

Селиванова Наталия Владимировна

**ВЛИЯНИЕ ЛИГНИНА И ДЕСТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК  
НА ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ  
ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

05.21.03. – технология и оборудование химической переработки  
биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Архангельск

2005

г.Архангельск

Научный руководитель:	доктор химических наук Афанасьев Н.И
Научный консультант:	кандидат технических наук, доцент Селянина С.Б.
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Айзенштадт А.М. кандидат технических наук, доцент Филиппов И.Б.
Ведущая организация:	ОАО «Соломбальский ЦБК»

Защита состоится «8» декабря 2005г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Архангельского государственного технического университета

Автореферат разослан «7» ноября 2005г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Т.Э. Скребец

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Утилизация экстрактивных смолистых веществ черных щелоков при регенерации варочных реагентов сульфатного способа получения целлюлозы способствует повышению комплексности использования древесного сырья и решению проблем экономической эффективности производства, так как экстрактивные вещества являются сырьем для производства ценных лесохимических продуктов.

В настоящее время сульфатно-целлюлозные предприятия все более ориентируются на переработку лиственной и еловой древесины, тогда как технологические процессы производства таллового масла основаны на переработке сосны. Изменение породного состава древесного сырья сказывается на технологии и вызывает ряд проблем при получении и переработке таллового масла. Основные сложности в решении этих проблем связаны с гетерогенным характером протекающих процессов, большим разнообразием индивидуальных и групповых компонентов смолистой части и присутствием лигнина. Установлено, что лигнин выступает стабилизатором лигно-талловой эмульсии. Однако влияние природы лигнина на эти процессы не изучено. В связи с этим, комплексное изучение межфазовых взаимодействий в гетерогенной системе масло – лигнин – водно-солевой раствор является актуальным исследованием, позволяющим разработать научные основы для совершенствования технологии переработки экстрактивных смолистых веществ сульфатных щелоков.

Работа выполнена в соответствии с планом ФНИР ИЭПС УрО РАН «Направленное регулирование свойств лигнинов и вторичных продуктов переработки древесины» (№ гос.рег. 01.960.009723), при финансовой поддержке администрации Архангельской области и РФФИ (код проекта № 60-03 Э) «Взаимодействие лигнина с экстрактивными смолистыми веществами в гетерогенных средах» (2003г.).

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является изучение влияния гидрофильно-олеофильных свойств и полимолекулярного состава сульфатного лигнина и дестабилизирующих добавок на процесс разделения фаз при получении таллового масла.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Подобрать модельную систему для оценки влияния компонентов таллового масла на разделение лигно-талловой эмульсии;
2. Изучить влияние породного состава на свойства сульфатного лигнина;
3. Изучить влияние молекулярной массы сульфатного лигнина на устойчивость водно-масляных эмульсий;
4. Оценить влияние рН осаждения на природу поверхности лигнинов и устойчивость водно-масляных эмульсий;

5. Оценить влияние состава масляной фазы на природу поверхности сульфатного лигнина и устойчивость водно-масляных эмульсий;

6. Изучить влияние дестабилизирующих добавок на процесс разделения фаз при получении таллового масла.

**Научная новизна работы.** Установлено, что процесс разрушения гетерогенной системы масло - вода, стабилизированной сульфатным лигнином, протекает в две кинетически различающиеся стадии. Охарактеризовано влияние молекулярных масс и природы поверхности сульфатного лигнина на процесс разделения фаз при получении таллового масла. Установлено, что сульфатные лигнины с молекулярной массой 4000...15000 обладают максимальной способностью стабилизировать лигно-талловую эмульсию. Показано, что гидрофильно-липофильное соотношение определяет способность лигнина стабилизировать лигно-талловую эмульсию. Установлено, что лиственные и хвойные сульфатные лигнины имеют различную природу поверхности, и, соответственно, по-разному адсорбируют компоненты масляной фазы. Максимальный выход масляной фазы достигается при стабилизации эмульсии еловым лигнином при соотношении олеиновой и абиетиновой кислот 9:1, при стабилизации березовым - 5÷10:1. Предложен способ получения сырого таллового масла, позволяющий увеличить выход конечного продукта и увеличить скорость расслоения фаз путем использования химических добавок.

**Практическая значимость работы.** На базе разработанных теоретических представлений предложен способ модернизации типовой непрерывно действующей установки получения таллового масла с применением дестабилизирующих добавок.

Показана принципиальная возможность регулирования процесса получения таллового масла за счет добавки хвойного сульфатного мыла к лиственному.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международном молодежном экологическом форуме стран Баренц региона (г.Архангельск 2001), международной конференции «Экология северных территорий России» (г.Архангельск, 2002), II и III Всероссийских конференциях «Химия и технология растительных веществ» (г.Казань, 2002, г.Саратов, 2004), 7 и 8 общеевропейских симпозиумах EWLP – 2002, 2004 (Turku/Abo, Finland, 2002, Riga, Latvia, 2004), международной конференции «Экология 2003» (г.Архангельск, 2003), 7 International Lignin Institute Forum (Barcelona, 2005), международной конференции «Физикохимия лигнина» (г.Архангельск, 2005).

**Публикации.** По материалам диссертации имеется 10 публикаций

**Автор выносит на защиту:**

- оценку влияния природы поверхности твердофазного лигнина на процесс разделения фаз при получении таллового масла;
- влияние состава масляной фазы на стабилизирующую способность лигнинов;

- способ регулирования процесса разделения фаз при получении таллового масла с помощью химических добавок.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, содержащей 6 разделов, описания предлагаемой технологической схемы, общих выводов, перечня литературы, содержащего 108 источников. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы и 44 рисунка.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В обзоре литературы** рассмотрены: технология и проблемы при получении таллового масла; состав, строение и свойства лигниновой фазы; структура и свойства эмульсий; способы разрушения эмульсий; структура и свойства сульфатного лигнина. На основании анализа литературных данных выбраны модельные соединения компонентов масляной фазы; определены цель, задачи и методы исследования.

**В методической части** изложены методы анализа черных щелоков, сульфатного мыла, таллового масла, древесины, волокнистых полуфабрикатов, лигнинов и лигносульфонатов, методики получения и фракционирования препаратов лигнина, методика получения модельных эмульсий и изучения устойчивости водно-масляных эмульсий.

**Экспериментальная часть** состоит из 6 глав.

### 1. Оценка влияния способа выделения лигнина на свойства его поверхности и выбор метода получения модельных препаратов лигнина

Традиционные методы осаждения лигнина при щелочных способах делигнификации состоят в подкислении отработанного варочного раствора. Как было установлено (рисунок 1), свойства поверхности лигнина меняются при выделении его в присутствии смолистых веществ. Для того чтобы предотвратить изменения свойств получаемых препаратов лигнина за счет взаимодействия со смолистыми компонентами необходимо удалять смолу. Исследования показали, что наиболее эффективно удаление смолы из древесины в два этапа: на первой стадии органическим растворителем удаляется часть смоляных и жирных кислот совместно с нейтральными веществами, на втором – окисленные вещества (хорошо растворимые в щелочи) и остаток смоляных и жирных кислот.

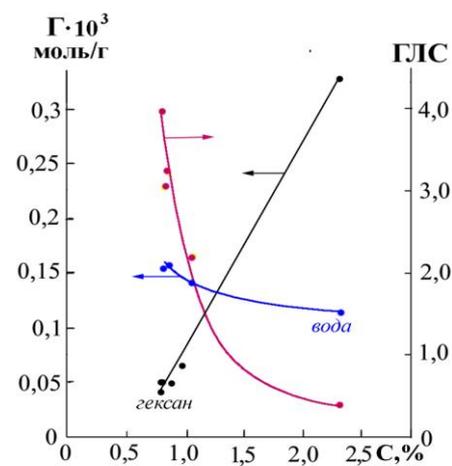


Рисунок 1 - Влияние концентрации экстрактивных смолистых веществ в черном щелоке на гидрофильно-олеофильные свойства сульфатного лигнина

Полученные таким образом препараты лигнина характеризуются отсутствием влияния экстрактивных веществ на природу их поверхности, что проявляется в способности сорбировать пары воды и гексана.

## 2. Влияние породного состава на свойства сульфатного лигнина

Породный состав древесины в значительной степени влияет на полимолекулярный и функциональный состав лигнина и, следовательно, на его гидрофильно-олеофильные свойства. Абсолютные значения величин адсорбции паров гексана и воды свидетельствуют о большей гидрофильности березового лигнина (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристика выделенных препаратов лигнина ели и березы

Показатель	Березовый лигнин	Еловый лигнин
1. Влажность, % к а.с.в.	2,0	1,6
2. Адсорбция паров гексана, $\Gamma_r \cdot 10^3$ , моль/г	0,3	0,4
3. Адсорбция паров воды, $\Gamma_b \cdot 10^3$ , моль/г	8,9	8,3
4. Гидрофильно-липофильное соотношение	29,6	21,8
5. Молекулярная масса, $M_w$	2700	9700
6. Степень полидисперсности, $M_n / M_w$	4,1	3,9
7. Зольность, % к а.с.в.	2,0	1,6
8. Лигнин Класона, %	93,4	88,2
9. Элементный состав С:Н:О	66,0:7,8:26,2	63,1:5,8:31,1

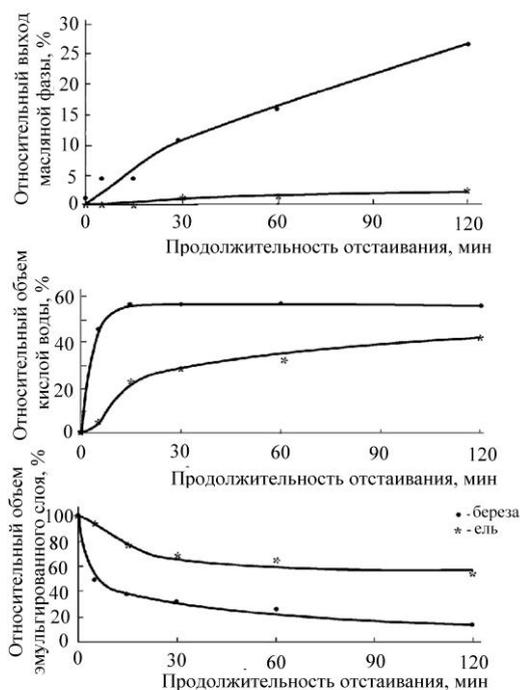


Рисунок 2 - Кинетические зависимости выхода масляной фазы; кислой воды, эмульгированного слоя в присутствии лигнинов березы и ели

Логично предположить, что эти различия в свойствах препаратов будут влиять на их способность стабилизировать эмульсию.

Эксперимент по разложению модельных систем показал, что в присутствии листового лигнина модельная система разделяется более полно, о чем свидетельствуют более высокие выход масляной фазы и количество отделяемой воды (рисунок 2). По абсолютной величине выход масляной фазы составляет для листового лигнина 90%, для хвойного – 18% от теоретического.

Таким образом, экспериментально установлено, что в отсутствие экстрактивных веществ березовый лигнин отличается большей гидрофильностью по сравнению с еловым лигнином, при этом модельная система

олеиновая кислота – вода разделяется более полно в присутствии березового лигнина по сравнению с еловым

### 3. Влияние молекулярной массы сульфатного лигнина на устойчивость водно-масляных эмульсий

Полимолекулярные характеристики лигнина во многом обуславливают его гидрофильно-олеофильные свойства и, соответственно, поведение в процессах, протекающих на границе раздела фаз.

Фракции лиственного лигнина (таблица 2) были получены методом дробного осаждения. Диапазон изменения молекулярных масс от 2800 до 36000 характерен для лиственных сульфатных лигнинов. Следовательно, можно говорить о том, что выделенные фракции достаточно полно представляют диапазон молекулярных масс характерных для лигнинов, присутствующих в реальных процессах.

Таблица 2 - Влияние фракционированных сульфатных лигнинов на процесс разрушения модельных систем

№ фракции	Молекулярная масса, $M_w$	Масляная фаза		Кислая вода		Лигниновая фаза		
		Выход, %	$W^*$	Выход, %	$W^*$	Выход, %	$\tau_{1/2}^{**}$	$\tau_p^{***}$
Исходный	4000	26,5	0,74	56,0	11,8	17,5	6	60
1.	23000	-	-	-	-	-	-	-
2.	36000	30,0	50,0	57,1	12,0	12,9	2	15
3.	14600	20,9	11,1	59,3	1,2	19,8	20	75
4.	8300	21,3	10,0	59,6	0,5	19,1	67	120
5.	4000	18,3	6,7	67,0	50,2	14,7	2	40
6.	2800	29,0	53,0	67,4	130	3,6	0,5	20

$W^*$  - скорость формирования слоя, мл/мин;

$\tau_{1/2}^{**}$  - время достижения половинного распада эмульсии, мин;

$\tau_p^{***}$  - время достижения равновесия эмульсии, мин.

Изучение кинетики процесса разделения фаз (рисунок 3) показало, что процесс разделения эмульсии для фракций 2 и 6 заканчивается через 15...20 минут, 3 и 5 – через 50...70 минут, для фракции 4 ( $M_w = 8300$ ) – по истечении двух часов. При этом максимальный выход масла отмечается у фракций с наиболее низкой  $M_w=2800$  (фракция 6) и самой высокой  $M_w=36000$  (фракция 2) молекулярной массой. Фракции лигнина с молекулярной массой 4000, 8300, 14600 снижают анализируемый показатель на 9...13%.

Уменьшение молекулярной массы фракций приводит к усилению окраски кислой воды и получению менее мутного масляного слоя. По-видимому, низкомолеку-

лярные фрагменты в большей степени концентрируются в эмульгированном и водном слоях, а высокомолекулярные в эмульсии.

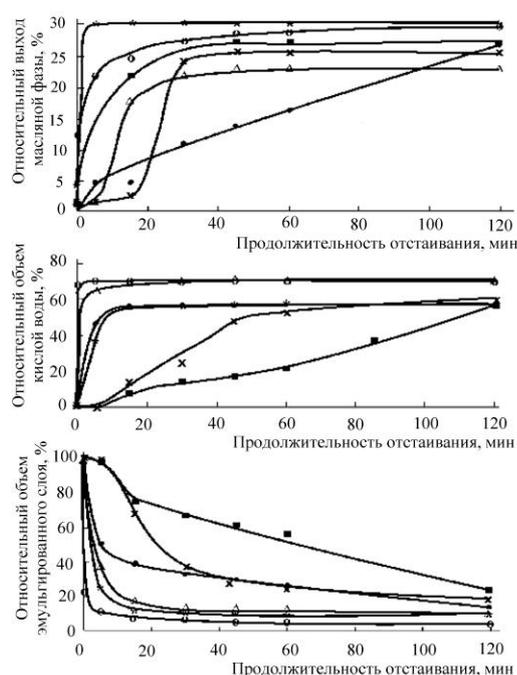


Рисунок 3 - Кинетические зависимости выхода фаз в присутствии фракционированных лигнинов березы: ● - исходный лигнин; лигнины с молекулярной массой: \* - 36000; x - 14600; ■ - 8300; Δ - 4000; o - 2800

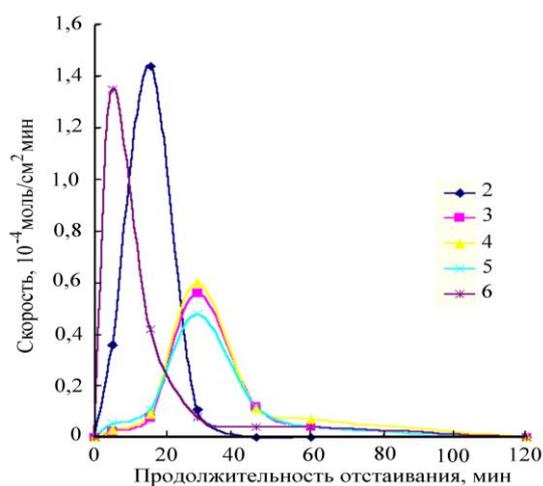


Рисунок 4 - Зависимости скорости выделения масляной фазы от продолжительности отстаивания

Фракции 3, 4 и 5 вследствие баланса их гидрофильно-олеофильных свойств препятствуют разделению эмульсии, о чем свидетельствует широкий пик и низкая скорость выделения масла. Лигнины с молекулярной

Зависимости скорости выделения масляной фазы от времени для всех фракций проходят через максимум. Максимумы на кинетических кривых сдвигаются в сторону больших значений временных диапазонов с уменьшением молекулярной массы фракций, за исключением фракции 6, для которой максимум наблюдается при продолжительности отстаивания 3...5 минут (рисунок 4).

Взаимосвязь расположения пиков и амплитуды значений с молекулярной массой образцов позволяет заключить, что первоначально преобладает отделение дисперсионной среды (водного раствора). Параллельно, по мере протекания этого процесса, создаются условия для коалесценции капель масла, формирования масляного слоя с одновременным отслаиванием воды. После отделения несвязанной с лигнином воды разрушение эмульсии достигается только за счет коалесценции дисперсной фазы и скорость процесса монотонно затухает.

Логично предположить, что лигнины диспергируют микрокапли масла в водной среде. При введении в систему фракционированных лигнинов с молекулярной массой от 4000 до 14600 в начальный период времени они замедляют разделение эмульсии по сравнению с высокомолекулярной и низкомолекулярной фракциями. Для фракций с молекулярной массой 36000 и более, вследствие высокой гидрофобности поверхности твердых частиц, окружающих агрегаты дисперсной фазы – частицы масла, лигнин достаточно быстро переходит из водной фазы в масляную.

массой менее 4000 должны иметь большую гидрофильность и, соответственно, сродство к водной фазе, поэтому микрокапли масла, диспергированные данной фракцией, переходят достаточно быстро в водную фазу, обеспечивая высокую скорость разрушения эмульсии. По абсолютной величине скорости выделения фаз для фракций 2 и 6 в 3 раза превосходят аналогичный показатель для фракций 3, 4 и 5.

Следовательно, в процессе разрушения эмульсии низкомолекулярный лигнин будет концентрироваться в водной среде и, как следствие, обеспечивать снижение содержания воды в системе. Гидрофобная высокомолекулярная фракция должна характеризоваться сродством к масляной фазе и способствовать переходу масла из эмульгированного в масляный слой, но при этом наблюдается загрязнение масляного слоя лигнином. Среднемолекулярные фракции, по-видимому, характеризуются балансом гидрофобной и гидрофильной частей молекул и, как следствие, равным сродством, как к масляной, так и водной фазе, что и обеспечивает более высокую устойчивость водно-масляной эмульсии в их присутствии.

#### **4. Влияние pH осаждения на природу поверхности лигнина и устойчивость водно-масляных эмульсий**

Принято считать, что наряду с другими факторами (породный состав, молекулярная масса) на свойства лигнина значительное влияние оказывают условия его выделения, в частности, pH. На предприятиях разложение сульфатного мыла ведут до различных pH (от 2,5 до 6). Соответственно, наблюдается различная эффективность разделения реакционной смеси. Для того чтобы проследить влияние этого показателя на свойства поверхности лигнина pH осаждения варьировали в пределах от 1 до 5 (таблица 3).

Таблица 3 - Характеристика выделенных препаратов лигнинов

Показатель	Березовый лигнин						Еловый лигнин						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
1. pH осаждения	1,0	2,3	3,3	4,1	4,6	5,0	1,0	1,5	3,0	3,5	3,9	4,9	
2. Влажность, % к а.с.в.	4,4	7,6	8,5	9,1	8,3	4,3	4,8	10,2	10,2	9,2	11,5	4,6	
3. Адсорбция паров гексана, $G_r \cdot 10^3$ , моль/г	0,30	0,12	0,14	0,12	0,12	0,07	0,38	0,38	0,37	0,32	0,35	0,16	
4. Адсорбция паров воды, $G_v \cdot 10^3$ , моль/г	8,90	6,44	6,50	6,33	6,17	6,17	8,28	6,55	6,50	6,55	6,55	7,00	
5. Молекулярная масса, $M_w$	2700	2000	1900	1800	1700	1700	9700	9300	8200	8500	8000	9600	
6. Лигнин Класона,%	93,4	85,8	85,2	84,0	83,8	83,8	88,2	93,0	92,5	93,5	92,3	90,7	
Выход фаз, %	масляной	29,0	12,0	10,0	10,0	18,0	12,8	4,8	1,1	7,0	6,3	4,2	5,4
	водной	56,0	74,0	74,0	75,0	66,3	60,6	44,6	47,4	51,0	50,5	49,5	47,3
	эмульсии	15,0	14,0	16,0	15,0	15,7	26,6	50,6	51,5	42,0	43,2	46,3	47,3

Зависимости скорости выделения масляной фазы от времени для лигнинов березы (рисунок 5а) проходят через ярко выраженный максимум, который расположен в одном временном интервале (5...15 минут), за исключением лигнина, выделенного при рН=1. У последнего препарата, отличающегося более высокой способностью сорбировать, как пары гексана, так и пары воды, формирование масляного слоя продолжается в течении более чем 120 минут с почти постоянной скоростью. Небольшой экстремум на этой кривой наблюдается при 30 минутах, при этом абсолютные значения скорости выделения масла в 2...10 раз ниже, чем при стабилизации системы лигнинами, выделенными при значениях рН от 2,3 до 5,0. Это хорошо согласуется с механизмом влияния лигнинов на системы типа масло в воде, предложенным ранее.

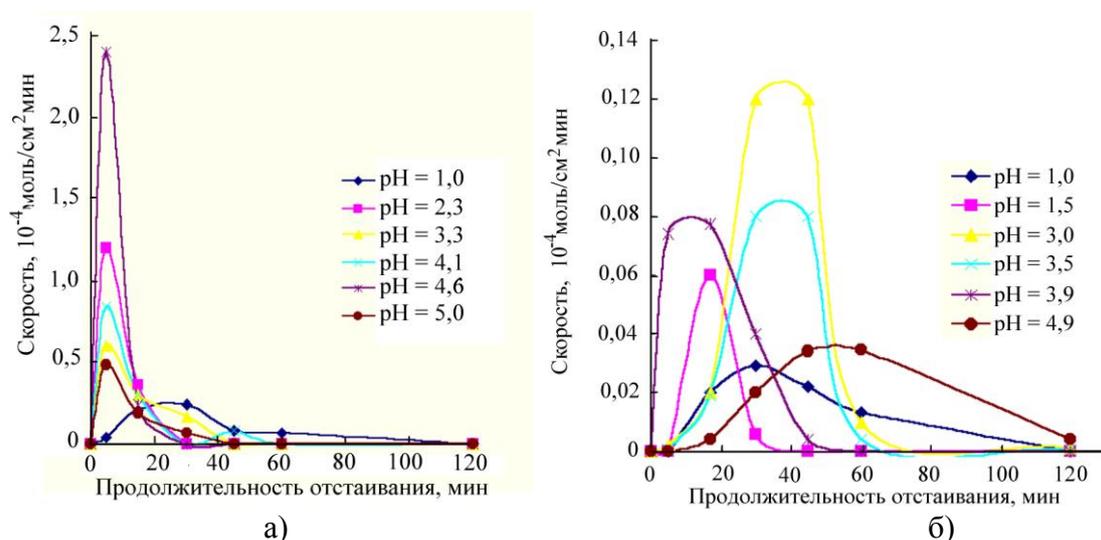


Рисунок 5 - Зависимости скорости выделения масляной фазы от продолжительности отстаивания для лигнинов, выделенных при различных рН а) березы; б) ели

Зависимости скорости выделения масляной фазы от времени для еловых лигнинов (рисунок 5б) существенно отличаются по сравнению с березовыми лигнинами. Максимумы на кривых зависимости скорости формирования масляного слоя находятся в разных временных интервалах. При этом по абсолютной величине скорости отделения фаз для еловых лигнинов в 15...20 раз ниже аналогичного показателя для березовых лигнинов.

Лигнины ели, выделенные при рН = 1 и 4,9, обладая повышенной гидрофильностью (первый – за счет высокой способности сорбировать пары воды, второй – за счет низкой способности сорбировать пары гексана), наиболее эффективно препятствуют отделению фаз: первый - водной, второй – масляной, о чем свидетельствует широкий размытый пик и низкое значение скорости разрушения эмульсии, а также низкий выход соответствующих фаз. Кривые скорости выделения масляного слоя в присутствии лигнинов ели, выделенных при рН = 3,0 и 3,5, проходят через максимум

во временном интервале 30...50 минут. Как повышение, так и понижение pH осаждения лигнинов приводит к смещению максимума в область меньших временных интервалах и снижению амплитуды абсолютных значений скорости.

Лигнины, выделенные при неполном осаждении (pH около 5), а также лигнины, свойства которых изменены при сильном кислотном воздействии, характеризуются повышенной гидрофильностью. У более высокомолекулярных и, соответственно, более гидрофобных лигнинов при повышении гидрофильности при изменении pH приводит к увеличению стабилизирующей способности. У низкомолекулярных и, соответственно, более гидрофильных лигнинов увеличение гидрофильности при изменении pH приводит к повышению эффективности отделения масляной фазы. В реальных технологических процессах при получении таллового масла из лиственного сульфатного мыла процесс разделения реакционной смеси будет наиболее эффективным при подкислении системы до pH = 2,5...4; при переработке хвойного мыла – при разложении до pH ниже 1,5 или на уровне 4,5...5.

### 5. Влияние состава масляной фазы на природу поверхности лигнина и устойчивость водно-масляных эмульсий

Смоляные и жирные кислоты заметно отличаются по структуре и, соответственно, могут по-разному адсорбироваться сульфатным лигнином, в различной степени изменяя свойства поверхности лигнина. В результате устойчивость водно-масляных эмульсий будет меняться в зависимости от состава масляной фазы.

При осаждении лигнинов в присутствии олеиновой кислоты (рисунок б) способность лигнинов сорбировать пары воды снижается уже при низких концентрациях 3...5% (в пересчете на сухие вещества черного щелока) олеиновой кислоты.

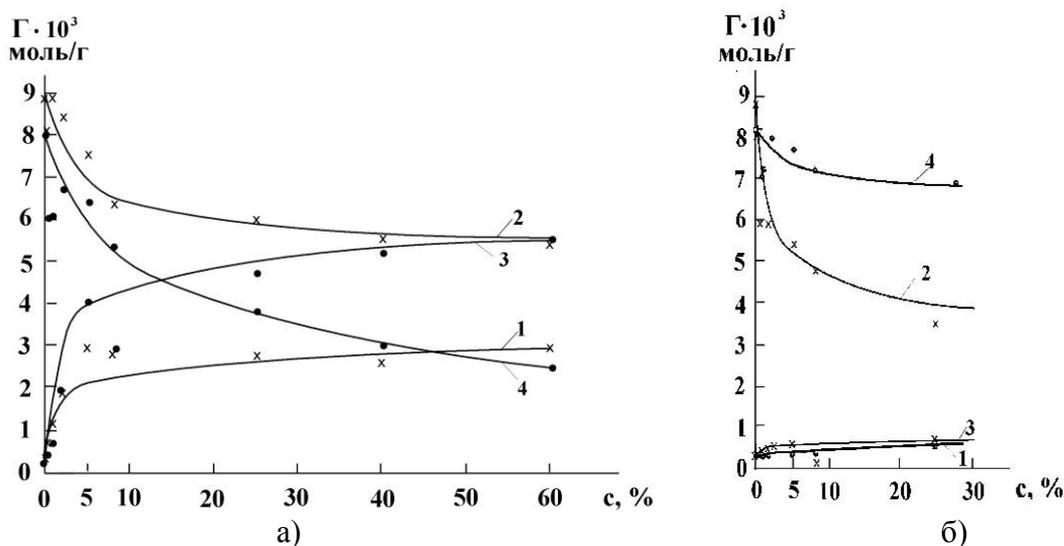


Рисунок 6 - Влияние а) олеиновой кислоты, б) абиетиновой кислоты на способность лигнинов х - березы и • - ели сорбировать: 1, 3 - пары гексана; 2, 4 – пары воды

При этом значения данного показателя у лигнина березы снижаются в 1,5 раза, у лигнина ели 2...2,5 раза. Одновременно возрастает способность лигнинов сорбировать пары гексана.

Осаждение в присутствии абиетиновой кислоты вызывает заметную депрессию гидрофильных свойств лигнина березы (в 2 раза), тогда как способность сорбировать пары воды более высокомолекулярного и более гидрофобного лигнина ели снижается на 15...20% (рисунок 6). Способность лигнина сорбировать пары гексана изменяется в меньшей степени, чем способность сорбировать пары воды, что объясняется изменением удельной поверхности лигнина, доступной для адсорбции паров воды и гексана.

Выявленные различия во взаимодействии поверхности изучаемых лигнинов с компонентами масляной фазы позволяют предположить, что разрушение эмульсии в присутствии лигнинов будет протекать по-разному в зависимости от соотношения олеиновой и абиетиновой кислот в масляной фазе.

Введение в систему абиетиновой кислоты значительно повышает эффективность расслаивания эмульсии. Изменение соотношения абиетиновой и олеиновой кислот в масляной фазе приводит к изменению стабильности изучаемой эмульсии (рисунок 7).

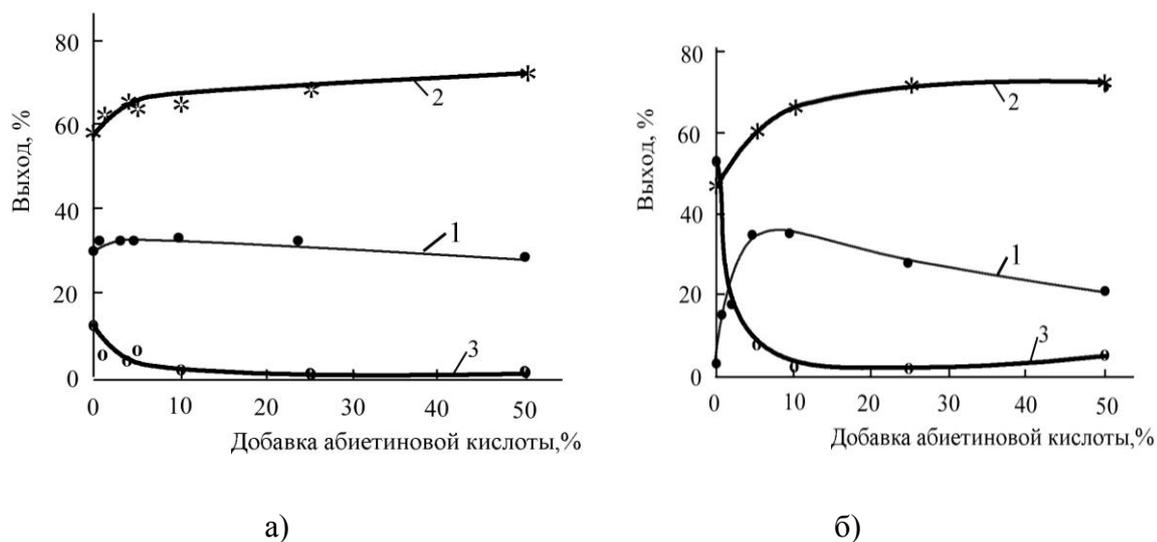


Рисунок 7 - Влияние абиетиновой кислоты на выход: 1 – масляной фазы; 2 – кислой воды; 3 – эмульгированного слоя при стабилизации системы лигнином: а) березы; б) ели

При этом максимальное количество масляной фазы выделяется в интервале концентраций абиетиновой кислоты 5...15% при стабилизации еловым лигнином и 3...25% при стабилизации березовым лигнином. Объем эмульгированного слоя при оптимальном соотношении олеиновой и абиетиновой кислот составляет 1...2%. Объем кислой воды заметно возрастает с увеличением добавки абиетиновой кислоты до

5...7%, далее он изменяется в меньшей степени и остается постоянным при добавке абиетиновой кислоты более 30%.

Характер изменения кривых скорости выделения масляной фазы в зависимости от добавки абиетиновой кислоты в присутствии лигнинов ели и березы аналогичны (рисунок 8). Как и в случае без добавок скорости выделения масляной фазы посте-

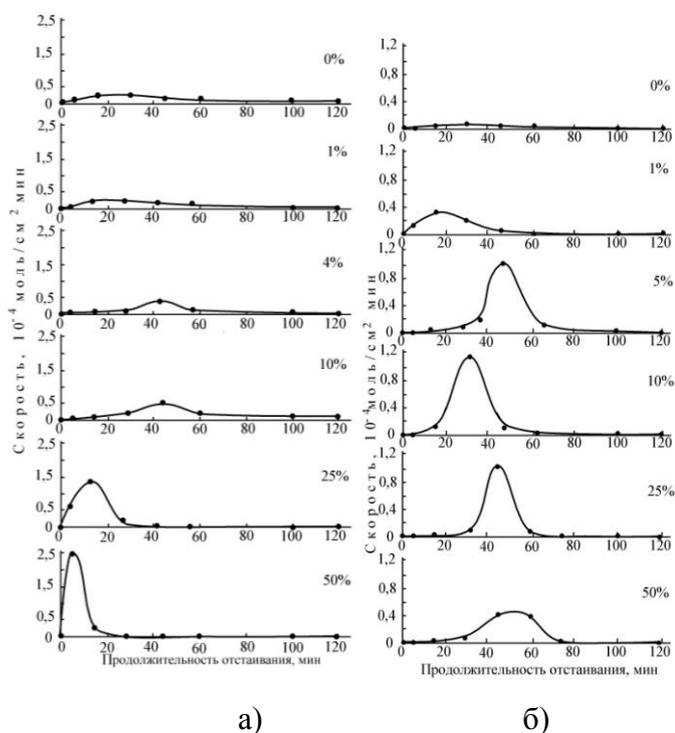


Рисунок 8 – Зависимости скорости выделения масляной фазы от продолжительности отстаивания с добавками абиетиновой кислоты в присутствии лигнинов а) березы, б) ели

пенно возрастают и проходят через максимум. С увеличением доли абиетиновой кислоты в системе наблюдается пропорциональное увеличение значений скорости выделения масла, при этом пики на кривых скорости сужаются. В присутствии елового лигнина введение в систему абиетиновой кислоты в количестве 50% приводит к снижению максимальных значений скорости выделения масляной фазы, а пик становится более размытым. В последнем случае наблюдается некоторое понижение выхода масляной фазы, что можно объяснить повышением вязкости смеси и, соответственно, подвижности, как капель масла, так и всей эмульсии.

В присутствии абиетиновой кислоты характер процесса аналогичен случаю с одной олеиновой кислотой, т.е. процесс разрушения эмульсии на первом этапе протекает за счет отделения дисперсионной среды (водного раствора), сближения капель масла и образования слоя концентрированной эмульсии, в которой в дальнейшем протекает слияние мелких капель и выделение масла в отдельный гомогенный слой. Максимальный выход масляной фазы достигается при стабилизации эмульсии еловым лигнином при соотношении олеиновой и абиетиновой кислот 9:1, при стабилизации березовым - 5÷10:1

## 6. Изучение влияния добавок на устойчивость лигно-талловой эмульсии

Разработанные представления о механизме стабилизирующего действия лигнина указывают на то, что для дестабилизации изучаемой системы с одновременным получением свободного от лигнина масляного слоя, необходимо вытеснить лигнин в водную фазу из поверхностного слоя, например, за счет увеличения его гидрофильности. В соответствии с современными представлениями, такое действие могут оказывать поверхностно-активные вещества. Деэмульгирующий эффект применительно к

изучаемой системе отмечен для лигносульфонатов, относящихся к классу анионно-активных поверхностно-активных веществ, поэтому механизм действия лигносульфонатов был рассмотрен более подробно.

Экспериментальные данные подтверждают, что процесс разрушения лигно-талловой эмульсии подчиняется тем же закономерностям, что и при разложении модельных смесей (рисунок 9а).

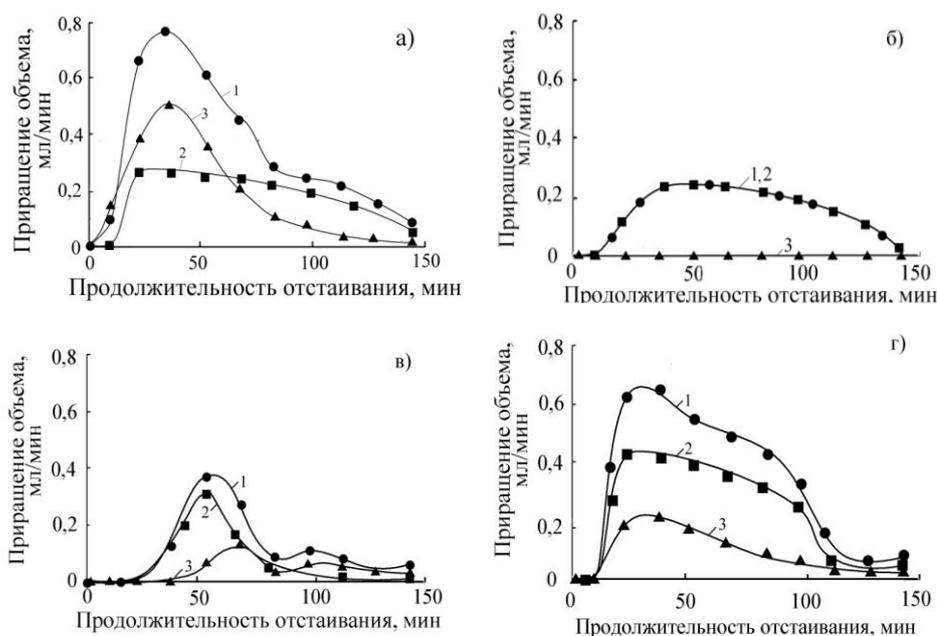


Рисунок 9 - Зависимости приращения объёмов выделившихся фаз: 2 –масляной; 3 – водной; 1 – суммарная кривая от продолжительности отстаивания (в пересчете на 100 мл реакционной смеси) а) без лигносульфонатов; в присутствии б) технического лигносульфоната; в) низкомолекулярной фракции лигносульфоната; г) высокомолекулярной фракции лигносульфоната;

В отличие от опыта сравнения в присутствии лигносульфонатов (рисунок 9 б, в, г) при разрушении эмульсии наблюдается ухудшение отделения водного слоя. Такое поведение эмульсии свидетельствует в пользу адсорбции лигносульфонатов на поверхности сульфатного лигнина, в результате чего последний становится более гидрофильным и, соответственно в процессе разрушения эмульсии лигнин будет либо концентрироваться в водной среде, (что подтверждается повышением мутности кислой воды в присутствии лигносульфонатов), либо обеспечивать повышенное содержание воды в эмульсии, тогда как содержание масла в ней будет пониженным. У низкомолекулярных и, соответственно, более гидрофильных фракций лигносульфонатов эта тенденция проявляется более ярко. Обязательным условием является избирательная адсорбция на поверхности лигнина. Таким образом, понятно, что дестабилизирующие добавки должны хорошо адсорбироваться на поверхности лигнина и придавать ей большую гидрофильность.

Поэтому в качестве добавок были опробованы пентозные и гексозные сахара – ксилоза и глюкоза и полиакриламиды - Праестол-825, Праестол-2515, Праестол-644 (таблица 4).

Таблица 4 - Характеристика фаз, получаемых при разложении сульфатного мыла в присутствии поверхностно-активных веществ

КИСЛАЯ ВОДА					ТАЛЛОВОЕ МАСЛО			
Добавка	рН	Плотность кг/м <sup>3</sup>	СВ, %	Зола, % к СВ	Выход, %	КЧ, мг/г	ЧО, мг/г	СЖН, %
без добавки	4,1	1078	10,8	82,3	73,6	120	123	87,8
глюкоза	5,6	1079	12,2	82,3	64,1	125	126	79,1
ксилоза	5,4	1075	11,7	69,9	61,3	111	118	81,0
Праестол-825 (катионная активность)	5,1	1084	13,1	76,3	81,0	125	125	88,2
Праестол-2515 (анионная активность)	5,2	1078	11,8	72,4	78,5	122	136	85,4
Праестол-644 (неионная активность)	2,9	1077	11,4	62,1	64,9	107	116	80,0

Как показал эксперимент, углеводы проявили себя эффективными стабилизаторами изучаемой системы. И ксилоза, и глюкоза ускоряют процесс образования масляного слоя, но снижают выход таллового масла в 4 раза (таблица 4), увеличивая стабильный объем эмульсии в 1,5 раза. Отделение водной фазы ухудшается незначительно (примерно на 3...5%).

Полиакриламиды ускоряют образование водного слоя, одновременно снижая его равновесный объем. С увеличением объема масляной фазы наблюдается снижение содержания примесей в нем (таблица 4). Добавки, оказывающие стабилизирующий эффект на систему, уменьшают выход таллового масла, и ухудшают его качество, снижая содержание СЖН (сумма смоляных, жирных кислот и неомыляемых веществ).

Эксперименты по подбору поверхностно-активных добавок позволили разработать комбинированную добавку, введение которой не меняет характер процесса расслаивания, но увеличивает интенсивность разрушения лигно-талловой эмульсии примерно в 3 раза. Одновременно наблюдается улучшение качества масла.

Положительный эффект от введения предлагаемой добавки наблюдается в интервале концентраций от 0,1 до 4% (рисунок 11).

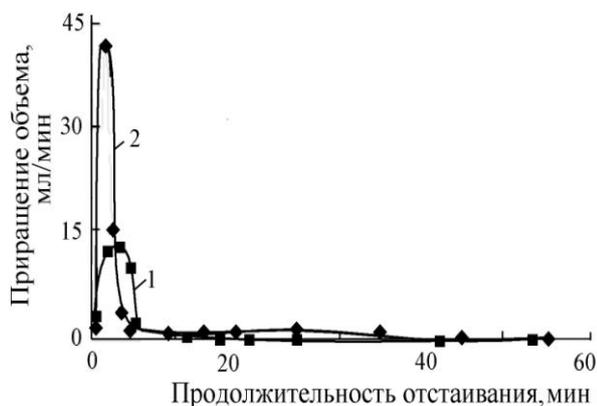


Рисунок 10 – Зависимости приращения объёмов отделившихся фаз от продолжительности отстаивания  
1 – без добавок; 2 – с добавкой

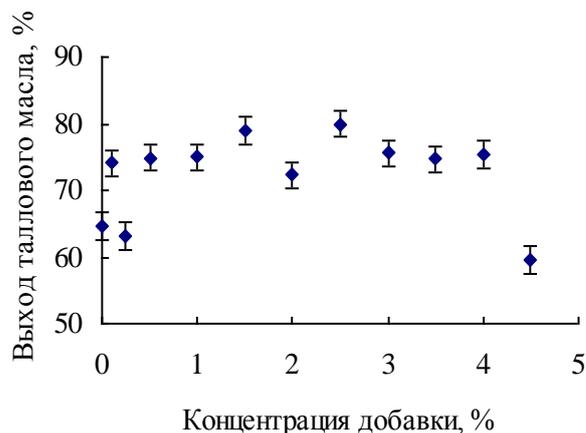


Рисунок 11 – Влияние концентрации комбинированной добавки в реакционной смеси на выход таллового масла (от теоретического)

Таким образом, предложенная комбинированная добавка позволяет ускорить отделение водного слоя и наряду с увеличением выхода и улучшением качества масла значительно уменьшить начальный индукционный период отстаивания и сократить время достижения равновесия системы в 1,5 раза по сравнению с традиционной технологией. Объем лигниновой фазы снижается на 25%.

**В технологической части** предложена усовершенствованная технологическая схема получения таллового масла.

## ВЫВОДЫ

1. На основании изучения влияния гидрофильно-олеофильных свойств и полимолекулярного состава сульфатного лигнина на процесс разделения фаз модельных систем показано, что гидрофильно-липофильное соотношение определяет способность лигнинов стабилизировать эмульсии типа масло-вода.

2. Установлено, что гидрофобные высокомолекулярные лигнины, имеют большее сродство к масляной фазе, способствуют переходу дисперсных частиц масла из эмульгированного в масляный слой. Препараты со средними значениями молекулярных масс ( $M_w = 4000 \dots 15000$ ), характеризуются балансом гидрофильно-олеофильных свойств и проявляют сродство, как к масляной, так и к водной фазе, в результате чего эффективно стабилизируют эмульсию масло в воде. Гидрофильные низкомолекулярные лигнины ( $M_w < 4000$ ) склонны распределяться в водном слое, чем объясняется эффективное разделение эмульсии в их присутствии.

3. Экспериментально показано, что процесс разрушения гетерогенной системы масло - вода, стабилизированной сульфатным лигнином, протекает в две кинетически различающиеся стадии: первая – быстрая, при которой наблюдается интенсивное выделение водного слоя, вторая – медленная, характеризуется формированием

масляного слоя. Отделение дисперсионной среды на первой стадии обеспечивает условия для слияния капель масла и выделения дисперсной фазы в самостоятельный слой.

4. Изучено влияние условий осаждения (рН) лигнинов на свойства их поверхности. Установлено, что лигнины, выделенные при неполном осаждении (рН около 5), а также лигнины, свойства которых изменены при сильном кислотном воздействии, характеризуются повышенной гидрофильностью. Показано, что влияние условий осаждения на стабилизирующую способность лигнинов ели и березы различно.

5. Показано, что добавка олеиновой и абиетиновой кислот в процессе осаждения сульфатного лигнина приводит к уменьшению гидрофильности выделенных лигнинов. Гидрофобность поверхности лигнинов, выделенных в присутствии олеиновой кислоты, выше, чем у выделенных в присутствии абиетиновой кислоты. Установлено, что лиственные и хвойные сульфатные лигнины, имеющие различную природу поверхности, по-разному адсорбируют компоненты масляной фазы. Максимальный выход масляной фазы достигается при стабилизации эмульсии еловым лигнином при соотношении олеиновой и абиетиновой кислот в смеси 9:1, при стабилизации березовым - 5÷10:1.

6. Установлено, что поверхностно-активные добавки позволяют повысить эффективность процесса получения талового масла за счет ускорения отделения водного слоя, увеличения выхода и улучшения качества талового масла. На примере лигносульфонатов показано, что поверхностно-активные вещества способны диспергировать в водную фазу наряду с лигнином и капли масла.

7. Разработаны рекомендации по модернизации типовой непрерывно действующей установки получения талового масла, которые заключаются в применении дестабилизирующей добавки и позволяют сократить расход чистой воды, и свежей серной кислоты за счет замены воды разбавления кислой водой от разложения сульфатного мыла.

***Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:***

1. Селиванова Н.В., Селянина С.Б. Пути снижения сброса смолистых веществ в сточные воды ЦБК / Международный молодежный экологический форум стран Баренц-региона, материалы форума, Архангельск, 2-5 июля 2001г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. – 2001. – С.169-170.

2. Селянина С.Б., Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е. Селиванова Н.В., Труфанова М.В. Снижение нагрузки на окружающую среду путем усовершенствования технологии получения талового масла / Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения, материалы междуна-

родной конференции, Архангельск, 17-22 июня 2002г. – Архангельск: Изд-во «Правда Севера». – 2002. - Том 2. - С.527-532.

3. Selyanina S.B., Selivanova N.V., Afanasiev N.I., Makarevich N.A., Teltevskaia S.E., Trufanova M.V. Influence of solid phase components on process of receipt of tall oil products / 7<sup>th</sup> EWLP, poster presentations, Turku/Abo, Finland. - 2002. - P.509-512.

4. Селянина С.Б., Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е. Селиванова Н.В. Влияние адсорбции лигносульфонатов на сульфатном лигнине (в присутствии таллового масла) на процесс разделения водно-талловой эмульсии // Журнал прикладной химии. - 2002. – Том 75. – Выпуск 11. - С.1910-1914.

5. Селиванова Н.В., Селянина С.Б. Влияние таллового масла на адсорбционную способность сульфатного лигнина / Международная молодежная конференция «Экология 2003», тезисы конференции, Архангельск, 17-19 июня 2003г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. - 2003. - С.126.

6. Селянина С.Б., Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е. Селиванова Н.В., Труфанова М.В. Совершенствование технологии производства талловых продуктов // Журнал Инновации. - 2003. - №4. - С.67-70.

7. Selyanina S.B., Selivanova N.V., Afanasiev N.I., Trufanova M.V. The model investigations of the behaviour of heterogeneous systems with participation of lignin and extractive substances / 8<sup>th</sup> EWLP, poster presentations, Riga, Latvia. - 2004. - P.285-289.

8. Селиванова Н.В., Селянина С.Б., Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Труфанова М.В. Влияние активирующих добавок на процесс выделения таллового масла / III Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ», материалы конференции, Саратов, 7-10 сентября 2004г. – Саратов: Изд-во Саратовской губернской торгово-промышленной палаты. – 2004. - С.328-329.

9. Selyanina S.B., Afanasiev N.I., Selivanova N.V., Trufanova M.V., Shulgin V.S., Kasyanov D.S. Stabilization effect of microparticles of sulfate lignin on water-oil emulsion / 7<sup>th</sup> ILI Forum, oral presentations, Barcelona. – 2005. P.83-85.

10. Селиванова Н.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И., Шульгин В.С., Касьянов Д.С. Влияние полимолекулярных свойств на поведение сульфатного лигнина в гетерогенных системах типа масло – вода / Международная конференция «Физикохимия лигнина», материалы конференции, Архангельск, 3-6 июля 2005г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. – 2005. С.48-51.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями присылать по адресу: 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Архангельский государственный технический университет. Диссертационный совет Д 212.008.02.