

На правах рукописи



Старжинская Елена Валерьевна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫВКИ
СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ИЗ СМЕСИ ЩЕЛОКОВ ОТ ВАРКИ
ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД**

4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки
древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель: **Третьяков Сергей Иванович**
кандидат технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)
федеральный университет
имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры
геологии, горных работ и стандартизации

**Официальные
оппоненты:** **Рощин Виктор Иванович**
доктор химических наук, старший научный
сотрудник, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический университет
имени С.М. Кирова», заведующий кафедрой
технологии лесохимических продуктов, химии
древесины и биотехнологии

Демьянцева Елена Юрьевна
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет промышленных
технологий и дизайна», доцент кафедры
физической и коллоидной химии

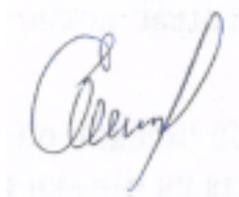
Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
университет науки и технологий имени
академика М.Ф. Решетнева»

Защита диссертации состоится **«23» октября 2025 года в 14:00 часов** на заседании диссертационного совета 24.2.424.01 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, аудитория 1-401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» и на сайте <http://www.usfeu.ru>

Автореферат разослан « » _____ 2025 г

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Шишкина Елена Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Комплексная химическая переработка растительного сырья с использованием наилучших доступных технологий (НДТ) позволяет из одного и того же объема древесины за счет увеличения выхода основной продукции и снижения твердых отходов производства, направляемых на сжигание и захоронение на полигоне, а также сокращения сбросов и выбросов загрязнений в окружающую среду, производить широкий ассортимент побочной продукции, повысить экологическую безопасность производства и получить больший доход от переработки 1 пл. м. куб. заготовленной древесины.

Сульфатное производство целлюлозных полуфабрикатов получило широкое распространение благодаря возможности регенерировать минеральную часть отработанных щелоков, а также получать тепловую энергию от сжигания органической части в процессе регенерации. Каждая отдельная стадия производства целлюлозы модернизируется в соответствии с принципами НТД. Но даже при современном уровне развития технологий имеются проблемы с переработкой и утилизацией побочных продуктов. Смолистые экстрактивные вещества, выделяемые в виде т.н. сульфатного мыла, являются ценным побочным продуктом. Сульфатное мыло является важным сырьём для производства таллового масла, которое впоследствии используется в синтезе поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых в составе смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) и в кожевенной промышленности в качестве заменителя жиров. Кроме того, талловое масло выступает в роли флотореагента при флотации руд. Полученное талловое масло подвергают процессу ректификации, позволяющему разделить его на различные компоненты, такие как жирные кислоты, таловая канифоль, дистиллированное талловое масло, лёгкое талловое масло и таловый пек.

Актуальность и степень разработанности темы. При производстве сульфатной целлюлозы регенерируется 97% химических реагентов варочного щелока: NaOH и Na₂S. Для поддержания эффективности работы системы регенерации химикатов требуется максимально полное удаление из черного щелока сульфатного мыла, которое по своим свойствам является ПАВ, как ухудшающим работу выпарной станции, так и способствующим быстрому образованию отложений на теплопередающих поверхностях выпарных аппаратов. Вывод выпарных аппаратов на дополнительную промывку снижает производительность выпарных станций, а также более высокая (в 2,5 раза) теплотворная способность сульфатного мыла по сравнению с веществами черного щелока в содорегенерационном котле. Все это вместе приводит к снижению производства белого щелока, что в свою очередь сокращает выработку целлюлозных полуфабрикатов.

Смешение щелоков с различных производств перед упариванием с целью повышения сухих веществ энергетически выгодно, но для съема мыла не всегда создаются благоприятные условия. Выход мыла при неоптимальных условиях снижается, вместе с тем снижаются и качественные показатели – получаемое мыло рыхлое, содержит большое количество щелока. Переработка сульфатного мыла с большим количеством остаточного черного щелока (порядка 30%),

содержащего растворенный лигнин, волокно и карбонат кальция, вызывает большие трудности в производстве таллового масла.

Известно, что лигнин в кислой среде выпадает в осадок и сорбирует на своей поверхности талловое масло, вызывая при этом потери и загрязнение товарного СТМ остаточным лигнином, что снижает выход продуктов его ректификации. В связи с этим, целесообразно максимально извлекать сульфатное мыло из щелоков при их регенерации; из снятого сульфатного мыла удалять остатки щелока до стадии получения таллового масла. Таким образом, процессы, обеспечивающие более полный съём сульфатного мыла с минимальным в нем содержанием остаточного щелока, а также дополнительная очистка мыла от остаточного количества веществ черного щелока являются актуальными направлениями исследований.

Необходимо подчеркнуть, что вследствие присутствия нейтральных веществ, концентрация которых в сульфатном мыле после варки лиственных пород составляет около 30% от суммы СЖН, а в мыле смешанных хвойных и лиственных щелоков достигает 20% от суммы СЖН, наблюдается уменьшение выхода продуктов ректификации СТМ на 10-15%. Эти нейтральные вещества, взаимодействуя со смоляными и жирными кислотами в процессе ректификации СТМ, полученного из смешанных щелоков, образуют сложные эфиры, которые затем переходят в пек, являющийся отходом производства. Помимо этого, наличие нейтральных веществ в продуктах ректификации приводит к снижению их кислотного числа, что характеризует качество этих продуктов по содержанию смоляных и жирных кислот, и негативно влияет на их потребительские характеристики. В связи с изложенным выше, разработка комплексной технологии, включающей более полное снятие сульфатного мыла и его облагораживание является актуальной задачей исследования.

Для наиболее полного съема сульфатного мыла из смешанных щелоков от варки полуцеллюлозы с использованием зеленого щелока из древесины березы и осины и от варки хвойной целлюлозы высокого выхода на белом щелоке из древесины ели и березы требуется определить условия (концентрация сульфатного мыла, электролитов, рН щелока, температура), обеспечивающие сдвиг процесса мицеллообразования и коагуляции коллоидных частиц в сторону образования грубодисперсного мыла.

Для наиболее полного удаления веществ отработанного щелока из сульфатного мыла, извлеченного из смеси щелоков, необходимо подобрать режимные параметры промывки и отстаивания (промывной раствор, температура смешения мыла с промывной жидкостью, температура и продолжительность отстаивания, расход промывной жидкости и др.). Удаление черного щелока из сульфатного мыла позволит эффективнее проводить процесс его разложения, снизить выбросы загрязняющих веществ на очистку, сократить расход серной кислоты, увеличить выход таллового масла и улучшить его товарные характеристики по содержанию лигнина.

По данной тематике имеются работы, как среди отечественных исследователей (Якубова О.С., 2022, Глуханов А.А., 1999), так и зарубежных (В.В. Bowls, 2013,

D.Foran, 2008) но комплексного изучения извлечения сульфатного мыла из смеси отработанных щелоков и дальнейшей его переработки проведено не было.

Объект и предмет исследования. В качестве объекта исследования использовали различные производственные образцы смесей щелоков Архангельского ЦБК и сульфатного мыла из смеси щелоков.

Предмет исследования – технология выделения сульфатного мыла и его облагораживания.

Цель работы – совершенствование технологии промывки сульфатного мыла из смеси щелоков. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить состав смеси щелоков, полученных от варки лиственной полуцеллюлозы с зеленым щелоком и хвойной целлюлозы с белым щелоком.
2. Исследовать влияние технологических параметров и химических добавок на съем мыла из смеси щелоков, полученных от варки лиственных пород – на зеленом щелоке и хвойных пород древесины на белом щелоке (в соотношении 85:15).
3. Изучить возможность промывки сульфатного мыла различными щелочными растворами и сравнить их эффективность по облагораживанию мыла.
4. Разработать математическую модель эффективности промывки сульфатного мыла из смеси щелоков в зависимости от режимных параметров промывки.
5. Усовершенствовать технологическую схему щелочной промывки (облагораживания) сульфатного мыла из смеси щелоков и провести технико-экономическую оценку разработанной технологии.
6. Провести опытно-промышленные испытания технологии облагораживания сульфатного мыла.

Научная новизна. Впервые изучен состав экстрактивных смолистых веществ смеси щелоков и мыла, снятого со смеси щелоков. Установлено, что в щелок от варки полуцеллюлозы переходит значительное количество нейтральных компонентов, включая эфиры жирных кислот и терпены: сквален, лимонен и геранилгераниол. Впервые установлены граничные режимы параметров извлечения сульфатного мыла из смеси щелоков: температура 80–85°C, плотность 1167–1170 кг/м³, продолжительность отстаивания 5 ч. Установлено положительное влияние добавок на выделение сульфатного мыла из смеси щелоков различной плотности и определены оптимальные расходы добавок: при расходе НПАВ и АПАВ – 45 г/м³, выход мыла со слабых щелоков увеличился на 9 и 15% соответственно. Научно обоснована и доказана возможность промывки сульфатного мыла из смеси щелоков от варки полуцеллюлозы из лиственных пород древесины с использованием зеленого щелока и варки целлюлозы высокого выхода на белом щелоке. На основе результатов экспериментальных исследований процесса промывки установлено, что для промывки сульфатного мыла из смеси щелоков целесообразно применять отработанный раствор гидроксида натрия с концентрацией 8-10 %.

Теоретическая и практическая значимость. На основании результатов исследований разработана, запатентована и практически реализована технология промывки (облагораживания) сульфатного мыла щелочными растворами

различной концентрации, позволяющая повысить выход и улучшить качество сульфатного мыла и полученного из него сырого таллового масла (СТМ).

Личный вклад автора состоит в выполнении аналитического обзора литературных источников, разработке метода проведения исследования, планировании, получении и интерпретации экспериментальных данных, формулировании выводов и рекомендаций перед публикацией, подготовке научных статей.

Соответствие паспорту научной специальности. Область исследования соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК РФ 4.3.4 «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины», (п.2. Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки, п.4. Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования состава экстрактивных смолистых веществ смеси щелоков, и полученного из нее сульфатного мыла методом газовой хроматографии – масс-спектрографии (ГХ-МС);
2. Математическая модель процесса получения сульфатного мыла из смеси щелоков;
3. Граничные режимы процесса съема сульфатного мыла из смеси щелоков в выбранном диапазоне влияющих параметров;
4. Результаты экспериментальных исследований применения химических добавок для повышения выхода сульфатного мыла из смеси щелоков;
5. Усовершенствованная технологическая схема промывки сульфатного мыла щелочными растворами.

Методология и методы диссертационного исследования. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены путем проведения спланированного эксперимента, анализа экспериментальных и статистических данных, обобщением данных, полученных из научной литературы. В работе использованы следующие методы: экстракционно-гравиметрический, газовая хроматография, масс-спектрометрия, тензометрия, вискозиметрия.

Апробация результатов. Материалы диссертации представлены на международных конференциях: «Современная наука и молодежь» (Махачкала, 2011), «Возобновляемые растительные ресурсы и органическая химия» (Санкт-Петербург (пос. Репино), 2013), «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2019, 2021, 2023), «Экологические аспекты современных технологий в химико-лесном комплексе» (Архангельск, 2022, 2024).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 14 научных трудов, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 2, в 1 патенте на изобретение.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, аналитический обзор литературы, методическую часть, экспериментальную

часть, включающую 3 раздела, технологическую схему промывки сульфатного мыла и ее описание, экономическую часть, выводы и рекомендации, список принятых сокращений, список использованной литературы и четыре приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, включая 39 рисунков, 50 таблиц. Библиография содержит 193 наименования.

Во введении приведено обоснование работы. **В аналитическом обзоре литературы** представлен анализ состава смолистых веществ щелоков от варки различных пород древесины, выделенных в виде СМ, описаны технологические решения для более полного удаления смолистых веществ из щелока, рассмотрены возможные технологические затруднения при переработке СМ и способы подготовки его к переработке. На основании анализа литературных данных обоснована актуальность темы данной диссертационной работы, поставлены цели и задачи. **Методическая часть** включает методики проведения испытаний.

Экспериментальная часть состоит из 3 разделов.

В первом разделе составлен материальный баланс смолистых веществ для оценки эффективности съема мыла, определения их потерь со стоками, поиска путей более полного извлечения (рис. 1).

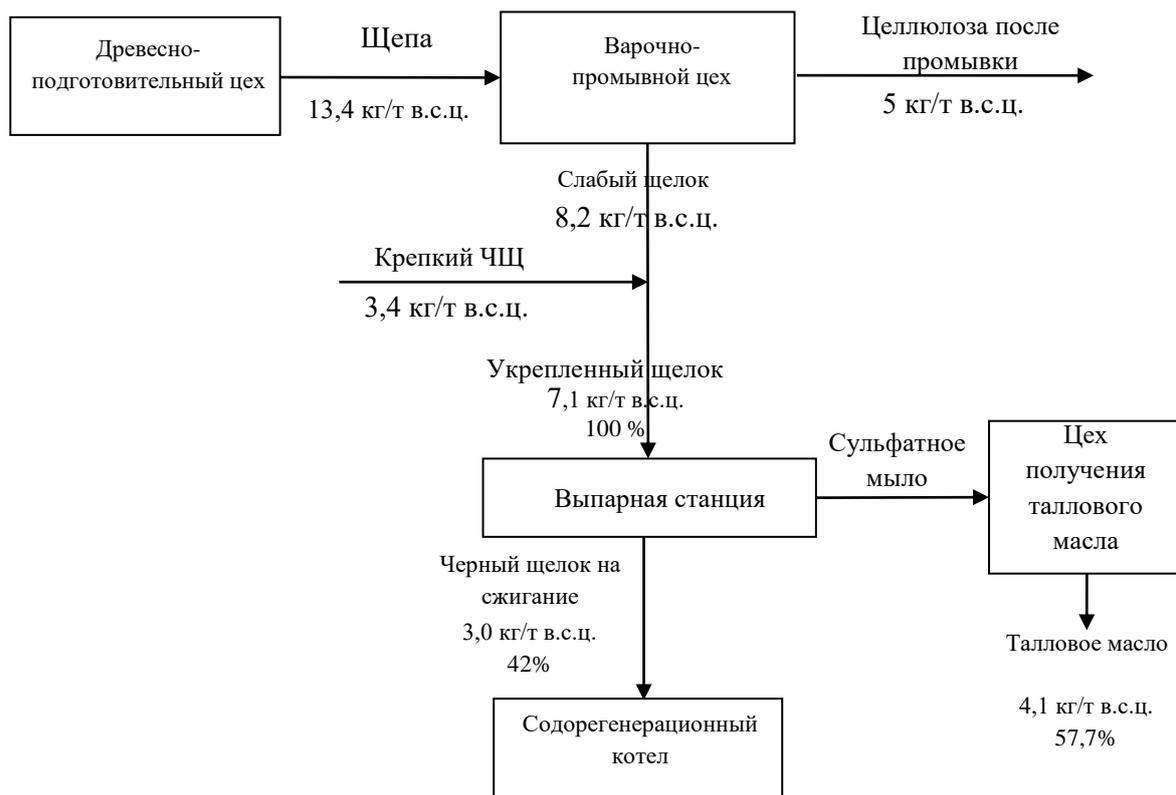


Рис. 1 – Поступление смолистых веществ с древесным сырьём в варочный цех и их прохождение по стадиям технологического процесса (в пересчёте на СМ)

В результате анализа данных определено, что имеется определенный резерв повышения выхода ТМ за счет стадий упаривания ЧЩ и разложения СМ серной кислотой, где суммарные потери достигают 42 %. От всей суммы смолистых веществ, приходящих со щепой, в виде масла удастся извлечь только 58 %.

Определен групповой состав СЭВ смеси щелоков от варки различных пород древесины и СМ, снятого с укрепленного и полуупаренного щелоков (рис. 2).

Смесь отработанных щелоков (СВ=18%)

СМ из смеси щелоков

Крепкий щелок на сжигание

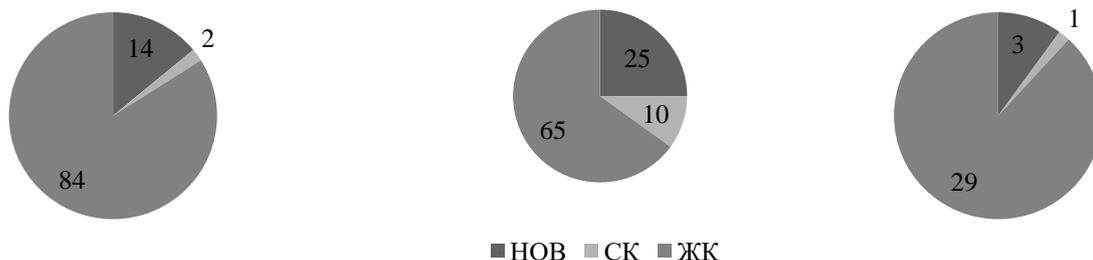


Рис. 2 – Групповой состав СЭВ щелока и мыла

Состав мыла зависит от состава щелока, и компоненты выделившегося мыла имеют определенное соотношение смоляных, жирных кислот и неомыляемых веществ, которые имеют различную склонность к выделению при отстаивании (рис. 3).



Рис. 3 – Изменение группового состава СЭВ щелока при съеме СМ

Наиболее высокий коэффициент извлечения имеют жирные кислоты. Однако СЭВ, остающиеся в щелоке, представлены преимущественно жирными кислотами (29 %). Непредельные ЖК труднее выделяются из щелока, т. к. двойная связь снижает их способность к мицеллообразованию.

Сульфатное мыло из смеси щелоков содержит значительное количество неомыляемых веществ (НОВ), способных солюбилизироваться мицеллами мыла. Факторы, способствующие солюбилизации: высокая температура, низкая концентрация электролитов.

Концентрат НОВ, полученный экстракцией бензином, содержит: сложные эфиры – 5,5; стерины – 21,8; терпены – 72,8%. Состав стериновой и терпеновой фракций приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Компонентный состав неомыляемых веществ сульфатного мыла¹

Компонент	Содержание, % от суммы НВ	Компонент	Содержание, % от суммы НВ
Терпены		Стерины	
l-лимонен	1,95	Бетулин	1,15
α-спринген	0,89	β-ситостерин	6,36
Сквален	11,63	Кампестерин	0,37
Соланезол	5,52	Ланостерол	4,14
Транс-геранилгераниол	0,77	Циклоартенол	4,33
		Циклолауденол	9,18

¹ Работа по определению состава выполнена в ЦКП «Арктика»

НОВ затрудняют переработку ТМ, но представляют собой объект для получения ценных стеринных продуктов и сквалена – сырья для производства фармацевтической продукции. Промывка мыла от компонентов щелока позволит получать более чистый продукт, не загрязненный лигнином.

Во втором разделе установлены оптимальные параметры процесса выделения сульфатного мыла из смеси щелоков от варки хвойной древесины с белым щелоком и от варки лиственной древесины с зеленым щелоком, а также выполнена оценка влияния добавок на съём мыла, полученного из смеси щелоков.

Для получения математической модели процесса съема мыла с полуупаренного щелока использовали метод планированного эксперимента в виде ротатабельного композиционного равномерного плана второго порядка. В ходе эксперимента варьировали следующие факторы: температуру, продолжительность отстаивания и плотность щелока.

В качестве выходного параметра выбран выход СМ, % от исходного содержания его в исследуемом щелоке, который определяли по формуле:

$$V_{\text{СМ}} = \frac{TM_0 - TM_1}{TM_0} 100,$$

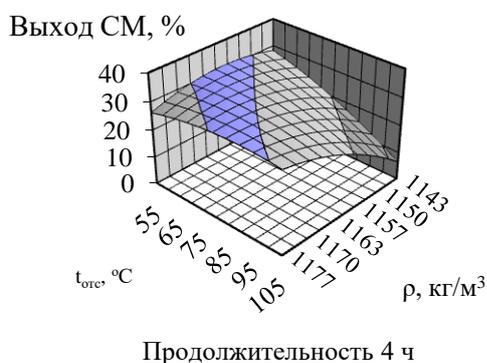
где $V_{\text{СМ}}$ – выход СМ, %; TM_0 (TM_1) – содержание таллового масла в щелоке до (после) съема мыла, кг/т а. с. в.

Результаты эксперимента использовали для расчета коэффициентов уравнения регрессии и разработки полиномиальной модели, связывающей значения выходных параметров (полученные характеристики) с условиями их получения (условия опытов).

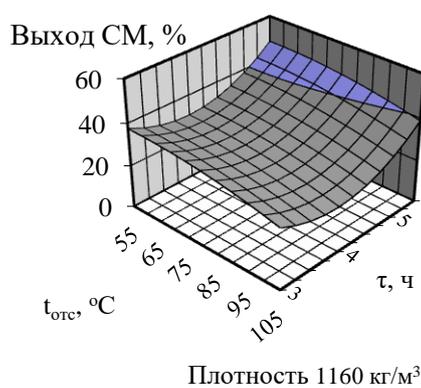
Уравнение регрессии для эффективности процесса извлечения мыла из полуупаренного щелока:

$$Y = 19,66 - 3,09x_1 + 1,97x_2 + 2,53x_3 + 4,20x_2x_3$$

По полученной модели построены поверхности отклика для выделения мыла, при этом температура зафиксирована на значении, соответствующем центру плана, продолжительность – на значении α и плотность – на значении 1 в условных единицах (рис. 4).



4,а



4,б

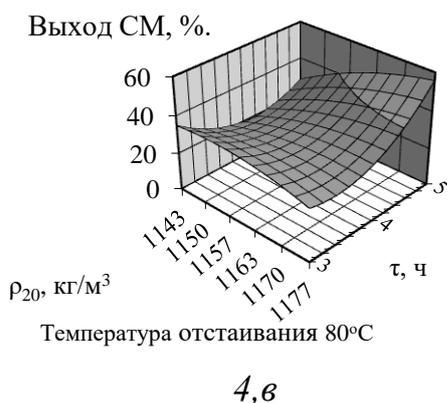


Рис. 4 – Поверхности отклика для выхода мыла в зависимости от температуры и плотности отстаивания щелока (а), температуры и продолжительности отстаивания (б), плотности и продолжительности отстаивания (в)

В соответствии с уравнением, в принятом интервале варьирования большое влияние, причем, отрицательное, на выделение мыла оказывает температура, тогда как продолжительность и плотность влияют слабее.

Оптимальными условиями для отстаивания полуупаренного щелока можно считать температуру 80-85°C, плотность 1167-1170 кг/м³, продолжительность отстаивания не менее 5 часов, максимальная продолжительность в ходе эксперимента не установлена.

Поведение смеси щелоков от варки хвойной древесины с белым щелоком и щелока от варки лиственной древесины с зеленым щелоком при отстаивании отличается от черного щелока, полученного исключительно от варки хвойной древесины с белым щелоком. Щелок от варки лиственной древесины с зеленым щелоком имеет низкую остаточную эффективную щелочность (ОЭЩ) и при смешении с ЧЩ от варки хвойной древесины с белым щелоком будет снижать ОЭЩ смеси, увеличивая при этом растворимость мыла. Для устранения этого фактора были испытаны добавки электролитов. Полуупаренный щелок содержит недостаточное количество ОЭЩ, после всплытия крупных мицелл в щелоке остается коллоидно-растворенное мыло. Поэтому добавка электролитов в виде NaOH, Na₂SO₄ и упаренного ЧЩ положительно повлияла на выход мыла (табл. 2).

Таблица 2 - Влияние добавки электролита на остаточное содержание СМ в смеси щелоков

После применения добавки, кг/т а. с. в. щелока							
NaOH		Na ₂ SO ₄			Упаренный ЧЩ		
Расход электролита в ед. Na ₂ O, г/л							
3	5	7	3	5	7	3	5
10,8	10,5	10,5	11,4	9,7	9,6	9,8	7,7

С ростом концентрации добавок выход СМ увеличивается. Применение сульфата натрия и гидроксида натрия эффективно при расходе 3 и 5 г/л, при расходе электролитов до 7 г/л значительного увеличения выхода мыла не наблюдалось. Добавка упаренного ЧЩ также положительно отразилась на выходе СМ, остаточное содержание ТМ минимально.

Установлено, что съём мыла со смешанного укрепленного щелока можно увеличить на 14% от исходного содержания при использовании гидроксида натрия в количестве 5 г/л щелока. Сульфат натрия при том же расходе позволяет увеличить выход мыла на 18 %. Добавка электролитов в виде упаренного ЧЩ в

том же количестве увеличивает выход СМ на 28% от исходного содержания, т.е. наиболее эффективна.

Причиной неполного выделения СМ помимо недостаточной концентрации электролитов является полидисперсность – различный размер частиц мыла. Частицы большего размера имеют большую скорость всплытия, чем частицы меньшего размера. Применение ПАВ позволяет коагулировать мицеллярную часть и увеличить выход мыла. Испытаны различные ПАВ-добавки для съема СМ. Добавка неионогенного ПАВ хорошо работает при всех дозировках, максимальный выход (39 %) получен при расходе химиката 45 г/м³. Катионное ПАВ в тех же условиях показало увеличение съема мыла на 31% (табл. 3).

Таблица 3 - Содержание остаточного сульфатного мыла в слабом щелоке

После применения добавки, кг/т а. с. в. щелока								
Неионогенное ПАВ			Катионное ПАВ			Анионное ПАВ		
Расход химиката, г/л								
30	45	60	30	45	60	30	45	60
10	9	9	10	10	11	11	9	11

С помощью добавок со слабых щелоков (I стадия процесса) можно дополнительно снять 7-15% сульфатного мыла в пересчете на талловое масло. Эти же добавки протестированы на полуупаренном щелоке, результаты испытаний представлены в табл.4.

Таблица 4 - Содержание остаточного сульфатного мыла в полуупаренном смешанном щелоке, кг/т а. с. в. щелока

После применения ПАВ с расходом 45 г/м ³		
Неионогенное ПАВ	Катионное ПАВ	Анионное ПАВ
8,6	8,9	7,7

Использование добавок неионогенного и анионного ПАВ позволило увеличить выход СМ соответственно на 9 и 15 % от его исходного содержания в щелоке.

Для увеличения съема СМ с полуупаренного щелока испытали добавку фирмы «Релен», которая представляет собой водный раствор анионных ПАВ. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5 - Содержание остаточного сульфатного мыла в полуупаренном смешанном щелоке, кг/т а. с. в. щелока

После применения АПАВ «РЭЛЕН» с различным расходом		
30 г/м ³	100 г/м ³	500 г/м ³
10,6	10,0	8,0

Увеличение расхода добавки повышает выход СМ. Максимальный выход мыла (26%) наблюдался при расходе 500 г/м³, что на 15% больше контроля. Применение химических добавок представляет собой последний этап оптимизации процесса вследствие их значительной экономической затратности. Этот метод оправдан исключительно в ситуациях, когда предшествующие меры по увеличению выхода СЭВ, включая усовершенствование режимов отстаивания, коррекцию температуры и концентрации СВ и остаточной эффективной щелочи оказались неэффективными.

В качестве альтернативного метода определения эффективности съема мыла использовали метод определения поверхностного натяжения (ПН) щелока, важной термодинамической характеристики раствора ПАВ. Соли жирных и смоляных кислот в составе щелока снижают ПН. При удалении части ПАВ ПН повышается. В ходе испытаний установлено, что выбранные ПАВ, как неионогенные, так и ионогенные, снижают ПН щелока в равной степени. После отстаивания ПН увеличивается, что свидетельствует об удалении части мыла.

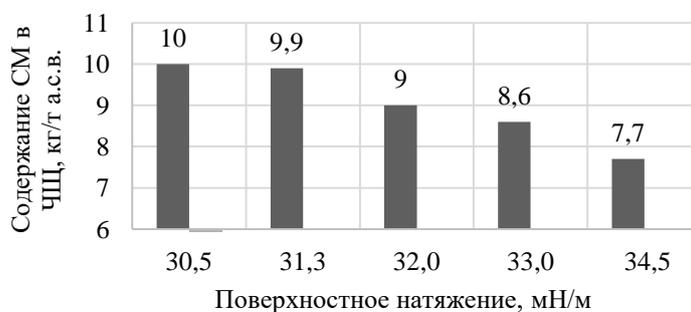


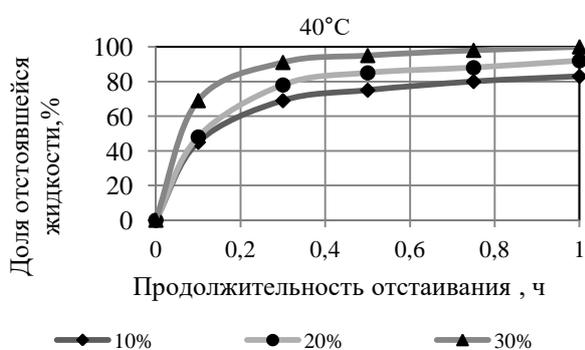
Рис.5 – Взаимосвязь содержания СМ и поверхностного натяжения ЧЩ

В третьем разделе рассмотрена промывка сульфатного мыла различными отработанными щелочными растворами, подобраны оптимальные условия для получения ТМ с высокими качественными характеристиками.

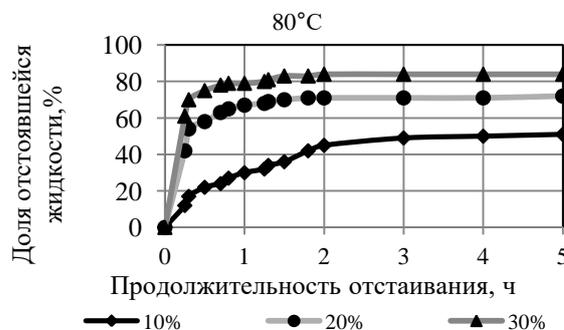
Для испытаний использовали СМ, снятое со смешанного щелока. Нейтрализованную кислую воду (НКВ) отбирали из цеха разложения СМ, использовали ее как промывной раствор (ПР) с расходом 10, 20, 30 % от объема мыла. Диапазон температуры 20-80 °С.

Как видно из рис. 6, а, при пониженной температуре (40 °С) продолжительность отстаивания минимальна: за первые 30 мин отстаивается от 85 до 100 % жидкости. При более высокой (80 °С) температуре (рис. 6, б) за 1 ч отстаивается только 35...80 % жидкости, и далее отстаивание практически прекращается. Во всех случаях жидкость лучше отделяется при расходе ПР 30 % от объема мыла.

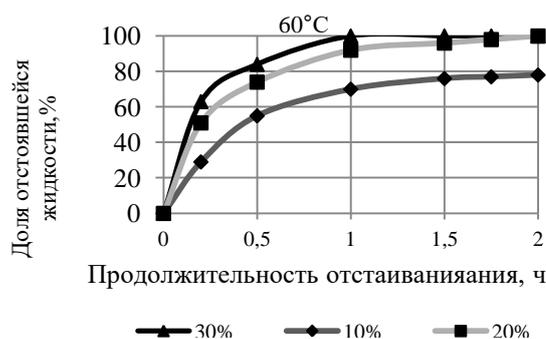
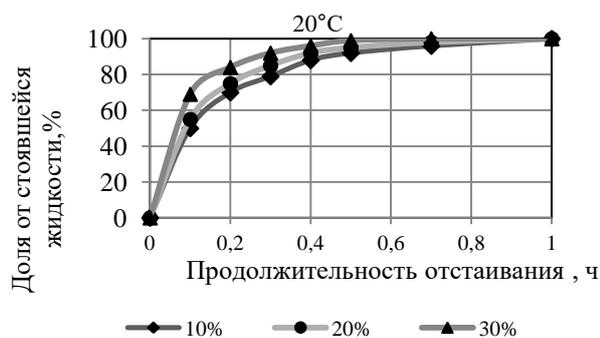
Увеличение расхода ПР повышает выход отстаившейся жидкости в каждой исследованной точке, однако при 80 °С не достигается 100 %-го отбора жидкости, т. е. часть ПР остается в мыле.



а



б



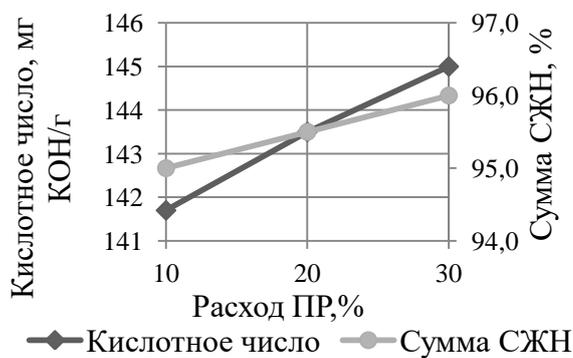
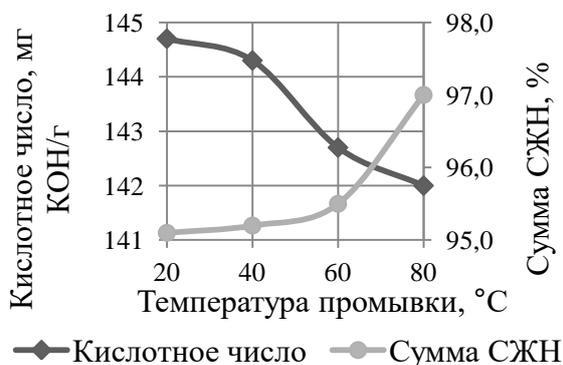
6

2

Рисунок 6 – Продолжительность отстаивания жидкости из смеси мыла с промывным раствором после промывки при различных температурах, °С и расходах промывного раствора, % от объема мыла.

Талловое масло из непромытого СМ имеет следующие показатели: кислотное число – 141 мг КОН/г масла; содержание смоляных кислот – 25 %; сумма смоляных, жирных кислот и неомыляемых веществ (СЖН) – 93 %. Содержание СЖН в СМ в результате промывки увеличивается на 1,5...4,0 % (рис. 7, б) при всех расходах ПР (10-30 %) и во всем диапазоне температур промывки (от 20 до 80 °С).

Повышение температуры от 20 до 60 °С (рис. 7, а) позволяет увеличить содержание СЖН на 1,5...2,0 %, а в диапазоне от 60 до 80 °С – на 3,5 % по сравнению с его исходным содержанием. Зависимость на рис. 7, б демонстрирует, что с увеличением расхода ПР наблюдается рост кислотного числа ТМ. Повышение температуры от 20 до 80 °С, наоборот, снижает кислотное число (см. рис. 7, а).



а

б

Рис. 7– Влияние параметров промывки на характеристики таллового масла

Оптимальные параметры промывки сульфатного мыла НКВ при пониженном расходе ПР: расход раствора солей – 30% от объема мыла, температура отстаивания – 65 °С, продолжительность – не менее 1 часа.

В производственных условиях возникают трудности в применении НКВ, т.к. она содержит много взвешенных веществ, нерастворимого лигнина. Наряду с НКВ были испытаны отработанный раствор NaOH от очистки варочных парогазов и крепкий белый щелок, идущий с газоочистной установки цеха получения таллового масла. Установлено, что при использовании щелочных

растворов ПР отделяется быстрее и более полно в диапазоне расхода 35–50% (рис.8).

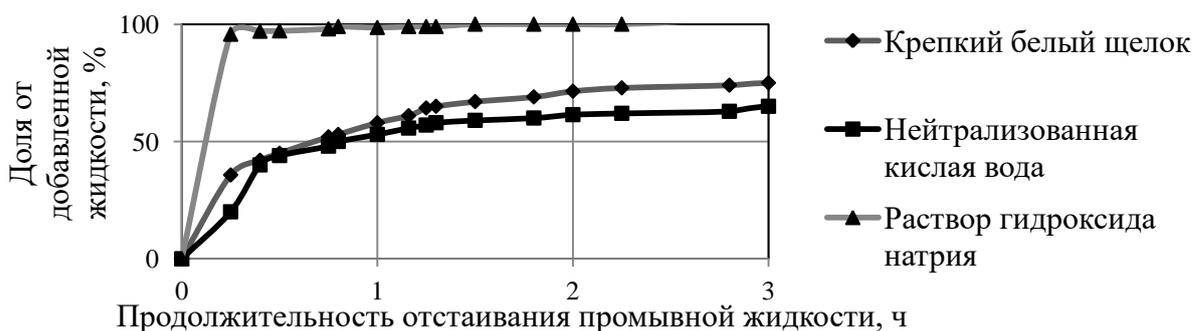


Рис.8 – Динамика отделения промывного раствора при расходе 35 % от объема мыла

Для сравнения исходное и промытое СМ подвергали обработке серной кислотой и определяли выход таллового масла (рис. 9). Выход масла за счет промывки удалось увеличить на 6-12% (рис. 9, а) и сократить содержание лигнина в 2-3 раза, что будет способствовать снижению расхода серной кислоты на нейтрализацию солей лигнина и, соответственно, затрат на производство таллового масла (рис. 9, б).

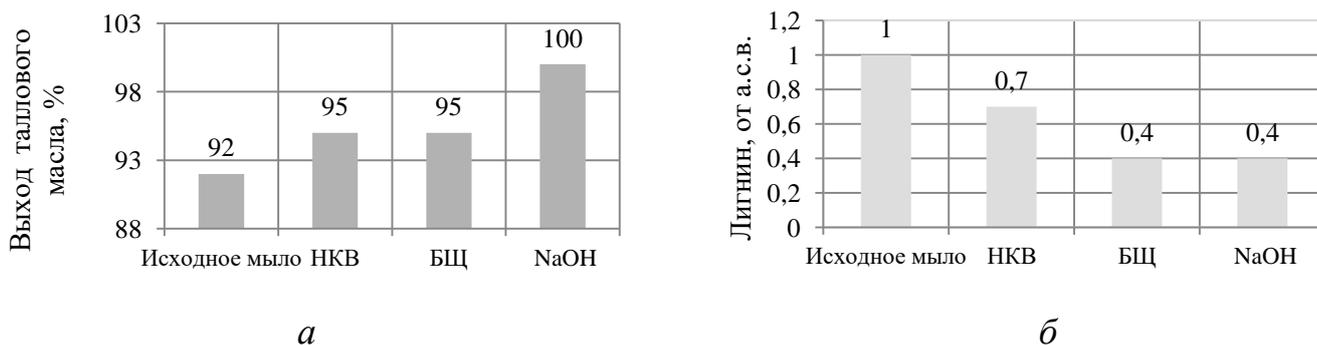


Рис. 9 – Влияние промывки на выход ТМ и содержание лигнина

Промывка отработанным раствором гидроксида натрия (NaOH) показала наилучшие результаты: содержание лигнина снизилось в 4 раза, а выход масла увеличился на 12%. Кислотное число возросло на 10 единиц, СЖН – на 3,3% (рис.10).

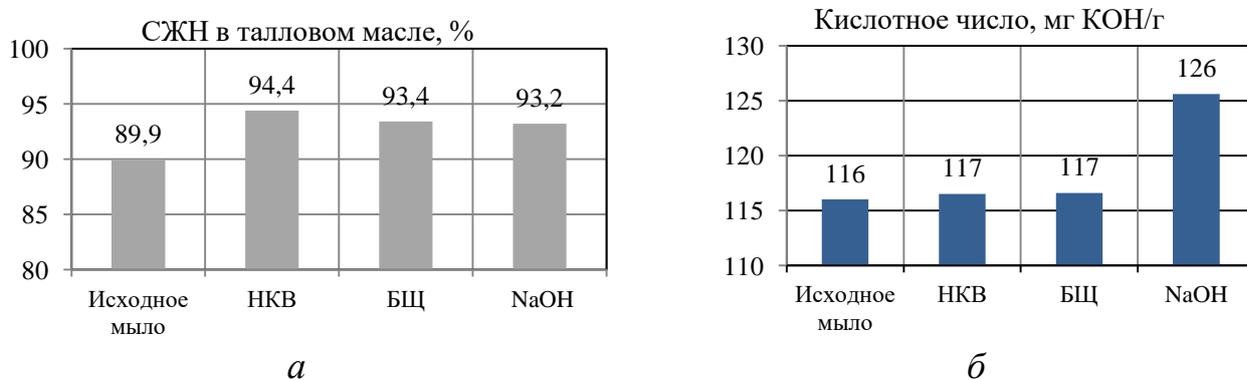


Рисунок 10 – Характеристики таллового масла, полученного из промытого мыла

С помощью метода планированного эксперимента в виде ротатбельного композиционного униформ - плана второго порядка получена математическая

модель эффективности промывки отработанным гидроксидом натрия мыла от смеси щелоков от варки различных пород древесины.

Промывку осуществляли отработанным раствором гидроксида натрия, плотностью 1164 кг/м³.

В ходе эксперимента варьировали следующие факторы: высоту слоя, продолжительность отстаивания и частоту перемешивания мыла и промывного раствора. В качестве выходного параметра Y было выбрано содержание лигнина в сульфатном мыле, % от а.с.в.

Уравнение регрессии для эффективности промывки сульфатного мыла из смеси щелоков:

$$Y = 4,43 - 0,48x_2 - 0,74x_2 - 1,47x_1x_3 - 0,53x_1x_1 + 0,6x_2x_2$$

Значимость коэффициентов оценивалась по критерию Стьюдента. Расчетное значение критерия Фишера составило 1,85, что не превышает критического значения $F_{кр}=4,06$ ($f_2 = 6$; $f_1 = 13$; $\alpha=0.05$), т.е. уравнение можно считать математической моделью процесса промывки сульфатного мыла.

По полученной модели были построены поверхности отклика для промывки мыла, при этом продолжительность и частота вращения мешалки были зафиксированы на значении, соответствующем центру плана, высота слоя на значении 1.

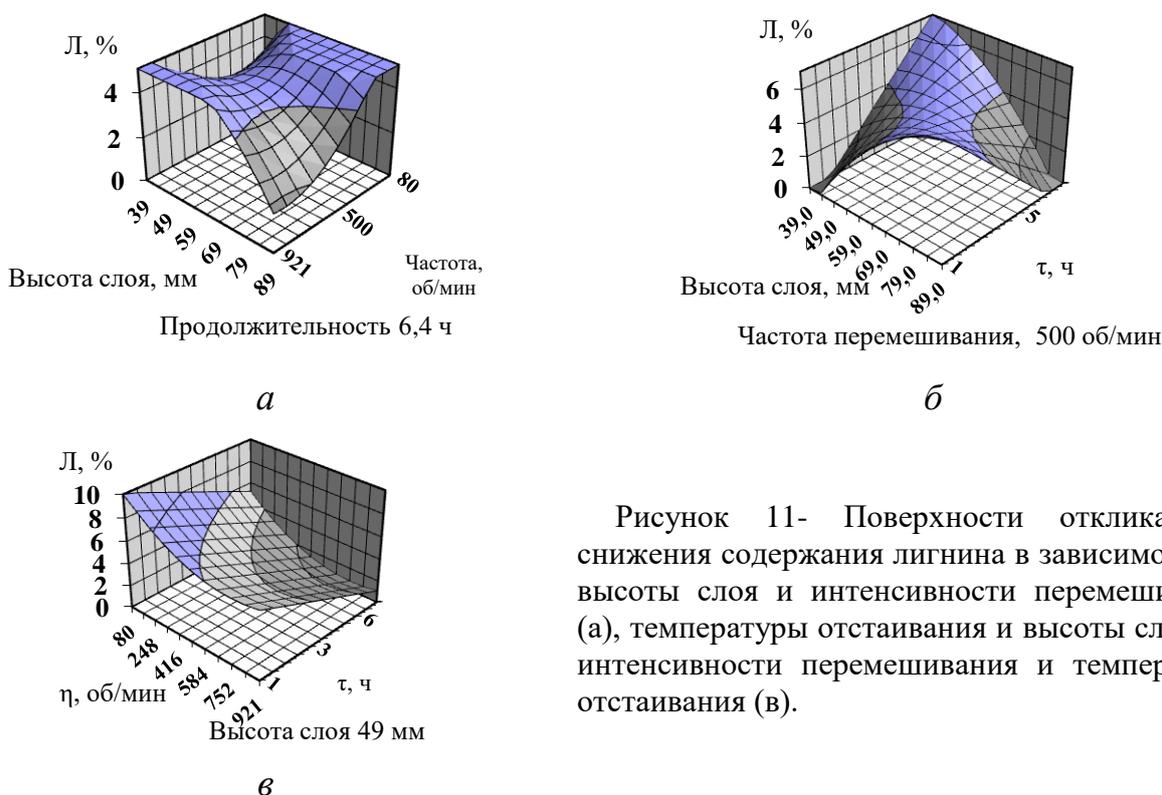


Рисунок 11- Поверхности отклика для снижения содержания лигнина в зависимости от высоты слоя и интенсивности перемешивания (а), температуры отстаивания и высоты слоя (б), интенсивности перемешивания и температуры отстаивания (в).

Оптимальными условиями для промывки мыла из смеси щелоков: интенсивность перемешивания – 400-700 об/мин, продолжительность – 1-2 ч при высоте слоя 40-50 мм и 6-7 ч при высоте слоя 80-90 мм.

Необходим контроль содержания щелочи в мыле во избежание увеличения расхода серной кислоты в производстве ТМ. При концентрации щелочи 3-7% в промывном растворе содержание щелочи в мыле минимально.

Оптимальная концентрация щелочи в ПР определена при температуре промывки 60 °С и расходе ПР 30% при контроле объема отстоявшейся жидкости и статического напряжения сдвига (СНС), влажности и щелочности промытого мыла (табл. 6). СНС – характеристика прочности структуры коллоидного раствора мыла в отсутствие перемешивания. Она характеризует седиментационную устойчивость, т.е. способность системы противостоять действию силы тяжести. Чем больше эта сила, тем труднее разрушить (разделить) систему на фазы. Оптимальная концентрация щелочи была определена на уровне 10%.

Таблица 6 - показатели мыла при промывке растворами различной концентрации

Концентрация щелочи, % NaOH	Доля отстоявшейся жидкости, %	Щелочность промытого мыла, %	Влажность промытого мыла, %	СНС, МПа·с
18	30	12	37	30
13	56	9,4	38	45
7	60	8,3	38	39
3	66	8,1	39	19
2	7	8,8	43	17

Установлено, что мыло, промытое раствором щелочи в диапазоне ее концентраций 6–12 % имеет меньшую тенденцию к расслоению, т.е. щелок отделился с ПР, и система стабильна (рис.11). При других концентрациях ПР, на разделение потребуется более 1 часа.

Эти же данные подтверждает график изменения доли отстоявшейся жидкости (рис.12). При низкой концентрации электролитов в ПР разница плотностей между мылом и ПР небольшая, поэтому жидкость не успевает отделиться от мыла. По мере роста концентрации электролита жидкость быстрее отделяется от смеси, частицы мыла более интенсивно десольватируются, и влажность промытого мыла снижается, а вязкость увеличивается. По мере увеличения вязкости доля отстоявшейся жидкости будет снижаться.

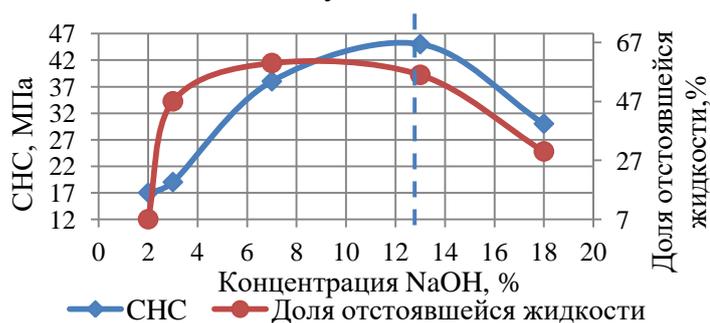
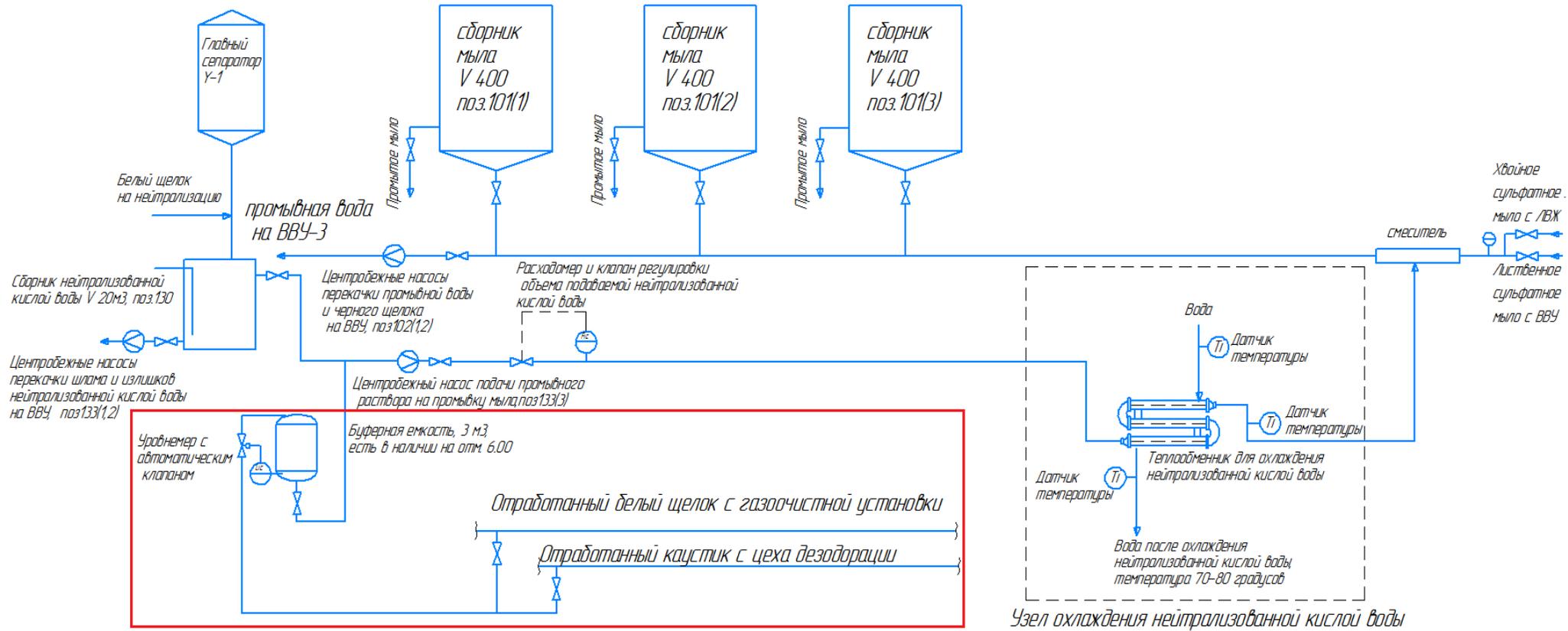


Рисунок 12– Оптимальная концентрация щелочи в ПР

При высокой концентрации щелочи смесь превращается в гель – устойчивую структуру, удерживающую ПР в стабильном состоянии, что недопустимо.

В технологической части модернизирована универсальная технологическая схема промывки сульфатного мыла (рис.13). Схема включает в себя предварительную подготовку промывного раствора: охлаждение – в случае использования нейтрализованной кислой воды, разбавление – в случае использования отработанных щелочных растворов. Проведенные опытно-

Схема промывки сульфатного мыла



Узел накопления и подачи отработанного каустика или отработанного белого щелока на промывку сульфатного мыла

Узел охлаждения нейтрализованной кислой воды

Рисунок 13 – Технологическая схема промывки сульфатного мыла: 1 - бак промывного раствора; 2 - смеситель; 3 - баки для отстаивания мыла; 4 - бак нейтрализованной кислой воды

промышленные испытания и модернизация технологической схемы щелочной промывки (облагораживания) СМ из смеси щелоков показали ее эффективность.

Выполнена оценка экологического эффекта от промывки СМ. В результате промывки снизился расход метилмеркаптана в парагазах, поступающих на очистку из сепаратора таллового масла, в 3 раза снизился расход диметилсульфида, в 1,7 раза – расход сероводорода (рис.14).



Рисунок 14 – Снижение расхода парагазов, поступающих на очистку в результате промывки

В экономической части рассчитан экономический эффект от совершенствования технологии промывки сульфатного мыла. Потери таллового масла снизились на 3%, что повысило эффективность производства и сократило расходы. Срок окупаемости инвестиций составил 2 месяца (рис. 15), что свидетельствует о быстрой возвратности вложенных средств.

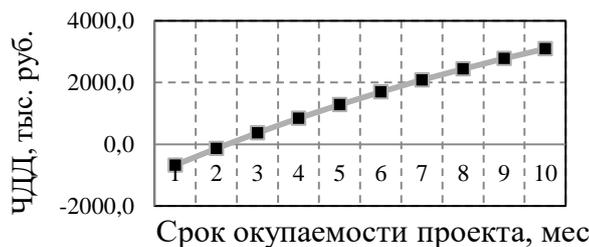


Рисунок 15 - Финансовый профиль проекта при норме дисконта E=7%

При коэффициенте дисконтирования 7% чистый дисконтированный доход составил 3,09 млн. руб., подтвердив финансовую привлекательность проекта модернизации.

Выводы:

1. В результате проведенных исследований достигнута цель – предложено и научно обосновано технологическое решение по усовершенствованию технологии промывки сульфатного мыла из смеси щелоков.
2. Применение метода газожидкостной хроматографии позволило получить данные о составе смолистых экстрактивных веществ смеси щелоков, полученных в результате варки лиственной древесины с зеленым щелоком и хвойной древесины с белым щелоком. В результате проведенного исследования было установлено, что в щелок от варки лиственной древесины с зеленым щелоком переходит значительное количество нейтральных компонентов, включая неомыленные жирные кислоты в форме эфиров и терпены, преимущественно сквален, лимонен и геранилгераниол.
3. Экспериментально установлено положительное влияние добавок на выделение сульфатного мыла из смеси щелоков при различной плотности и определены оптимальные расходы добавок: при расходе НПАВ и АПАВ – 45 г/м³, выход мыла со слабых щелоков увеличился на 9 и 15% соответственно. При низком содержании электролитов в смеси щелоков добавка NaOH, Na₂SO₄ и плотного черного щелока к укрепленным смешанным щелокам позволяет увеличить съём сульфатного мыла соответственно на 14, 18, 28 % от его содержания в исходном щелоке. Добавка АПАВ «Релен» к полуупаренной смеси

щелоков в количестве от 30 до 500 г/м³ позволяет увеличить выход сульфатного мыла на 2-15 % от его исходного содержания в щелоке.

4. Методом планированного эксперимента получена математическая модель процесса выделения сульфатного мыла из полуупаренной смеси щелоков и экспериментально установлены оптимальные параметры извлечения сульфатного мыла: температура 80–85°C, плотность 1167–1170 кг/м³, продолжительность отстаивания 5 часов.
5. Методом планированного эксперимента получена математическая модель эффективности промывки сульфатного мыла из смеси щелока экспериментально определены режимные параметры промывки сульфатного мыла из смеси щелоков: интенсивность перемешивания – 400-700 об/мин, продолжительность: 1-2 ч при высоте слоя 40-50 мм и 6-7 ч при высоте слоя 80-90 мм.
6. Определены оптимальные параметры промывки СМ, снятого со смеси щелоков нейтрализованной кислой водой (НКВ): расход нейтрализованной кислой воды - 30% от объема мыла, температура отстаивания 65°C.
7. Установлено, что при промывке сульфатного мыла щелочными отработанными растворами с концентрацией NaOH от 8 до 10% выход сырого таллового масла увеличивается на 6-12%, содержание лигнина снижается в 2,5 раза, и соответственно снижается расход кислоты на разложение.
8. Модернизирована технологическая схема промывки сульфатного мыла, предусматривающая отдельный узел подготовки промывного раствора, проведены ее испытания.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Старжинская Е.В. Выделение сульфатного мыла из щелоков от варки смешанных пород древесины / Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, С.И. Третьяков, А.А. Глуханов // Изв. ВУЗов. Лесной журнал 2022, № 6. С 178-192. DOI: 10.37482/0536-1036-2022-6-178-192.
2. Старжинская Е.В. Промывка смешанного сульфатного мыла нейтрализованной кислой водой / Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, С.И. Третьяков, А.А. Глуханов // Изв. ВУЗов. Лесной журнал, 2019. №5. С.194-202. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.194

в других изданиях:

3. Старжинская Е.В. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства: технологическая необходимость и дополнительная прибыль/ Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, С.Б. Селянина // Целлюлоза. Бумага. Karton, 2016, №5. С. 54-58.
4. Минина Е.В. Оценка эффективности получения побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства в условиях Архангельского ЦБК (статья)/ Е.В. Минина, С.Б. Селянина // Современная наука и молодежь: IV междунар. научн.-практ. конф., 28 апреля 2011г. – Махачкала: ДГПУ, 2011. С.187-188.
5. Минина Е.В. Промывка сульфатного мыла кислой водой / Е.В. Минина, С.И. Третьяков// Тезисы докладов Кластер конференций по органической химии ОргХим-2013, СПб (п. Репино), 17-21 июня 2013 г. С. 415-416.
6. Ведерников Д.Н. Выделение нейтральных веществ хвойного и лиственного сульфатных мыл / Д.Н. Ведерников, В.В. Шеломенцев, Е.В. Старжинская // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: мат-лы IV научно-техн. конф., С-Петербург, 22–25 мая 2019 г. – СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. С.327-329.
7. Старжинская Е.В. Промывка смешанного сульфатного мыла кислой водой/ Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, С.И. Третьяков // Физикохимия растительных полимеров: мат. VIII межд. конф. (01-05 июля 2019 г.)/ под ред. д-ра хим. наук, проф., засл. деятеля науки РФ К.Г. Боголицына; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. - Архангельск: САФУ. - С.124-126.

8. Старжинская Е.В. Оптимизация процесса выделения сульфатного мыла из черного щелока/ Е.В. Старжинская, С.И. Третьяков // Метрологическое обеспечение научно-практической деятельности: мат. III Всеросс. науч.-техн. конф. с межд. уч. (25-27 ноября 2019 г.)/ отв. ред. Т.М. Владимирова; Сев. (Арктич.) федер. ун-т. – Архангельск: САФУ, 2019. С. 361-364.

9. Старжинская Е.В. Промывка сульфатного мыла разбавленными щелочными растворами / Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, С.И. Третьяков, А.А. Глуханов // Физикохимия растительных полимеров: мат. IX межд. конф. (30 июня-02 июля 2021 г.)/ под ред. д-ра хим. наук, проф., засл. деятеля науки РФ К.Г. Боголицына; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ. – С. 204-208.

10. Старжинская Е.В. Физико-химические основы процесса промывки сульфатного мыла щелочными растворами/ Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, // Физикохимия растительных полимеров: мат. X межд. конф. (26 июня-29 июня 2023 г.)/ под ред. д-ра хим. наук, проф., засл. деятеля науки РФ К.Г. Боголицына; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ. – С. 210-211.

11. Э.И. Бобожонов, С.С. Мандыбура, Н.Н. Мамуров, Е.В. Старжинская, С.И. Третьяков. Исследование поверхностного натяжения сульфатных щелоков с добавками / Э.И. Бобожонов, С.С. Мандыбура, Н.Н. Мамуров [и др.] // Актуальные проблемы освоения нефтегазовых месторождений приарктических территорий России: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, Архангельск, 27–28 октября 2022 года. Том 2, Вып.5. – Архангельск: Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ. 2022. – С. 136-139.

12. Старжинская, Е.В. Экологический эффект промывки сульфатного мыла щелочными растворами/ Е.В. Старжинская, А.М. Кряжев, // Экологические аспекты современных технологий в химико-лесном комплексе: мат. I науч.-практ. конф., посв. 85-лет. Арханг. обл. (31 мая-1 июня 2022 г.)/ Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ. – С. 36-39.

13. Старжинская, Е. В. Экологический аспект снижения содержания смолистых экстрактивных веществ в щелоке сульфатцеллюлозного производства / Е. В. Старжинская // Экологические аспекты современных технологий в химико-лесном комплексе: Сборник научных материалов I и II научно-практических конференций: Электронный ресурс, Архангельск, 31 мая 2022 года – 17 2024 года. – Архангельск: Фед. иссл. центр компл. изуч. Арктики им. акад. Н.П. Лаверова УрО РАН, 2024. – С. 176-179.

Патенты:

14. Патент № 2800459 Российская Федерация, МПК С 11 D 13/02, С 11 D 13/30. «Способ очистки сырого сульфатного мыла» [Текст]/ Старжинская Е.В.; заявитель и патентообладатель ООО «Техсервис». – N 2022113037; заявл. 13.05.2022; опубл. 21.07.2023, Бюл. N 21.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества;

КПАВ – катионные поверхностно-активные вещества;

КЧ – кислотное число;

НПАВ – неионогенные поверхностно-активные вещества;

ПР – промывной раствор;

СЖН- сумма смоляных, жирных кислот и нейтральных веществ;

СТМ - сырое талловое масло;

СЭВ – экстрактивные смолистые вещества.

Просим Вас принять участие в работе диссертационного Совета или прислать отзыв на автореферат с заверенной в установленном порядке подписью по адресу: 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, диссертационный совет 24.2.424.01, e-mail: d21228102@yandex.ru