнина: 1 - 0,86%; 2 - 1,12%; 3 - 3,37%; 4 - 4,67%; 5 - 8,08%.

где ω - скорость отделения водной фазы, C - концентрация лигнина в системе, а и b - коэффициенты, определяющиеся прочими качественными характеристиками системы. Экстраполяция графика $\omega=f(\ln C)$ на ось абсцисс позволяет по-

Таблица 3.

Характеристика расслоения системы мыло - вода

№	Влажность, %		Массовая доля лигнина в системе, %	Продолжительность, мин.		Скорость отделения воды, мин ⁻¹
	до отстаивания	после отстаивания		индукционного периода	достижения равновесия	
1	70,1	35,2	0,31	25	90	1,04
2	71,0	38,6	0,51	15	150	0,49
3	70,6	42,7	1,00	10	160	0,33
4	72,3	45,1	1,18	10	190	0,29
5	71,5	56,3	4,04	5	>210	0,16

лучить гипотетическую точку, характеризующую минимальную концентрацию лигнина (C'), оказывающую влияние на процесс разделения фаз при промывке. Тангенс угла наклона (b), по-видимому, определяется природой компонентов сульфатного мыла. Коэффициент a можно рассчитать как зависимую от этих двух констант величину:

$$a = b \cdot \ln(C') \quad (3),$$

Сведения о критической концентрации мицеллообразования (ККМ) сульфатного мыла позволяют говорить, что в изучаемой системе мыло присутствует в основном в виде крупных мицелл, между которыми заключены прослойки водной фазы. Обращенная в водную фазу поверхность мицеллы мыла имеет за счет ионизированных групп некоторый электроотрицательный заряд, притягивающий противоионы из раствора, в результате чего образуется двойной электронный слой и происходит определенное структурирование раствора. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что роль лигнина в этом процессе достаточно значительна. Исходя из вида кинетических кривых (рис.8) допустимо предположить, что растворенный лигнин, обладая поверхностно-активными свойствами, внедряется во внешнюю обкладку двойного электронного слоя мицеллы. Основываясь на этом, логично ожидать, что введение высокомолекулярной фракции лигносульфонатов в изучаемую систему приведет к вытеснению сульфатного лигнина в раствор, изменению структуры раствора и улучшению расслоения мыла и промывной жидкости. Поэтому для интенсификации процесса промывки было предложено использовать деэмульгирующую добавку, полученную на основе технических лигносульфонатов Архангельского ЦБК путем их фракционирования.

Эксперименты подтвердили, что добавка 1% высокомолекулярной фракции лигносульфонатов в промывной раствор привела к ускорению процесса отделения жидкой фазы. При этом остаточное содержание лигнина в промытом мыле примерно на 10 отн.% ниже, чем в случае без добавки. Влажность промытого мыла снизилась с 45% до 39%, что подтверждает большую полноту расслоения фаз. Вместе с тем, содержание суммы смоляных и жирных кислот и неомыляемых веществ остается практически без изменений.

Варьирование состава промывного раствора показало, что при введении ЛС в систему деэмульгирующий эффект более ярко проявляется при промывке нейтрализованной кислой водой, чем белым щелоком. Видимо, определенное влияние оказывает присутствие в растворе некоторого количества отличной от лигносульфонатов органической части.

6. Интенсификация процесса промывки сульфатного мыла

Исходя из данных, полученных на предыдущих стадиях работы, для интенсификации процесса промывки сульфатного мыла был апробирован способ с применением фракционированных лигносульфонатов в качестве деэмульгатора. Условия промывки были подобраны, исходя из рекомендаций, имеющих в литературе.

Результаты исследований показали возможность снижения содержания лигнина в сульфатном мыле за счет промывки на 20-50% в зависимости от качества исходного мыла. Вместе с тем, традиционные методы не позволяют говорить о стабильности процесса: в ряде экспериментов, проведенных на однотипном сырье в одинаковых условиях, расхождение в результатах достигало значительных величин (36-64%). Добавка высокомолекулярных ЛС оказывает положительное влияние на процесс разделения фаз. Промывка в этом случае идет более глубоко и стабильно. Однако, положительное воздействие проявляется в узком концентрационном интервале (рис.9). Максимум на кривой зависимости

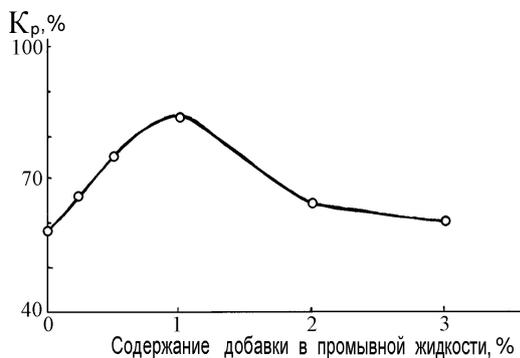


Рис.9. Влияние добавки лигносульфонатов на процесс промывки мыла

свидетельствует, что оптимальная концентрация высокомолекулярных ЛС в промывном растворе составляет 0,5-1,5%. Кроме того, было отмечено, что при разложении мыла, промытого предлагаемым способом, талловое масло выделяется быстрее и более полно. Выход таллового масла из промытого с ЛС мыла возрос в 1,4 раза по сравнению с контрольным опытом и 1,15 раза по сравнению с образцом, промытым без добавки.

Статистическая обработка результатов ряда экспериментов позволила провести сравнительный анализ усредненных показателей выхода и качества получаемого таллового масла и потерь смолистых веществ с лигниновой фазой (табл.4), который свидетельствует в пользу предлагаемого способа промывки.

Таблица 4.

Влияние промывки сульфатного мыла на выход и качество таллового масла

Характеристика мыла, взятого на разложение	Выход таллового масла, %	Содержание, %			Кислотное число, мг КОН/г	Потери смолистых веществ, %
		Суммы СЖН	Воды	Лигнина		
Непромытое	70,6	73,6	2,15	1,18	115	29,4
Промытое без ЛС	78,8	96,4	1,23	0,40	130	21,2
Промытое с ЛС	87,9	96,4	1,01	0,31	131	12,1

3. В интервале концентраций от 0,8 до 5,5% показана прямая пропорциональность между содержанием лигнина в сульфатном мыле и выходом и качеством таллового масла.

4. Установлено, что ультразвуковая обработка системы талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин в процессе разложения сульфатного мыла позволяет частично нейтрализовать отрицательное влияние лигнина и, как следствие, увеличить выход таллового масла на 50%, сократить время разделения лигно-талловой эмульсии в 3,7 раза.

5. Предложен и подтвержден экспериментальными данными механизм воздействия лигносульфонатов на систему талловое масло - водно-солевой раствор - лигнин. Установлено, что введение в исходный продукт лигносульфонатов с молекулярной массой более 50000 в количестве 0,1-0,3% обеспечивает увеличение выхода целевого продукта на 55% и ускорение процесса разделения реакционной смеси в 1,3-1,5 раза.

6. Показано, что промывка сульфатного мыла раствором лигносульфонатов в нейтральной кислой воде более эффективна по сравнению с промывкой раствором на основе белого щелока. Оптимальное содержание поверхностно-активной добавки (лигносульфонатов высокомолекулярной фракции) в промывной жидкости составляет 1%.

7. Разработана усовершенствованная технологическая схема получения таллового масла, позволяющая увеличить степень утилизации экстрактивных смолистых веществ черного щелока на 20% с одновременным улучшением качественных показателей целевого продукта путем проведения стадий промывки и разложения сульфатного мыла в присутствии высокомолекулярной фракции лигносульфонатов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Селянина С.Б., Жукова И.П., Косарев Ю.Н. Влияние совместной регенерации черного и красного щелоков на выход и качество сульфатного мыла // Тез. докл. на Всесоюз. совещ. «Получ. нов. прод. на осн. компл. перераб. предгидролизатов, отраб. щелоков и сульфатного мыла». - Горький, 1988. - С.10.

2. Селянина С.Б. Влияние состава сульфатного мыла на процесс его промывки // Тез. докл. науч.-практ. конф. - Сыктывкар, 1994. - С.23.

3. Селянина С.Б., Шварев П.О. Влияние лигнина на процесс получения и потребительские свойства талловых продуктов // Лесн. журн. - 1996. - N 1-2. - С.162-165.

4. Селянина С.Б., Шварев П.О. Влияние промывки сульфатного мыла на процесс получения таллового масла // Лесн. журн. - 1996. - N 1-2. - С.157-161.

5. Гинтер О.В., Селянина С.Б., Бабилова Н.Д., Коптелов А.Е., Шварев П.О. Использование сульфатного мыла для направленного регулирования свойств бетонных смесей // Лесн. журн. - 1996. - N 1-2. - С.165-170.

6. Богомоллов Б.Д., Селянина С.Б. О межфазных взаимодействиях в лигно-талловой эмульсии // Тез. докл. науч.-практ. конф. - Сыктывкар, 1996. - С.113.

7.Селянина С.Б. Рациональное использование смолистых веществ сульфатного черного щелока // Тез.докл. III Международной конф."Поморье в Баренцрегионе", Архангельск. - 1997. - С.107.

8.Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Изменение поверхностно-активных свойств лигносульфонатов в присутствии таллового масла и сульфатного лигнина // Тез.докл. III Международной конф."Поморье в Баренцрегионе", Архангельск. - 1997. - С.108.

9.Селянина С.Б., Афанасьев Н.И., Богомолов Б.Д., Янгляева Н.Ж. Изучение межфазовых взаимодействий в системах, содержащих смолистые вещества черного щелока / Химия древесины и лесохимия: Труды КНЦ УрО РАН. - Сыктывкар. - 1997. - С.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями присылать по адресу: 163007, Архангельск, наб.Северной Двины, 17, Архангельский государственный технический университет. Ученый совет.