

Химическая активация процесса производства талловых продуктов

Н. И. Афанасьев, Н. А. Макаревич, Н. В. Селиванова,
д.х.н., гл. н.с. д.х.н., проф., гл.н.с. м.н.с.

С. Б. Селянина, С. Е. Тельтевская, М. В. Труфанова,
к.т.н., с.н.с. к.х.н., с.н.с. м.н.с.

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

При утилизации компонентов черного сульфатного щелока наблюдается потеря смолистых экстрактивных веществ со сточными водами.

Изучение межфазовых взаимодействий показало, что система талловое масло — кислая вода — лигнин относится к типу «масло в воде». Лигнин экранирует поверхность раздела фаз, предотвращая коалесценцию капель масла и стабилизируя эмульсию. Охарактеризовано влияние свойств лигнина на стабилизацию эмульсионного слоя.

Оценка влияния различных добавок на процесс разделения реакционной смеси позволила выбрать наиболее эффективный деэмульгатор, использование которого приводит к существенному увеличению выхода таллового масла и улучшению его качества.

When utilizing of components of black sulfat liquor the pollution by resinous substances has been observed. It may be the reason of increasing of sewage toxicity.

Results of studies on interphase interactions allow to state that a system tall oil — spend acid — lignin may be related to type «oil — in — water». Lignin is covering border phase surface preventing coalescence of oil particles and stabilizing emulsion. Influence of lignin properties on stability of emulsion layer has been established.

Effect of the various additives on process of stratification of reaction mixture when obtaining tall oil has been studied. The most effective demulsification agent has been chosen. It is stated that the using of this additive leads to increasing of yield of tall oil and improving quality.

В современных условиях необходимость усовершенствования технологии производства талловых продуктов вызвана проблемами экономической эффективности целлюлозно-бумажного производства, а также требованиями охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов.

Целлюлозно-бумажная промышленность в современных условиях относится к важным бюджетообразующим

отраслям. На отечественных предприятиях, как и в большинстве стран мира, преимущественно применяется сульфатный способ производства целлюлозы, одним из основных преимуществ которого является отлаженная схема регенерации варочных реагентов, включающая в себя технологическую стадию выделения сульфатного мыла с последующим получением на его основе талловых продуктов.

Талловое масло и продукты его переработки (талловые жирные кислоты, талловая канифоль, дистиллированное талловое масло, легкое талловое масло), а также биологически активные соединения (нейтрол, фитостерин и др.) широко востребованы различными отраслями промышленности и сельского хозяйства.

Существующие способы переработки сульфатного мыла несовершенны, в результате чего в производстве теряется до 50% смолистых веществ. Соответственно, сброс смолистых веществ в стоки целлюлозно-бумажных предприятий повышается в 4–5 раз, и даже после очистки и разбавления этот показатель значительно превышает ПДК [1]. С экологической точки зрения, сульфатное мыло внесено в список приоритетных показателей для контроля сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий в связи с высокой токсичностью его компонентов и, соответственно, негативным влиянием на окружающую среду. ПДК сульфатного мыла 0,1 мг/дм³, смоляных кислот (по абиетиновой) 0,001 мг/дм³, т.е. по токсичности смоляные кислоты близки к фенолам [2].

Из-за нестабильного состава и ухудшения качества сырья в последние 20 лет наблюдается устойчивая тенденция увеличения сброса смолистых веществ в стоки ЦБП, в результате чего снижается выход талловых продуктов и, соответственно, экономическая эффективность производства при одновременном росте техногенного прессинга на окружающую среду. Поэтому проблема утилизации экстрактивных смолистых веществ черных щелоков от сульфатной варки целлюлозы на сегодняшний день приобрела особое звучание.

Выделение сульфатного мыла является необходимой стадией регенерации варочных реагентов сульфатно-целлюлозного производства. Основным экономически целесообразным на сегодняшний день направлением при переработке сульфатного мыла является получение таллового масла с последующей его дистилляцией или ректификацией под вакуумом. Как показывает

анализ работы целлюлозно-бумажных предприятий, основные потери смолистых веществ связаны с процессом выделения таллового масла (рис. 1).

шеств (суммы СЖН) и кислотное число (КЧ), увеличивается доля нежелательных примесей (воды и лигнина) выше уровня, регламентируемого тре-

ее устойчивости целесообразно, в первую очередь, установить тип эмульсии и ее строение.

В результате исследования коллоидно-химических свойств лигно-талловой эмульсии было установлено, что система относится к типу «масло в воде». Лигнин склонен располагаться на межфазной поверхности (рис. 2). 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.

Известно, что механизм стабилизации эмульсий зависит от гидрофильности и олеофильности твердого эмульгатора.

Данные для оценки гидрофильных и олеофильных свойств исследуемых сульфатных лигнинов (табл. 2) получены вакуумно-статическим методом по адсорбции паров воды и набора нор-

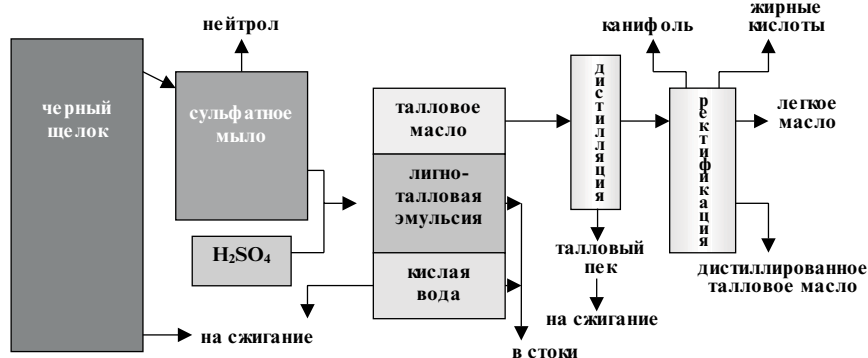


Рис. 1. Структура образования отходов и получения товарных продуктов при утилизации черного сульфатного щелока

Увлекаемый в составе черного щелока сульфатным мылом лигнин в результате взаимодействия с кислотой переходит в нерастворимое состояние и образует так называемую лигниновую фазу (ЛФ), или лигно-талловую эмульсию (ЛТЭ), которая наряду с лигнином (табл. 1) содержит значительные количества таллового масла и кислой воды.

Пропорционально росту массовой доли лигнина в сульфатном мыле, наблюдается увеличение количества лигно-талловой эмульсии (табл. 1) и, соответственно, потерь смолистых веществ за счет увлечения их в эмульгированный слой. Параллельно ухудшается качество таллового масла по основным показателям: снижается суммарное содержание смоляных и жирных кислот и неомыляемых ве-

ществами технических условий, что при ректификации масла неизбежно приведет к концентрированию смолистых веществ в пековой фракции, являющейся отходом производства.

Для образца лиственного сульфатного мыла влияние содержания лигнина проявляется сильнее, чем для хвойного. Этот факт хорошо согласуется с отличиями в составе лигниновой фазы. Массовая доля лигнина в лигно-талловой эмульсии, образующейся при разложении образцов лиственного мыла, в 2,2-2,8 раза ниже, чем в ЛТЭ из хвойного сульфатного мыла.

Таким образом, лигно-талловая эмульсия — это многокомпонентная трехфазная система двух несмешивающихся жидкостей и твердофазного лигнина. Для описания подобной системы и направленного регулирования

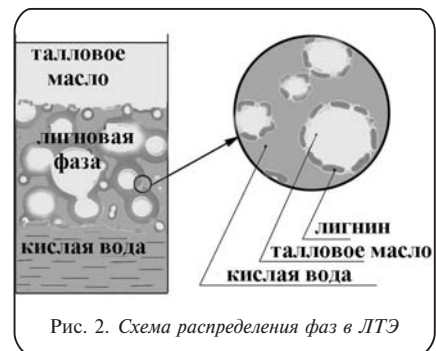


Рис. 2. Схема распределения фаз в ЛТЭ

мальных углеводородов (пентана, гексана, гептана — чтобы исключить фактор неопределенности по полярности фаз) при температурах 20, 30 и 40°C с последующим расчетом дифференциальных теплот адсорбции, отнесенных к степени заполнения поверхности лигнинов, равной 0,5 (при полумонослоемном заполнении, условно принятом за стандартное).

Сопоставление данных таблиц 1 и 2 позволяет сделать вывод, что стабильность изучаемой системы и, соответственно, выход таллового масла в значительной степени определяются гидрофильными и олеофильными свойствами лигнина, входящего в состав композиции.

Для разработки системы воздействия, направленных на разрушение лигно-талловой эмульсии, помимо структуры, необходима информация о поведении системы в течение времени.

Изучение агрегативной устойчивости образующихся при разложении сульфатного мыла фаз позволило условно выделить три стадии процесса, причем продолжительность первой и второй стадий хорошо коррелирует с содержанием лигнина в системе (табл. 3).

Характеристика сульфатного мыла, полученных из него таллового масла и лигниновой фазы

Показатель	Лиственное мыло					Хвойное мыло				
	Сульфатное мыло									
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	
	Талловое масло									
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	
КЧ, мг КОН/г	142	140	132	115	113	142	135	130	119	
	Лигниновая фаза									
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 а.с.в.										

* величина дана в пересчете на а.с.в.

Таблица 2

Характеристика образцов сульфатного лигнина

№	Место отбора, преобладающая порода	pH осажде-ния	Степень олеофильности	Степень гидрофильности	Содержание лигнина Классона, %
1	Хвойный поток СЦБК ель	3.0	0.78	0.22	88,1
2	Хвойный поток СЦБК ель	2.6	0.75	0.25	88,5
3	Лиственный поток АЦБК береза	2.5	0.70	0.30	90,2
4	Лиственный поток АЦБК береза	3.5	0.62	0.38	91,4
5	Хвойный поток СЦБК сосна	2.5	0.58	0.42	91,9
6	Хвойный поток СЦБК сосна	3.5	0.53	0.47	91,0

По-видимому, на первой стадии масло распределено в водной среде в виде мелких капель, достаточно далеко удаленных друг от друга, что затрудняет их контакт 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, как показано на рис. 3, где состоянию системы в начальный момент отстаивания соответствует *схема а*, на первой стадии — *схема б*, на второй — *схема в*, а при достижении равновесия — *схема г*. Далее, на втором этапе процесса, под действием выталкивающих сил 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 пленки, препятствует полному расслоению системы, чему соответствует третья стадия процесса — близкое к равновесному состояние системы.

Кроме лигнина, значительное влияние на процесс разложения сульфатного мыла оказывают соли кальция. Исследования показали, что кальций, содержащийся в черных щелоках в виде солей, при отстаивании кон-

центрируется в слое сульфатного мыла: содержание кальция в укреплённом черном щелоке составляет 0,4 мг/г (к абс. сух. веществу), а в сульфатном мыле — 5,3 мг/г. Это объясняется высокой поверхностной активностью натриевых солей смоляных и жирных кислот. Присутствие кальция в сульфатном мыле снижает выход таллового масла в 1,5–2 раза.

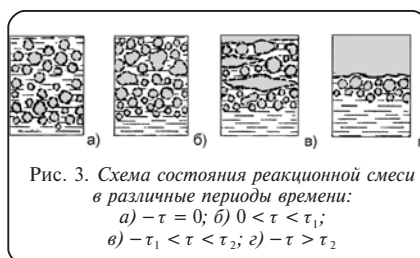


Рис. 3. Схема состояния реакционной смеси в различные периоды времени: а) — $\tau = 0$; б) $0 < \tau < \tau_1$; в) $\tau_1 < \tau < \tau_2$; г) $\tau > \tau_2$

Исследования коллоидно-химических закономерностей поведения изучаемой системы в присутствии лигнина, а также литературных данных по стабильности эмульсий [3], позволили разработать комбинированную добавку, введение которой существенно интенсифицирует процесс выделения масляной фазы из реакционной смеси (рис. 4). В этом случае значительно уменьшается начальный индукционный период отстаивания,

Таблица 3

Характеристика процесса разрушения лигно-талловой системы

Содержание лигнина в системе, %	Продолжительность стадии, мин.		Устойчивость ЛТЭ, мин.	Скорость разрушения ЛТЭ, мин. ⁻¹
	первой	второй		
0,82	5	20	12	3,41
1,37	5	50	39	0,75
2,24	10	40	40	0,82
4,07	20	70	60	0,64
5,11	25	75	—	0,53
7,79	30	—	—	0,08

увеличивается в 2,5–3 раза скорость процесса и выход таллового масла с одновременным улучшением основных показателей его качества, что дополнительно свидетельствует об эффективности разделения фаз.

Введение добавки приводит к улучшению процесса расслаивания ре-

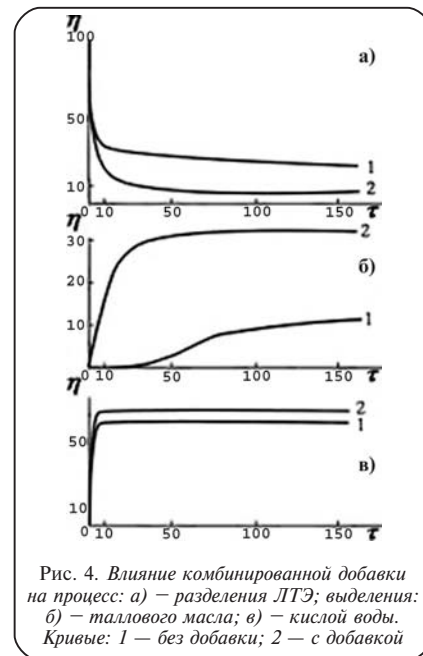


Рис. 4. Влияние комбинированной добавки на процесс: а) — разделения ЛТЭ; выделения: б) — таллового масла; в) — кислой воды. Кривые: 1 — без добавки; 2 — с добавкой

акционной смеси и в случае стабилизации ее солями кальция (рис. 5). Объем лигниновой фазы снижается примерно на 25%, выход таллового масла возрастает в 1,5 раза. Параллельно с водой на разбавление мыла использо-

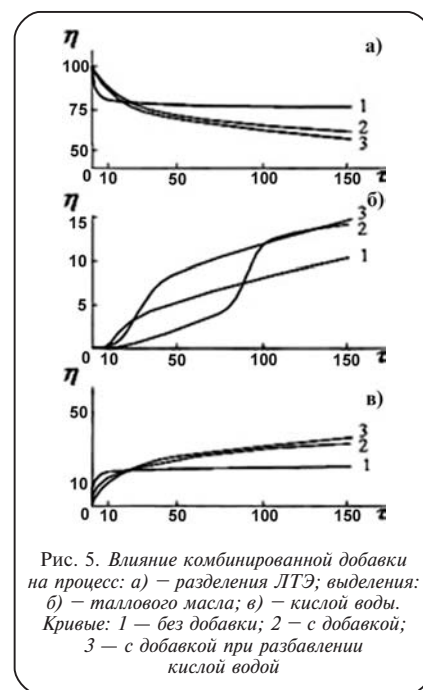


Рис. 5. Влияние комбинированной добавки на процесс: а) — разделения ЛТЭ; выделения: б) — таллового масла; в) — кислой воды. Кривые: 1 — без добавки; 2 — с добавкой; 3 — с добавкой при разбавлении кислой водой

валась оборотная кислая вода. Ранее активно прорабатывался вопрос сокращения водопотребления и расхода

ной кислоты для разложения сульфатного мыла за счет замены воды разбавления кислой водой [4, 5]. Данное технологическое решение не было внедрено из-за того, что в результате образуется устойчивая эмульсия, и, соответственно, снижается выход и ухудшается качество таллового масла. При введении предлагаемой добавки наблюдается обратный эффект. Использование кислой воды позволяет несколько увеличить выход таллового масла без изменения его качества.

На основе экспериментальных данных были внесены изменения в типовую схему установки по получению таллового масла и выполнены технико-экономические расчеты, которые показали, что предлагаемые мероприятия:

- снижают сброс наиболее токсичных компонентов древесины —

смоляных кислот в сточные воды в 1,7-3,1 раза;

- позволяют увеличить скорость процесса получения таллового масла примерно в 1,3 раза с одновременным улучшением качества товарной продукции;
- приводят к сокращению водопотребления и снижению расхода серной кислоты за счет использования кислой воды вместо чистой воды разбавления;
- параллельно снижается выброс в атмосферу дурнопахнущих соединений;
- предлагаемое технологическое решение не требует больших капиталовложений и значительных изменений существующих установок получения таллового масла. Согласно проведенным экономи-

ческим расчетам, себестоимость таллового масла снижается на 7%.

Литература

1. С. Б. Селянина, Н. А. Макаревич, Н. И. Афанасьев, С. Е. Тельтевская, Н. В. Селиванова, Н. В. Труфанова. Снижение нагрузки на окружающую среду путем усовершенствования технологии получения таллового масла // В сб.: Мат. межд. конф. «Экология северных территорий России», Архангельск, 2002. Т. 2. С. 527-532.
2. Ю. И. Скурлатов, Н. Е. Гусельникова, Е. В. Штамм и др. Экоотоксикологические особенности сточных вод предприятий лесопромышленного комплекса // Водоснабжение и сан. техника. 1998. № 2. С. 24-28.
3. Эмульсии / под ред. Ф. Шермана / Пер. с англ. А. А. Абрамзона. Л.: Химия, 1972. 448 с.
4. N. G. Lewis, D. A. J. Goring, A. Wong // Canads J. Chem. 1983. Vol. 61. P. 416-420.
5. Б. Д. Богомолов, С. А. Сапожников, О. М. Соколов и др. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. // М., 1989.

