

ФГАОУ ВО Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи



СТАРЖИНСКАЯ ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫВКИ
СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ИЗ СМЕСИ ЩЕЛОКОВ ОТ ВАРКИ ДРЕВЕСИ-
НЫ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД**

4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработ-
ки древесины

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., профессор

Третьяков Сергей Иванович

Архангельск 2025

Введение.....	5
1. Аналитический обзор литературы	10
1.1 Влияние состава экстрактивных веществ и физико-химических свойств щелока на выход сульфатного мыла древесины различных пород.....	10
1.2 Технологические причины плохого съема мыла.....	25
1.3 Способы повышения эффективности процессов съема мыла на существующем оборудовании (нумерация совпадает с предыдущим разделом и этого раздела нет в оглавлении).....	38
1.4 Производство таллового масла	41
1.5 Технологические процессы производства сырого таллового масла (СТМ) и влияние содержания остаточного лигнина и нейтральных веществ на выход и качество товарного продукта	43
1.6 Методы подготовки сульфатного мыла к разложению	48
1.6.1 Промывка мыла	48
1.6.2 Извлечение нейтральных веществ	52
2 Методическая часть.....	56
2.1 Анализ технологической щепы. Отбор проб	56
2.2 Определение влажности щепы.....	56
2.3 Определение экстрактивных смолистых веществ в древесине.....	56
2.4 Определение массовой доли общей щелочи.....	57
2.5 Определение массовой доли суммы жирных и смоляных кислот и неомыляемых веществ.....	57
2.6 Определение массовой доли лигнина.....	57
2.7 Методика выделения нейтральных веществ из сульфатного мыла органическими растворителями	58
2.8 Выделение кристаллической фракции из концентрата нейтральных веществ.....	58
2.9 Определение стеринов в пробах нейтральных веществ сульфатного мыла с помощью газового хроматографа.....	59
2.10 Промывка сульфатного мыла.....	60
2.11 Разложение сульфатного мыла и получение таллового масла.....	60
2.12 Определение статического напряжения сдвига на ротационном вискозиметре	61
2.13 Определение критической концентрации мицеллообразования в растворе поверхностно-активного вещества по изменению электропроводности.....	62

2.14	Определение кислотного числа.....	62
2.15	Определение содержания неомыляемых веществ.....	62
2.16	Определение кислот, нерастворимых в петролейном эфире.....	62
2.17	Определение содержания воды.....	63
2.18	Определение лигнина и механических примесей	63
2.19	Определение массовой доли смоляных кислот	63
2.20	Анализ сульфатного щелока. Отбор и подготовка пробы щелока	63
2.20.1	Определение плотности черного щелока	63
2.20.2	Определение сухого остатка экспресс-методом.....	64
2.20.3	Определение содержания смолистых веществ (сырого талового масла)	64
2.20.4	Определение группового состава смолистых веществ	64
2.20.5	Определение содержания талового масла в черном щелоке	64
2.20.6	Методика испытания добавок для съема мыла с черного щелока.....	66
2.20.8	Определение активной щелочи	67
2.20.9	Определение общей щелочности	67
2.20.10	Активная щелочь (экспресс-метод)	67
2.21	Определение смол и жиров	67
2.22	Статистическая обработка результатов.....	67
3	Экспериментальная часть	69
3.1	Качественный и количественный состав смолистых экстрактивных веществ.....	69
3.1.1	Материальный баланс распределения смолистых веществ по материальным потокам производства полуцеллюлозы из лиственных пород древесины (береза, осина) на зеленом щелоке	69
3.1.2	Физико-химические показатели смеси щелоков при совместном упаривании щелоков от варки целлюлозы и полуцеллюлозы.....	72
3.1.3.	Состав экстрактивных смолистых веществ смеси щелоков от варки различных пород древесины и сульфатного мыла, полученного из смеси щелоков.....	74
3.1.4.	Состав нейтральной части смолистых экстрактивных веществ	75
3.2.	Выделение сульфатного мыла из черного щелока.....	81
3.2.1.	Уравнение регрессии для полуупаренного черного щелока	81
3.2.2.	Испытание добавок для увеличения съема мыла	84
3.3.2	Определение рациональных режимных параметров при промывке сульфатного мыла нейтрализованной кислой водой.	91

3.3.3 Промывка сульфатного мыла из смеси щелоков отработанными щелочными растворами	96
3.3.4 Уравнение регрессии для промывки мыла из полуупаренного щелока от варки лиственной полуцеллюлозы отработанным раствором гидроксида натрия.....	103
3.4 Оценка экологического эффекта	106
4 Производственные испытания и совершенствование схемы промывки сульфатного мыла из щелока от варки древесины хвойных и лиственных пород	108
5 Техничко-экономическое обоснование	111
6 Общие выводы.....	117
Список сокращений.....	119
Список терминов	120
Список литературы	122
Список иллюстративного материала	144
Список таблиц	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	148
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	150
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	151

Введение

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. 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 съем 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 смешенных 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, pH 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.

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 (СЭВ) 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования состава экстрактивных смолистых веществ смеси щелоков, и полученного из нее сульфатного мыла методом газовой хроматографии – масс-спектрологии (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 планированного 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 13 научных трудов, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 3, в материалах конференций – 9, в 1 патенте на изобретение.

1. Аналитический обзор литературы

1.1 Влияние состава экстрактивных веществ и физико-химических свойств щелока на выход сульфатного мыла древесины различных пород

Смолистыми экстрактивными веществами (СЭВ) древесины называют группу соединений, извлекаемых из древесины органическими растворителями: смоляные, жирные кислоты, нейтральные вещества, терпены, стерины, воски [38]. В процессе сульфатной варки древесины экстрактивные вещества дерева переходят в варочный раствор в виде т.н. сульфатного мыла, которое представляет собой натриевые соли смоляных, жирных кислот, а также нейтральные вещества. Изучение процесса удаления смолистых экстрактивных веществ из отработанных щелоков, полученных в результате сульфатной варки древесины, и их регенерация имеет длительную историю. В ходе исследований были выявлены закономерности, позволяющие эффективно удалять значительную часть этих веществ. Однако с развитием технологий производства волокнистых полуфабрикатов и внедрением новых веществ, направленных на облегчение процессов регенерации варочных реагентов, возникают новые вопросы, требующие незамедлительных решений. Необходимость решения вопросов регенерации щелоков обусловлена тем, что эффективность регенерации напрямую влияет на производительность предприятия. Максимально возможное удаление экстрактивных веществ из отработанных щелоков способствует снижению количества остановов выпарной станции на промывку выпарных аппаратов из-за накипи, основным компонентом которой является сульфатное мыло.

Помимо воздействия накипи в испарителе, мыло снижает способность сжигания щелока в СРК с ограничением по сухому веществу и пару [193]. В СРК с ограничением содержания сухого вещества заданная масса мыла вытесняет эквивалентную массу сухих веществ черного щелока. В котле с ограничением подачи пара заданная масса мыла вытесняет примерно в два раза эквивалентную массу сухих веществ черного щелока [173]. Это напрямую скажется на производительности варки целлюлозы.

Удаление мыла повышает производительность содорегенерационного котла по сжиганию а.с.в. и эффективность восстановления химикатов для производства целлюлозы. Улот [143] утверждает, что «основным недостатком сжигания мыла является то, что оно снижает производительность по переработке черного щелока в СРК, которая огра-

ничивается либо отложениями на поверхности теплообмена, либо снижает производительность по пару».

Если на заводе ограничена рекаустизация, мыло представляет большую нагрузку на каустизацию тонны сухих веществ, сжигаемых в содорегенерационном котле, чем твердые частицы черного щелока. Это происходит потому, что мыло горит до карбоната натрия (Na_2CO_3), тогда как твердые частицы черного щелока сгорают / восстанавливаются до смеси карбоната натрия и сульфида натрия (Na_2S). Сульфид натрия не требует каустизации после растворения в зеленом щелоке. Удаление сульфатного мыла таким образом повышает производительность основного производства за счет получения восстановленного побочного продукта.

Было обнаружено [173,169], что сжигание мыла даже при низких концентрациях увеличивает общие выбросы восстановленной серы.

В данной работе рассматривается эффективное восстановление смолистых экстрактивных веществ из смеси отработанных щелоков от производства целлюлозы высокого выхода (выход 52% от исходного сырья) и полуцеллюлозы (весовой выход полуцеллюлозы 72...80 % от исходного сырья) АО «Архангельский ЦБК». Полуцеллюлоза из лиственных пород древесины является основным полуфабрикатом для производства бумаги для гофрирования. Для производства полуцеллюлозы на АО «АЦБК» используют щелочной способ варки с зеленым щелоком. Технология производства полуцеллюлозы с использованием зеленого щелока позволяет упростить процесс приготовления варочного раствора и сократить схему регенерации химикатов. Процесс производства полуцеллюлозы включает как химическую, так и механическую обработку. Химическая обработка осуществляется при высоких температурах, аналогичных тем, что применяются при получении целлюлозы высокого выхода, однако с меньшим расходом химикатов. Основная цель химической обработки заключается в частичном растворении лигнина срединной пластинки (рис.1), что облегчает последующее разделение волокон при механическом размоле.

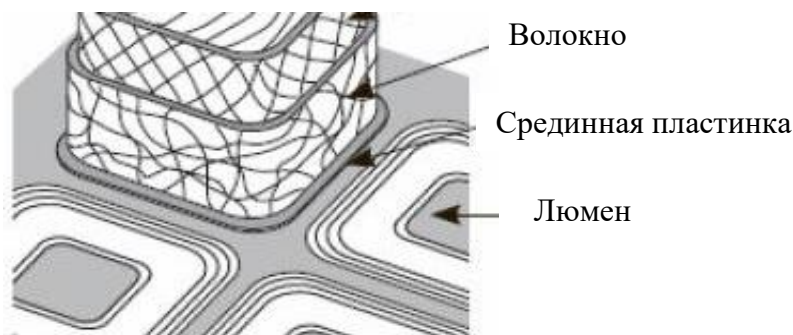


Рисунок 1 - Строение древесины

Условия варки полуцеллюлозы с зеленым щелоком: породный состав: лиственные породы – не менее 90%, хвойные не более 10%. Концентрация общей щелочи в зеленом варочном щелоке – 110 г/л, концентрация активной щелочи 70-105 г/л, сульфидность 25 %. Степень делигнификации 125...135 единиц Каппа. Содержание абсолютно сухих веществ щелоке 6-9,5%.

Целлюлозу высокого выхода получают так же, как и полуцеллюлозу на вертикальных установках непрерывного действия типа «Камюр». Белый щелок, используемый для варки целлюлозы высокого выхода (выход ЦВВ составляет 75-77%) содержит активную щелочь 98-105 г/л, степень делигнификации – 70-110 единиц Каппа. Процесс варки ведут до содержания сухих веществ не менее 12%. Сырьем для ЦВВ служит щепа из древесины ели, с примесью сосны, также допускается наличие лиственных пород до 10%.

Отработанный щёлок из варочного цеха полуцеллюлозы и от промывки сваренной целлюлозы содержит 6-9 % (весовые) сухих веществ, и его плотность находится в диапазоне 1030-1050 кг/м³. Этот щёлок называют слабым щёлоком и для повышения в нём концентрации сухих веществ и, соответственно, плотности, его так же, как и слабый черный щелок смешивают с упаренным черным щёлоком от производства ЦВВ. Смешивают щелока с таким расчётом, чтобы повысить плотность щёлока в диапазоне 1100-1200 кг/м³. Такой щёлок называют укрепленным щелоком, в котором содержание сухих веществ выше, чем в слабом щёлоке и составляет 17-22% (весовые).

Способ варки оказывает значительное влияние на выход мыла. В процессе глубокой сульфатной варки в течение 2 часов в отработанный щелок переходит 98% смолистых экстрактивных веществ, содержащихся в щепе [129]. Если процесс варки не очень глубокий, то часть веществ может остаться в целлюлозе. Например, при производстве полуцеллюлозы продолжительность варки короче, а концентрация активной щелочи

ниже. В результате этого меньше смолистых веществ переходит в отработанный щелок, а их содержание в полуцеллюлозе увеличивается по сравнению с ЦВВ.

Непосредственно с полуцеллюлозой связан еще один волокнистый полуфабрикат - химическая древесная масса с выходом целлюлозы 85...90 % и более. Наряду с традиционными и прогрессивными способами получения волокнистых полуфабрикатов перспективной переработкой неликвидного сырья является экструзивная низкотемпературная натронная технология, позволяющая получать высококачественное волокно сверхвысокого выхода (80–90%) из осины и березы для производства бумаги и картона [35]. Бумага из волокна осины и березы экструзивного способа получения отличается высокой прочностью и жесткостью. Отработанный щелок после низкотемпературной натронной делигнификации древесной щепы представляет собой водный раствор сложной смеси органических и неорганических соединений.

В работе [35] приведены данные по содержанию смолистых веществ в щелоке и готовой продукции при производстве ЭХТММ. Режим и параметры получения ЭХТММ: обработка щепы раствором NaOH концентрацией 5% к а.с. древесине, время делигнификации 1 ч, температура 90 °С, гидромодуль 4. Анализ полученных отработанных растворов и ЭХТММ представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Показатели ЭХТММ и отработанного щелока

ЭХТММ 20°ШР	Выход, %	Число Каппа	СЭВ в ЭХТММ, масс. % к а.с.в.	СЭВ в ще- локе, масс. % к а.с. сырью	Остаточная щелочность г/л ед. NaOH	СВ, %
Береза	79,8	89	0,3	0,9	0,16	5,36
Осина	84,6	92	0,4	1,2	0,18	3,85
Береза:осина 50:50	82,5	90	0,5	1,1	0,18	4,37

Содержание в растворе производных экстрактивных веществ, извлеченных эфиром, колеблется в диапазоне 0,9-1,1 % от а. с. сырья. В состав эфирорастворимых веществ щелока могут входить как экстрактивные вещества древесины и продукты их превращения, так и продукты деструкции лигнина (низкомолекулярные ароматические соединения). Проведенная оценка веществ, растворенных в щелоке при данном режиме делигнификации, показала, что значительная часть экстрактивных веществ остается в

ЭХТММ – около 30 % данных веществ от их содержания в древесине, при этом лигнина выделяется в раствор приблизительно 20% от исходного количества.

Так как варка древесины с зеленым щелоком — это разновидность щелочной варки, то можно рассчитывать, что основные принципы удаления смолистых веществ здесь будут применимы, однако состав щелока может отличаться. Несмотря на промышленное освоение предприятиями способа варки полуцеллюлозы на зеленом щелоке, сведения о составе смолистых экстрактивных веществ отработанного щелока недостаточны. В работе [111] были изучены физические свойства отработанного щелока от варки лиственной полуцеллюлозы при различном соотношении зеленого и белого щелоков. Вместе с тем, для эффективного контроля за процессом регенерации отработанных щелоков при производстве волокнистых полуфабрикатов необходимы данные о количестве смолистых экстрактивных веществ, переходящих в щелок, а также их групповой состав.

Компонентный состав экстрактивных веществ щелока от варки полуцеллюлозы не определен, но можно предположить, что часть кислот могут перейти в раствор щелока в виде эфиров, не успевая омыляться.

При варке ЦВВ общее количество СЭВ из щепы практически полностью оказывается в щелоке. Однако состав претерпевает изменения: окисленных веществ становится больше на 35- 50 % [20], содержание жирных кислот снижается на 8-10 %, смоляных кислот – на 6-10 %.

Состав экстрактивных веществ чрезвычайно разнообразен. Интерес представляет, как групповой, так и компонентный состав. Анализ многочисленных литературных источников свидетельствует о том, что компонентный состав черных щелоков, образующихся при различных способах варки целлюлозы, является идентичным. Отличие состоит в количественном содержании присутствующих компонентов.

В работе [138] представлен групповой состав ЭВ, выделенных из древесного сырья, перерабатываемого на различных предприятиях отрасли (табл.2).

Таблица 2 – Состав экстрактивных веществ в древесном сырье на различных предприятиях

Предприятие	Состав экстрактивных веществ, %			
	Смоляные кислоты	Жирные кислоты	Неомыляемые вещества	Окисленные вещества
Архангельский ЦБК				
Хвойная древесина	29,4	28,2	15,3	27,1
Лиственная древесина	10	65	25	10
ЦЗ Питкяранта	42,5	33,2	8,6	15,7
Светогорский ЦБК				
Хвойная древесина	30,1	30,6	10	29,3
Лиственная древесина	6,0	15,7	34,3	20
Сегежский ЦБК	38,5	18,9	10,0	22,7
Усть-Илимский ЦБК	46,7	29,8	8,5	15,0

Порода древесины определяет состав СЭВ. Соотношение древесины хвойных и лиственных пород при сульфатном производстве целлюлозы определяет различие в химическом составе таллового масла. Основными компонентами смолы в древесине хвойных пород являются смоляные и жирные кислоты. Общее содержание насыщенных жирных кислот в хвойных породах не превышает 10%. В отличие от хвойной древесины, лиственная древесина практически не содержит смоляных кислот.

Смоляные кислоты в эфирном экстракте древесины хвойных пород представлены, главным образом, левопимаровой, изопимаровой, неабиетиновой, абистиновой, дегидроабиетиновой кислотами.

Жирные кислоты хвойных пород древесины в основном являются ненасыщенными олеиновой и линолевой, причем присутствуют они примерно в равных количествах. Из насыщенных кислот были обнаружены пальмитиновая и стеариновая и в небольших количествах арахидовая, бегеновая, лигноцериновая кислоты. Общее содержание насыщенных кислот в жирных кислотах хвойных пород древесины не превышает 10%.

В смоле сосны содержится всего ~10% неомыляемых веществ, тогда как в других хвойных породах их количество значительно выше и достигает 20-35%. Основным компонентом неомыляемых веществ хвойных пород древесины являются стерины, из которых обнаружен в наибольшем количестве β -ситостерин. По отношению к неомыляемым веществам самое высокое содержание β -ситостерина отмечается в сосне (до 60%). Однако абсолютное количество β -ситостерина больше в смолистых веществах ели, пихты и лиственницы [107]. Кроме β -ситостерина, в неомыляемой части экстрактивных веществ

хвойных пород древесины присутствуют высшие жирные и diterпеновые спирты, алифатические углеводороды и др.

Эфирный экстракт лиственных пород древесины берёзы и осины, имеющих наибольшее промышленное применение, на 70-80% состоит из свободных и связанных жирных кислот. В таблице 3 приведен групповой состав экстрактивных веществ побегов березы.

Таблица 3 - Групповой состав экстрактивных смолистых веществ древесины побегов березы, полученных экстракцией петролейным (ПЭ) и диэтиловым (ДЭ) эфирами [22]

Группы веществ	Содержание ПЭ/ДЭ, %
Нейтральные вещества, из них:	55/48
Неомыляемые вещества	68
«Связанные кислоты»	30
Сумма свободных кислот, из них:	44/51
Сильные кислоты	2/18
Слабые кислоты	42/33

В экстрактивных веществах побегов березы массовая доля неомыляемых веществ составляет половину, но треть из них составляют связанные кислоты. Большая часть свободных кислот представлена слабыми жирными кислотами. В таблице 4 приведен компонентный состав кислотной фракции.

Таблица 4 - Компонентный состав кислотной фракции побегов березы

Компоненты	Содержание ПЭ/ДЭ, %
Миристиновая	1/-
Пальмитиновая	50/49
Линолевая	0,6/6
Олеиновая	1/10
Стеариновая	15/-
Нонадекановая	1,4/-
Арахидиновая	9/8
Генэйкозановая	2/-
Бегеновая	7/-
Трикозановая	1/-
Лигноцериновая	1/-

В эфирном экстракте побегов березы основной компонент ненасыщенных жирных кислот - линолевая кислота и олеиновая кислоты. Из насыщенных кислот обнаружены пальмитиновая, стеариновая и в небольших количествах арахидиновая, бегеновая и лигноцериловая кислоты. В отличие от хвойной древесины, лиственная древесина практически не содержит смоляных кислот.

Другой характерной особенностью эфирного экстракта лиственных пород древесины является значительное содержание в нем неомыляемых веществ (табл. 5).

Таблица 5 - Компонентный состав нейтральных веществ побегов березы

Компоненты	Содержание, %
Нейтральные вещества, в т.ч.:	19,5
Стерины (3 β -гидроксистерин-5-ен-7-он, β -ситостерин, стигмастанол), лупеол	26 74
Диолы(бетулин)	16,7
Сложные эфиры:	33,0
высших жирных кислот (ВЖК) стеролов или терпеноидов, ВЖК и глицерина (триацилглицериды),	1,8 6,2
диацилглицериды, моноацилглицериды	11,9

В неомыляемой части экстракта лиственных пород древесины отмечены алифатические спирты: бегеновый, лигноцериловый, цериловый, углеводороды от C14 до C30. Из стеринов обнаружено присутствие β - и α -ситостерина, β -ситостанола и β -оксистерина. Тритерпеновые спирты представлены лупеолом, бетуленом 2,4-метиленциклоартенолом, циклоартенолом. В экстрактивных веществах березы содержится значительное количество изопреновых спиртов - бетулапренолов. Из кетонов в неомыляемых веществах эфирного экстракта березы и осины был определён стигмастодиенон. Также значительная часть нейтральных веществ представлена эфирами высших жирных кислот и стеринов и глицерина. Стерины способствуют выделению мыла [141], превращая мыло из мицелл в жидкокристаллические частицы, которые в свою очередь агрегируют и отделяются от щелока. Также отмечается, что образование кристаллов снижает шансы образования пены в черном щелоке, что улучшает качество собираемого мыла.

Групповые компоненты смолистых веществ имеют различную склонность к выделению при отстаивании. Наиболее высокий коэффициент извлечения имеют жирные кислоты – 76-89%, смоляные кислоты – 62-78%, нейтральные вещества 51-60%, окисленные вещества – 10%.

Между составом СЭВ древесины и сульфатного мыла можно установить взаимосвязь: неомыляемые вещества – примерно равное содержание, окисленные вещества – в мыле в 2-3 раза меньше, жирные кислоты – в мыле на 25% больше, смоляные кислоты – примерно равное содержание [21].

На выделение мыла оказывает влияние строение ПАВ. Исследования показали [49], что соединения с прямой цепью (мыла жирных кислот) ассоциируются в мицеллы

легче, чем полициклические коллоидные электролиты (абистат натрия), и поэтому механизм мицеллообразования этих соединений должен быть различным. Исследования также установили, что повышение температуры от 20 до 80°C практически не влияет на ККМ, а, следовательно, на процесс мицеллообразования мыла.

В табл. 6 представлены причины как возрастания способности ПАВ к мицеллообразованию, так и снижения.

Таблица 6 - Влияние строения молекул коллоидных ПАВ, состава сульфатного мыла на способность к мицеллообразованию [19]

Возрастание способности мицеллообразования	Снижение способности мицеллообразования	Примечание
1	2	3
Строение углеводородного радикала ПАВ		
Увеличение длины углеводородного радикала рост числа углеродных атомов в углеводородной цепи молекулы	Сокращение длины углеводородного радикала или числа углеродных атомов в углеводородной цепи молекулы	Эмпирическое Дюкло-Траубе: правило гомологических рядов ПАВ при удлинении углеводородного радикала на величину гомологической разности поверхностная активность возрастает в 3,2 раза
Прямая углеводородная цепь	Полициклические (ароматические) соединения	Ароматическая углеводородного снижает структура радикала
Насыщенные соединения	Ненасыщенные соединения	Дополнительные двойные связи (C-C) снижают мицеллообразующую способность молекул ПАВ
Лигнин - пептизирующее (диспергирующее) вещество в сульфатном мыле		
Отсутствие	Наличие	Присутствие лигнина повышает ККМ сульфатного мыла.

После образования мицелл, далее они внутри себя солюбилизируют нейтральные экстрактивные вещества. Солюбилизация заключается в псевдорастворении углеводов в водных растворах ПАВ [144], концентрация которых превышает ККМ. В таблице 7 приведены различные параметры, влияющие на солюбилизацию.

Таблица 7 - Влияние различных факторов на солюбилизацию

Возрастание способности солюбилизации	Снижение способности солюбилизации	Примечание
1	2	3
Строение углеводородного радикала ПАВ		

Продолжение Таблицы 7		
1	2	3
Увеличение углеродного радикала или рост числа углеродных атомов в углеводородной цепи	длины 7-8 и менее атомов углерода в цепи неэффективны как солюбилизаторы	Эмпирическое правило Дюкло-Траубе: в гомологических рядах ПАВ при удлинении углеводородного радикала на величину разности гомологической поверхностная активность возрастает в 3,2 раза
Прямая углеводородная цепь	Полициклические (ароматические) соединения	Ароматическая углеводородного структура радикала снижает солюбилизирующую способность молекул ПАВ
Насыщенные соединения	Введение в углеводородный радикал полярных групп, гетероатомов, двойных связей	Снижение гидрофобности снижает способность солюбилизировать
Температура сульфатного чёрного щёлока		
Повышение температуры	Понижение температуры	
Концентрация электролитов в растворе		
Рост концентрации способствует укрупнению мицелл	Снижение концентрации препятствует укрупнению мицелл	

Для смесей ПАВ критическая концентрация мицеллообразования находится между минимальной и максимальной величиной ККМ для веществ, составляющих данную смесь. Вследствие сложного состава сульфатного мыла изучали мицеллообразование основных его компонентов: стеарат, олеат, линолят и абиетат натрия в воде [97]. Данные по определению ККМ промышленного образца сульфатного мыла и его основных компонентов в водных растворах представлены в табл. 8 [19, 97].

Таблица 8 – ККМ сульфатного мыла и его компонентов, моль/м³

Соль	Молекулярная масса	300 К (27°С)	323 К (50°С)	333 К(60°С)
Стеарат натрия	306	23,87	1,4	0,013
Абиетат натрия	324	20,3	1,57	0,91
Олеат натрия	304	1,25	1,63	1,41
Линолеат натрия	302	3,05	2,8	4,47
Сульфатное мыло	308-319	1,16-1,67	1,3-1,9	1,91

В хвойном сульфатном мыле преобладает олеиновая кислота, в то время как в лиственном мыле доминирует линолевая кислота. В работе [19] показано, что сульфатное мыло имеет величину ККМ, близкую для олеата натрия, преобладающего в хвойном мыле. Линолеат натрия, преобладающий в лиственном мыле, имеет большую концентрацию мицеллообразования по сравнению с олеатом натрия.

Количество извлекаемого мыла зависит от смолистости исходной древесины, поступающей на варку. По данным [43,65] содержание СЭВ в древесине хвойных пород колеблется от 0,49 до 5,9%, а в лиственной древесине от 0,45 до 2,7%. В древесине хвойных и лиственных пород содержание СЭВ составляет несколько процентов, но они оказывают значительное влияние на процесс получения волокнистых полуфабрикатов [50,67], механические свойства целлюлозы [40,74,186] и экономику их производства [147]. В таблице 9 приведена средняя величина массовой доли экстрактивных смолистых веществ. Отмечается, что среди хвойных пород наибольшее количество смолы содержится в древесине сосны, тогда как в других хвойных породах массовая доля СЭВ ниже в 1,3 – 3 раза, чем в сосне [30].

Таблица 9 – Средняя величина массовой доли экстрактивных смолистых веществ

Порода древесины	Хвойные		Лиственные	
	Сосна	Ель	Береза	Осина
Массовая доля экстрактивных смолистых веществ	4,5	1,8	2,1	2,1

Древесина лиственных пород содержит, как правило, меньше растворимых в эфире веществ, чем древесина хвойных пород (сосна). Следует отметить, что имеющие большое промышленное значение среди лиственных пород береза и осина по количеству СЭВ близки к древесине ели.

Количество извлеченного таллового масла обычно немного меньше, чем его содержится в древесине, из-за потерь при хранении древесины и различий в методах использования. Выход сульфатного мыла из черного щелока зависит от смолистости щепы при значении ниже 3-4 %. При значении смолистости 3 % выход составляет 90-94% от выхода при смолистости 4%. При смолистости 2 и 1% выход мыла составит 60-70% и 20-30% соответственно [21].

Теоретически возможный выход сульфатного мыла определяется только содержанием смолистых экстрактивных веществ в древесине. Расчет теоретического выхода сульфатного мыла из 1 пл. м³ древесины можно произвести по формуле (1):

$$B_T = \frac{C \cdot \rho}{100 \cdot d}, \quad (1)$$

где C – содержание СЭВ, % к абсолютно сухой древесине; ρ – базисная плотность (содержание абсолютно сухого вещества древесины в 1 пл. м³, кг; d – содержание суммы СЖН в сульфатном мыле, доли единицы.

Фактический промышленный выход сульфатного мыла зависит не только от содержания экстрактивных смолистых веществ в щепе, поступающей на варку, но и от степени извлечения мыла из черного щелока. Степень извлечения зависит от условий его выделения, а также потерь СЭВ во всей технологической цепочке производства.

Фактический выход СЭВ в сульфатном мыле B_ϕ определяют по формуле (2):

$$B_\phi = K - \sum \Pi, \quad (2)$$

где B_ϕ – содержание СЭВ в сульфатном мыле, кг/т;

K – содержание СЭВ в древесной щепе, поступающей на варку, кг/т;

$\sum \Pi$ – сумма потерь СЭВ в технологическом потоке производства целлюлозы и выделения сульфатного мыла.

Подготовка слабого щёлока к выпарке заключается в фильтрации щёлока для отделения, содержащегося в нём волокна, съёме сульфатного мыла.

Для выделения сульфатного мыла из чёрных щелоков применяют метод отстаивания, в котором на выход мыла влияют две стадии процесса. Первая стадия - коагуляция частичек мыла в объёме чёрного щёлока, и вторая стадия - всплытие частиц мыла, при которой происходит наиболее полное их отделение от щёлока.

На первую стадию процесса влияют свойства черного щелока (массовая доля смолистых веществ, содержания сухих веществ и их состав, температура среды). На вторую стадию влияет эффективность работы оборудования, используемого в процессе отстаивания.

В производственных условиях сульфатное мыло в основном отделяют в двух точках: из укрепленного щелока и из полуупаренного щелока в процессе выпарки. Оптимальные значения условий, способствующие наиболее полному выделению сульфатного мыла из укрепленных и полуупаренных сульфатных чёрных щелоков, представлены в табл. 10.

Таблица 10 - Оптимальные условия выделения сульфатного мыла из сульфатных чёрных щелоков

Наименование параметров мыла:	Из укрепленного щелока
Температура, °C	80-85
Условная плотность при 15°C, кг/м³, не менее	1120
Концентрация волокна, мг/л, не более	10
Время отстаивания	В соответствии с расчетным временем, обеспечивающим всплывание мицелл мыла со скоростью 1,26 м/ч
	Из полуупаренного щелока
Температура, °C	65-70
Условная плотность при 15°C, кг/м³, не менее	1160-1180
Время отстаивания	Аналогично укрепленным щелокам

Важно подчеркнуть, что их расслоение происходит благодаря коагуляции частиц мыла, происходящей под действием электролитов щёлока, коагуляция превращает коллоидный раствор в расслаивающуюся эмульсию. Считают, что минимальная растворимость для хвойного сульфатного мыла в чёрном щелоке наблюдается при содержании эффективной щелочи 7,0 - 8,0 г/л в ед. Na_2O (рис.2), для лиственного сульфатного мыла – 2,0 - 4,0 г/л в ед. N_2O .

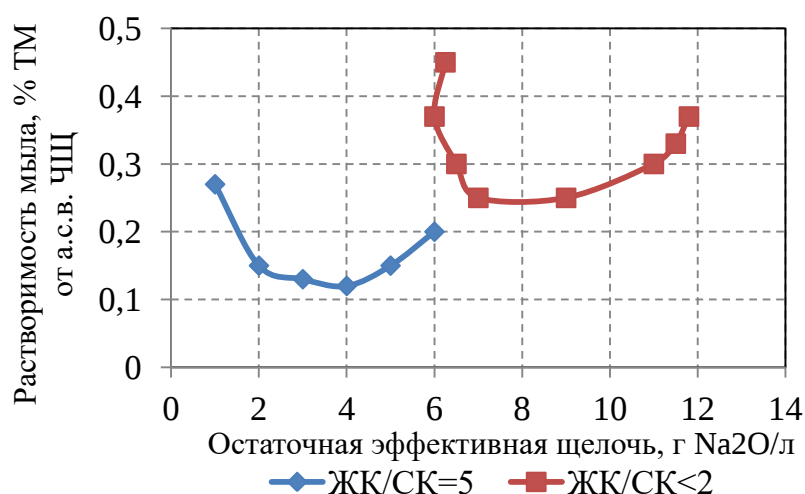


Рисунок 2 - Растворимость сульфатного мыла, % от а.с.в. ЧЩ в зависимости от остаточной эффективной щелочи при различном соотношении ЖК:СК

В работе [164] рассмотрено влияние остаточной эффективной щелочности на выход сульфатного мыла, а также соотношение ЖК:СК. С точки зрения наиболее полного отделения сульфатного мыла в процессе высаливания из ЧЩ, необходимо поддерживать определенную остаточную щелочность для того, чтобы минимизировать растворимость мыла в нем и, соответственно, уменьшить потери мыла вместе со щелоком, поступающим далее на выпарную станцию и СРК.

Отмечается, что наиболее приемлемая температура отстаивания 80-90°C, что обеспечивает требуемую вязкость чёрного щёлока. Кроме того, более низкая температура потребует дополнительного нагревания при дальнейшей переработке, что экономически нецелесообразно. Содержание ЖК и СК влияет на требуемую плотность чёрного щёлока для отстаивания. Для содержания ЖК 35-45% требуемая плотность чёрного щёлока 1170-1175 кг/м³, тогда как при снижении содержания ЖК до 10-20% требуется более высокая плотность 1190- 1200 кг/м³. Для отделения мыла от щелока от варки лиственной полуцеллюлозы может оказаться достаточной плотность щелока 1170- 1175 кг/м³.

Продолжительность отстаивания зависит от скорости всплытия частиц. Продолжительность отстаивания должна быть достаточна, чтобы образовавшиеся хлопья сульфатного мыла всплыли на поверхность чёрного щёлока. Черный щелок представляет собой сложную коллоидную систему, содержащую лигнин, натриевые соли смоляных и жирных кислот, продукты их окисления, неомыляемые вещества и неорганические вещества. Смолистые вещества в черном щелоке находятся как в молекулярно-растворенном состоянии, так и в виде мицеллярных агрегатов коллоидного раствора различной степени дисперсности. Выделение сульфатного мыла происходит за счет электролитической коагуляции коллоидных частиц мыла из растворов с образованием эмульсии с последующим отстаиванием. Размеры отстойных баков рассчитывают исходя из размера капель на входе, без учета агломерации капель в процессе отстаивания. Способы интенсификации процесса агломерации капель мыла приведут к увеличению эффективности баков для отстаивания.

При отстаивании отработанного черного щелока в результате процесса электролитической коагуляции смесь солей и неомыляемых веществ, т.н. сульфатное мыло, выделяется на поверхности щелока, снимается и в дальнейшем перерабатывается в талловое масло.

Недостаточная изученность закономерностей выделения сульфатного мыла обусловлена сложной коллоидной системой черный щелок – сульфатное мыло, в которой дисперсной фазой являются натриевые соли жирных кислот и смоляных кислот, а дисперсионной средой является вода.

Высшие жирные кислоты содержатся в мыле в виде алифатических насыщенных и ненасыщенных соединений. Они имеют различную длину углеводородного радикала и

разное число двойных связей. Смоляные кислоты в мыле имеют ароматическую полициклическую структуру. Молекулы этих веществ обладают дифильным строением и одновременно содержат как гидрофобную неполярную часть из развитого углеводородного радикала, так и гидрофильную часть, образованную полярной карбоксильной группой (рис. 3). Таким образом, мыла – анионактивные коллоидные электролиты и представляют собой коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [47,144].

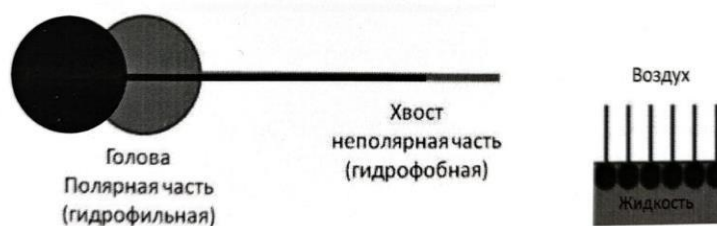


Рисунок 3 - Схематическое изображение молекулы ПАВ

Коллоидные ПАВ в черном щелоке проявляют следующие свойства [144]:

- способны концентрироваться на границе раздела фаз, вызывая диффузию ПАВ из объема фазы на поверхность;
- при максимальной концентрации ПАВ только незначительная часть их находится в молекулярной форме, т.е. находятся в растворенном состоянии;
- способны образовывать коллоидные агрегаты – мицеллы, которые образуются при концентрации, превышающей так называемую величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ);
- при концентрациях выше ККМ внутри мицелл ПАВ происходит коллоидное растворение значительного количества неомыляемых веществ.

Введение электролитов в растворы коллоидных ПАВ способствует укрупнению мицелл за счет гидрофобизации молекул мыла. Укрупнение мицелл увеличивает эффективный объем для внутримолекулярного растворения неполярных веществ - углеводов.

В общем виде выделение сульфатного мыла происходит за счет условий низкой растворимости сульфатного мыла в щелоке, за счет образования мицелл, протекания электролитической коагуляции мыла из растворов – процесс высаливания и последующего отстаивания.

На равновесие системы влияет концентрация сульфатного мыла, электролитов, рН щелока, температура и наличие других органических (диспергирующих) веществ. При отстаивании черного щелока происходит выделение только грубодисперсных частиц мыла, тогда как остальные смолистые вещества сульфатного мыла остаются в щелоке в виде молекулярно-растворенной и коллоидной формах. Следовательно, для более полного съема мыла требуется сдвинуть равновесие вправо, чтобы получить наибольшее образование грубодисперсных частиц мыла. Снижение температуры, с одной стороны снижает ККМ, а с другой стороны повышает вязкость среды. Повышение вязкости повлечет за собой увеличение продолжительности отстаивания, следовательно, пониженная температура затрудняет съем сульфатного мыла из всего объема черного щелока.

1.2 Технологические причины плохого съема мыла

В литературных источниках [71,142] отмечается, что плохой съем мыла заметно ухудшает работу выпарных станций и увеличивает массовую долю СЭВ в черном щелоке, направляемом на сжигание в СРК. Поэтому рассмотрим основные возможные технологические причины, вызывающие недостаточный съем сульфатного мыла с изменением процесса варки. Во-первых, изменение технологии варки: снижение расхода белого щелока на варку; сокращение продолжительности оборота варочного котла. Во-вторых, смешение щелоков от различных производств, например, черного сульфатного щелока от варки хвойной древесины с отработанным щелоком от варки лиственной древесины с зеленым щелоком или с красным щелоком от варки нейтрально-сульфитной целлюлозы.

В работе [142] причины плохого съема объясняют новой технологией варки, которая повысила эффективность использования остаточной активной щелочи черного сульфатного щелока, что снизило расход белого щелока на варку целлюлозы на $2,7 \text{ м}^3$. При этом увеличился средний выход целлюлозы из котла на $0,4 \text{ т}$ (ранее $12,7 \text{ т}$). Поэтому содержание активной щелочи в черном щелоке, поступающем в выпарной цех, стало ниже, соответственно, в нем уменьшилось содержание минеральных солей. Тогда как для процессов мицеллообразования и выделения мыла требуется сравнительно высокая концентрация электролитов в черном щелоке. Кроме того, новая технология варки уве-

личивает в сухих веществах черного щелока долю органической части за счет водорастворимых компонентов древесины.

Также снижением содержания щёлочи (электролитов) можно объяснить ухудшение съёма мыла при смешении сульфатного чёрного щелока с красным или зелёным отработанными щелоками (таб. 11).

Таблица 11 – Параметры смешанного черного щелока (производственные данные ООО «Техсервис»)

Параметры щелока	Слабый сульфатный чёрный щёлок от варки хвойной древесины	Слабый красный щёлок от варки лиственной НСПЦ	Полуупаренный чёрный щёлок	Смесь чёрного и красного щелока, поступающая на съём мыла	Упаренный чёрный щёлок
Сухие вещества, %	14	8	30	18	55
Плотность, кг/м ³	1076	1038	1167	1097	1335
Эффективная щелочь, г/л	2,3	Не определяется	8,6	1,6	20,1
СЭВ, кг/т а.с.в. ЧЩ	8,6	1,6	13	20	11,4

Как видно из табл. 11, при съёме мыла остаточная эффективная щёлочь в диапазоне 1,6-3,1 г/л значительно меньше требуемой оптимальной величины ~6 г Na₂O /л (рис. 2). Такое низкое содержание эффективной щёлочи способствует максимальной растворимости сульфатного мыла в чёрном щёлоке в ионном и коллоидном виде, что препятствует мицеллообразованию и требуемому уровню съёма мыла. Смешивание щелоков от варки лиственных и хвойных пород увеличивает растворимость СМ в черном щелоке.

Для извлечения сульфатного мыла также крайне нежелательно снижение сульфидности белого щелока, что наблюдается при использовании гидроксида натрия для восполнения потерь и в случае нехватки белого щелока. Отмечено, что при сульфидности белого щелока ниже 15% процесс выделения мыла также не происходит по причинам, изложенным выше.

При достижении ККМ в процессе отстаивания черного щелока начинают образовываться нейтральные мицеллы, представляющие собой грубодисперсное мыло. Положительным фактором является увеличение массовой доли электролитов в слабом черном щелоке, поступающем в выпарные аппараты. Снижение массовой доли СЭВ в щелоке, поступающем на сжигание в СРК, подтверждает это предположение.

В случае плохой работы выпарной станции резко возрастает количество щелоков в балансе, уровни в баках достигают максимальных значений, резерва объема баков для сглаживания отклонений в работе варочно-промывного цеха (ВПЦ) нет.

Удаление сульфатного мыла из щёлока осуществляют отстаиванием в ёмкостях питательного щёлока с объёмом баков на 16-20 часов работы [122]. За счёт разницы плотности веществ сульфатного мыла 0,95-0,98 г/см³ и питательного щёлока 1,075-1,100 г/см³ (при 15°C) происходит их разделение и, вследствие меньшей плотности, сульфатное мыло собирается в верхнем слое. Поскольку плотность сухих веществ мыла меньше, чем плотность черного щелока, поэтому частицы мыла стремятся подняться к поверхности щелока. Скорость отделения и съёма мыла зависит от количества сухих веществ в чёрном щёлоке, от температуры и размера частиц мыла. Скорость подъема частиц, м/с, определяется правилом Стокса, если пренебречь коалесценцией (форм. 3):

$$V = d_p^2 \cdot \Delta\rho \cdot g / (18 \cdot \mu) \quad (3)$$

где V - скорость подъема мыла, м/с, d -диаметр частицы мыла, м, $\Delta\rho$ - разность плотностей черного щелока и частицы мыла, кг/м³, μ - вязкость черного щелока, Па·С, g - сила гравитации, м/с².

Как видно из уравнения Стокса, скорость подъема частиц мыла прямо пропорциональна силе гравитации, увеличению диаметра частиц и увеличению разницы плотности чёрного щёлока и частиц мыла, и обратно пропорциональна вязкости чёрного щёлока. Следовательно, снижение вязкости щёлока за счёт повышения температуры увеличивает скорость подъёма частиц. Кроме того, пузырьки воздуха, находящиеся в щёлоке, прикрепляясь к частицам мыла, понижают их истинную плотность, что также увеличивает скорость их подъема.

Причиной неполного выделения СМ является полидисперсность – различный размер частиц. Следовательно, частицы обладают разной скоростью всплытия в слое щелока. Частицы большего размера будут иметь большую скорость всплытия, чем частицы меньшего размера (табл.12).

Таблица 12 – Зависимость скорости всплытия мицелл от радиуса [96]

Радиус мицелл, мкм	40	20
Скорость всплывания мицелл в щелоке плотностью 1160 кг/м ³ , м/ч	1,6	0,5
Количество мицелл, % от суммы	74	25

Для сокращения потерь мыла используют различные методы, обеспечивающие извлечение из щелока не только грубодисперсных частиц, но и мелких нейтральных мицелл, молекулярно-растворенных частиц.

Периодический съём сульфатного мыла осуществляют, поднимая уровень жидкости в баке выше встроенного жёлоба, что обеспечивает перелив сульфатного мыла, которое самотеком сливается в бак. Для непрерывного съёма используют установленную наверху баков механическую гребёнку, счерпывающую лопастями мыло с поверхности.

В баках укрепленного чёрного щелока успевает выделиться 65-70% общего объёма снимаемого сульфатного мыла. Остальная часть мыла снимается из полуупаренного черного щелока с содержанием сухих веществ в диапазоне 30-33%. В случае превышения содержания сухих веществ свыше 33%, высокая вязкость среды затрудняет поднятие частиц мыла на поверхность чёрного щелока. Мыло, выделенное из полуупаренного щелока, больше загрязнено волокнами целлюлозы и другими примесями и более плотное. Нужно отметить, что недостаточный сбор сульфатного мыла с укрепленных щелоков не может быть компенсирован сбором его в баках с полуупаренного щелока. Полуупаренный щелок после отстаивания из него мыла подается на дальнейшее упаривание.

На предприятиях отрасли технологические схемы могут отличаться в основном режимом работы баков отстойников, их числом и габаритными размерами.

Технологическая схема Усть-Илимского ЛПК (рис.4) предусматривает сбор сульфатного мыла в трёх точках: со слабого, укрепленного и полуупаренного щелоков. В схеме учтены современные требования к оборудованию и технологии:

- слабый чёрный щёлок дополнительно фильтруется на фильтрах «Малоне», что способствует более стабильной работе выпарных станций;

- большая вместимость баков-отстойников укрепленного щёлока ($4 \times 4500 \text{ м}^3$) и полуупаренного ($2 \times 1300 \text{ м}^3$), что обеспечивает продолжительное отстаивание щелоков;

- для снижения турбулентности потока щёлока на входе в отстойный бак укрепленного щёлока установлена перегородка с перфорацией, полуупаренный щёлок подаётся в нижнюю часть бака по трубе с расширяющимся входным отверстием, которая оканчивается в центре бака; на баках-отстойниках установлены пеногасители, делающие 800 оборотов в минуту; бак-отстойник полуупаренного щёлока оборудован вращающимся скребковым устройством, которое сдвигает мыло с поверхности щёлока к карману; скребковое устройство делает 1,5 оборота в минуту.

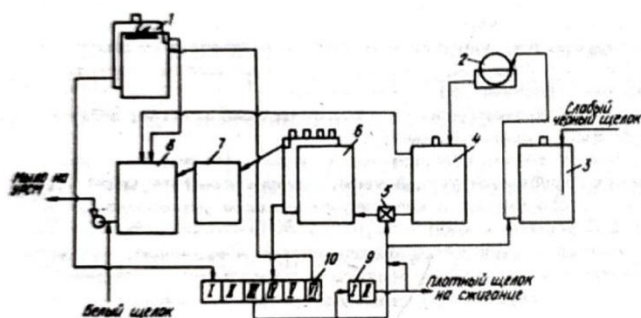


Рисунок 4 - Схема движения чёрных щелоков и сбора сульфатного мыла на Усть-Илимском ЛПК

1 - Бак-отстойник полуупаренного щёлока; 2- Вакуум-фильтр «Малоне»; 3 - Бак слабого нефильтрованного чёрного щёлока; 4-Бак слабого фильтрованного щёлока; 5 - Смеситель; 6 - Бак-отстойник укрепленного щёлока; 7-Промежуточный сборник мыла; 8- Сборник мыла; 9-Концентраторы щёлока; 10- Аппараты выпарной станции

После отстаивания смеси сульфатного мыла и щёлока в баке, мыло снимают сверху и щёлок из нижней части бака откачивают насосом в баки слабого и питательного щёлока выпарной станции. Снятое сульфатное мыло подают насосами в баки хранения и на установку разложения сульфатного мыла для получения сырого таллового масла (СТМ). В питающем щёлоке содержание мыла поддерживают на уровне 0,5-1% в пересчете на сырое талловое масло (СТМ) относительно а.с.в. чёрного щёлока.

Анализ литературных данных показывает, что совершенствование оборудования для процесса выделения сульфатного мыла сводится в основном к улучшению условий гидродинамики процесса. Отстаивание относится к процессам, для проведения которых необходима стабильность подачи и отвода потоков жидкости и температура

Для обеспечения в баке для отстоя мыла, более высокую скорость всплытия частиц мыла, чем скорость поступления потока черного щелока (рис. 5), используют специальную конструкцию баков.

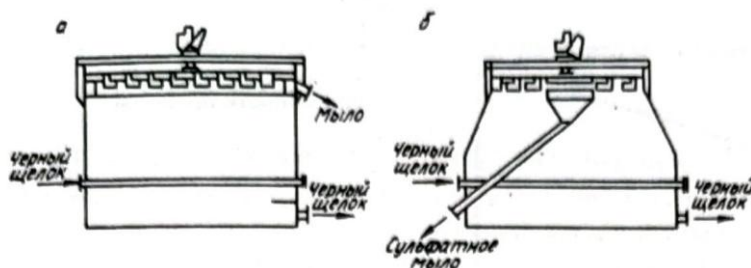


Рисунок 5 - Общий вид бака - отстойника для отделения сульфатного мыла чёрных щелоков (а-стандартный; б-модифицированный)

Наиболее подходит плоский бак большого диаметра, в котором расстояние от точки поступления жидкости до её поверхности в баке очень короткое. Если принять, что V - скорость питающего черного щелока, A - площадь бака, V - скорость подъема частиц мыла и соблюдается неравенство $V_{\text{мыло}} > V_{\text{щл}}$, тогда:

$$V_{\text{щл}} = V/A \quad - \quad (4)$$

Баки, в которых происходит отделение мыла от чёрного щёлока, имеют специальные перегородки, обеспечивающие равномерное распределение потока щёлока в объёме бака. Такое распределение создаёт благоприятные условия подъема мыла к поверхности и минимизирует захват мылом части черного щелока. На рис.6 и 7 представлены варианты расположения перегородок в баках-отстойниках.

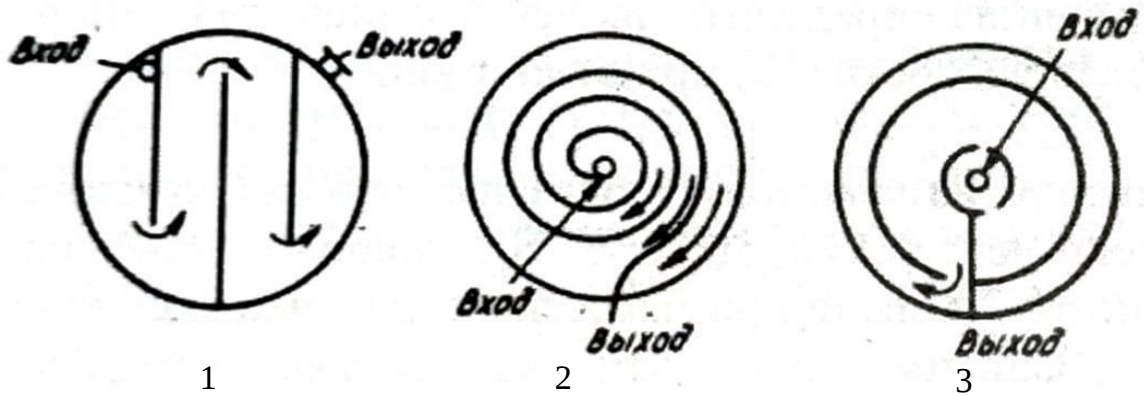


Рисунок 6- Варианты расположения перегородок в баке-отстойнике

Варианты перегородок 2 и 3 более благоприятны для равномерного течения щелока и съема мыла в то время как в варианте 1 создаются завихрения при повороте потока щелока на 180° , что снижает скорость подъема капель мыла. Для снижения негативного эффекта необходимо установить полукруглые направляющие рис.7 [182].

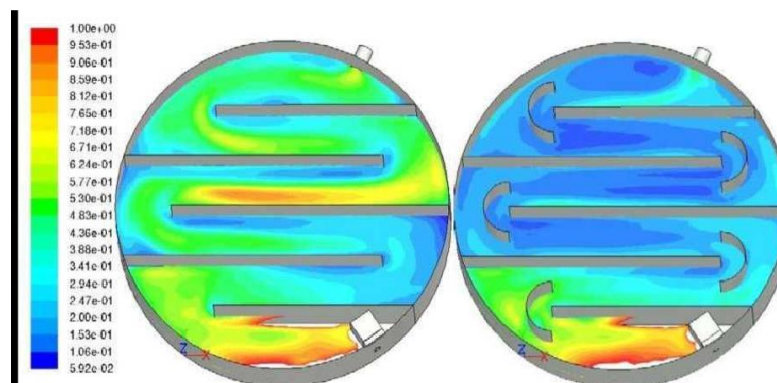


Рисунок 7 - Интенсивность колебания (%) турбулентной скорости относительно средней скорости в резервуаре с перегородками без (слева) и с (справа) направляющими

Баки-отстойники черного щелока, по сути, являются буферными емкостями, которые должны принимать поступающий чёрный щёлок и одновременно обеспечивать наиболее полное выделение из объёма щёлока на его поверхность коагулированных частиц мыла. С этой целью рассчитывают оптимальный объем баков отстойников, исходя из скорости всплывания самых мелких коллоидных частиц мыла, устанавливаемой экспериментально. Так по результатам исследований Н.Ф. Комшилова, основная масса мыла (для плотности щелока 1160-1170 кг/м³ при температуре 15°C) имеет радиус 4·10⁻³ см, скорость всплывания частиц 1,6 м/ч.

Экспериментальные исследования, выполненные ЛТА им. С.М. Кирова и ЦНИЛ-ХИ на чёрных щелоках Котласского и Светогорского ЦБК, показали, что предельная скорость всплытия частиц мыла 1,26 м/ч обеспечивает выделение практически всех частиц суспендированного в щелоке мыла. Это значение скорости всплытия частиц мыла принимают для расчетов при определении оптимального времени пребывания частиц мыла в процессе отстаивания щелока.

Таким образом, время пребывания щелока в данном аппарате (τ_1) должно быть больше или равно времени всплытия, которое необходимо, чтобы всплыли частицы наименьшего размера (τ_2) или $\tau_1 \geq \tau_2$.

Для оценки эффективности непрерывного режима работы баков-отстойников используют фактическое время задержки чёрного щёлока в баке (τ_1), которое определяют по формуле (5):

$$\tau = \frac{S \cdot H_1}{Q}, \quad (5)$$

S - площадь поверхности отстойника, м²; H_1 - высота уровня щёлока в баке, м; Q - фактический расход щёлока на бак, м³/час.

Расчётное время пребывания частиц, которое необходимо для их всплытия из объёма щёлока на поверхность (τ_2), определяют по формуле (6):

$$\tau_2 = \frac{H_1 - H_2}{W_m}, \quad (6)$$

где H_1 - высота уровня щёлока в баке, м;

H_2 - высота уровня ввода щёлока в бак, м;

W_m - скорость всплытия частиц мыла, м/час.

Максимально допустимый расход щёлока для отстаивания мыла (Q_{max}) определяют по формуле (7):

$$Q_{max} = W_m \frac{\pi D^2}{4} \quad (7)$$

где W_m - скорость всплытия частиц мыла, м/час; D - диаметр бака, м.

Сопоставление фактических и расчётных данных дают оценку работе бакового хозяйства конкретного предприятия по сбору мыла. В случае несоблюдения условия (8):

$$\tau_1 \geq \tau_2 \text{ и } Q_{max} \geq Q, \quad (8)$$

выход сульфатного мыла будет неизбежно низкий и потребуется установка дополнительных баков, которые обеспечат достаточную площадь поверхности для отстаивания, которую определяют по формуле (9):

$$Q - Q_{max} \geq W_m n \frac{\pi D^2}{4}, \quad (9)$$

где Q - фактический расход щёлока на бак, м³/час, Q_{max} - максимально допустимый расход щёлока для отстаивания мыла, м³/час; W_m - скорость всплытия частиц мыла, м/час; n - количество дополнительных баков диаметром D .

Однако, необходимо отметить, что установка дополнительных баков отстойников может не дать увеличение съёма мыла из-за нарушений режима их эксплуатации, например:

- пониженные уровни щелоков в баках (величина H_1);
- колебания плотности и температуры щелока;
- подача в черные щелока производственных отходов для утилизации;
- неблагоприятный гидродинамический режим в баке.

В настоящее время ведутся исследования процесса извлечения сульфатного мыла из отработанных щелоков с использованием вычислительного моделирования гидродинамики движения частиц мыла в щелоке в баках – отстойниках [182].

Методом вычислительного моделирования гидродинамики было установлено, что правила проектирования баков для отстаивания мыла, основанные на приведенных скоростях жидкости неадекватны, поскольку фактические скорости потока внутри резервуара на 2 порядка выше приведенной скорости жидкости. Моделирование гидродинамических процессов показало, что подача черного щелока и отделение сульфатного мы-

ла очень чувствительны к изменениям плотности черного щелока на входе и колебаниям температуры.

Высокие скорости, создаваемые небольшой площадью поперечного сечения входного отверстия бака-отстойника создают крупномасштабные течения в баках со средней скоростью 100-1000 м/с. Ранее правила расчета были основаны на предположении, что поверхностная скорость жидкости 3 м/с (скорость подъема малых капель). Вместе с тем низкий объемный расход жидкости и большой диаметр бака способствуют отделению сульфатного мыла, но также существуют и другие важные параметры, которыми нельзя пренебрегать.

Из-за большого размера бака и низкой скорости потока внутри (< 1 м/с), поток черного щелока очень чувствителен к изменению плотности на входе. Снижение плотности при изменении температуры всего на 1°C достаточно, чтобы полностью изменить поток жидкости на период времени, превышающий 1 час. Также на плотность могут влиять содержание сульфатного мыла и сухих веществ. В ходе исследования было доказано, что температура важна для процесса съема мыла, а также концентрация мыла на входе для крупномасштабного потока внутри бака. Низкая скорость и длительное пребывание позволяет более легким каплям всплывать на поверхность. Бак черного щелока, который имеет колебания на входе, должен быть сконструирован иначе, чем бак, который имеет равномерную историю температуры и плотности на входе.

Вязкость и плотность больше зависят от сухих веществ, чем от температуры. Капли размером 1 мм быстро всплывают и скорость щелока не оказывает влияния, но для капель размером < 10 мкм часто наблюдается вынос, они не успевают подняться, т.к. скорость щелока больше скорости подъема капель. Крупные капли всплывают сразу, а мелкие циркулируют в баке иногда в течение суток.

На рисунке 8 показана идея метода Лагранжа. Здесь получено взаимодействие капель разного размера со стационарным потоком черного щелока и изучено их прохождение через него. Следует отметить, что большие капли (красные траектории) проходят вверх и застревают в слое мыла, в то время как некоторые более мелкие капли (синие) выходят через выпускное отверстие.

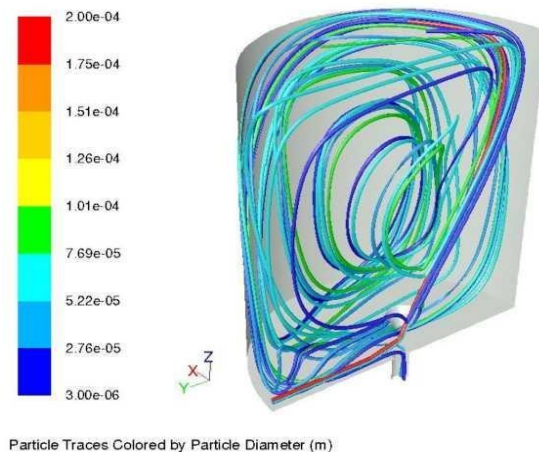


Рисунок 8 - Пример моделирования резервуара типа С

Моделируется только половина резервуара, в котором перенос различных крупных капель мыла рассчитывался в стационарном (усредненном по времени) поле.

Конечная точка капель разного размера на выходе указана в таблице 13.

Таблица 13 - Доля капель мыла, которые проходят к выпускному отверстию, не собираясь в слое мыла

Размер капель	Тип А	Тип В	Тип С
3 мкм	48 %	46 %	33 %
10 мкм	47 %	45 %	34 %
30 мкм	43 %	36 %	32 %
100 мкм	6 %	5 %	21 %
300 мкм	0 %	0 %	1 %
1 мм	0 %	0 %	0 %

Результат в таблице 13 может считаться основным результатом моделирования резервуара для мыла, поскольку он показывает, какой процент капель проходит через выпускное отверстие вместе с черным щелоком. Но чтобы знать, что означает это «распределение мыла» для общего массового расхода мыла, поступающего к выходному отверстию, также необходимо учитывать распределение размеров капель мыла на входном отверстии. Если, например, все капли имеют размер 30 мкм на входе в бак тип С (рис.12), 32% мыла пройдет через него, а 68% мыла застрянет в мыльном слое в верхней части резервуара. Этого не произойдет, если капли мыла не имеют разброса распределения по размерам на входе. В любом случае; никакие капли размером более 300 мкм не достигают выпускного отверстия, а для капель меньше 10 мкм размер не кажется важным, независимо от того, достигают они выпускного отверстия или нет. Частица мыла размером 300 мкм имеет скорость подъема около 0,02 м/с, что все же немного ниже

средней скорости в резервуарах. Капли размером 10 мкм поднимаются со скоростью всего 0,05 м/час и полностью погружены в вихрь черного щелока с точки зрения перемещения. Эти модели не содержат какой-либо формы агломерации, которая могла бы привести к увеличению размеров частиц мыла. Моделирование Лагранжа подтверждает, что расчеты только с черным щелоком показывают, что резервуар типа С не так эффективен, как вариант типа В и вариант типа А. Особенно это заметно в диапазоне размеров около 100 мкм, где разница в степени отделения мыла составляет четыре раза. В то же время резервуар типа С лучше всего подходит для самых мелких фракций. Мельчайшие капли полностью контролируются потоком черного щелока, включая его турбулентность. В этих симуляциях считается, что капля застряла в слое мыла, если она ударяется о мыльный слой.

Колебания температуры щелока на входе приводят к тому, что капли мыла оседают, не успев подняться к поверхности и уносятся, а при повышении температуры, наоборот всплывают.

Бак для отделения мыла типа А североамериканской модели объемом всего 400 м³, что составляет одну десятую от объема двух шведских вариантов (см. рис. 9). Черный щелок движется здесь по змеевидному каналу высотой примерно 2,1 м, где время пребывания, по общему признанию, сравнительно короткое, но где расстояние, на которое должна подняться капля мыла, также намного короче.

С помощью моделирования показано, что вариант бака типа С не так эффективен, как тип В и А которые подходят для крупных фракций порядка 100 мкм. Вариант С подходит для мелких фракций. Недостатки баков можно устранить путем изменения угла наклона конуса с 65 до 15 градусов, а также увеличив длину конуса скорость всплытия увеличится в 3 раза, для бака А (рис.9) установив полукруглые направляющие. В «мыльном скиммера» типа А слой мыла удаляется с помощью роторной системы плугов.

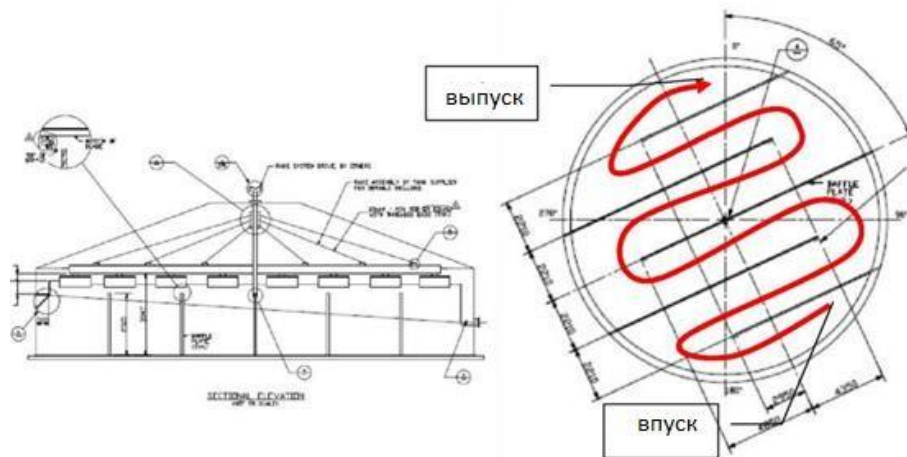


Рисунок 9 - Вид сверху имитируемого мыльного резервуара североамериканской модели в разрезе (Стрелка показывает основной путь потока щелока)

Моделируемый резервуар для отделения мыла типа В показан на рисунке 10. Объем резервуара составляет приibl. 4100 м^3 , высота 16 м, диаметр 18 м. Резервуар имеет входное отверстие в нижней части резервуара за круглой пластиной высотой 2 м (впускной цилиндр), которая направляет поток вверх, и выходное отверстие возле нижней части стенки резервуара.

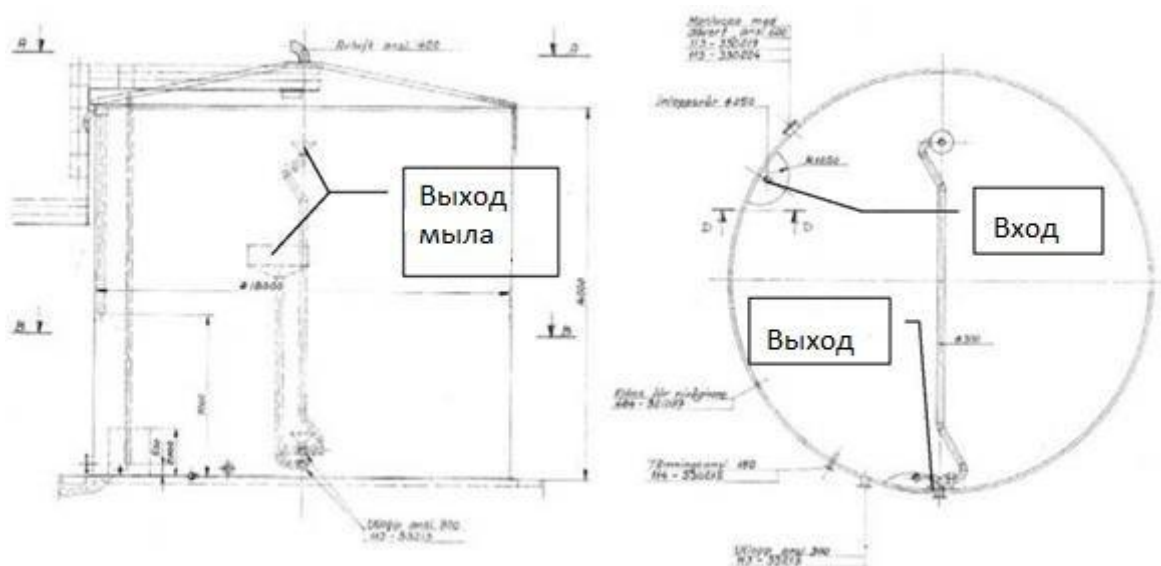


Рисунок 10 - Разрез и вид сверху моделируемого резервуара типа В

В этом резервуаре мыло удаляется не через переливной желоб, а через две «воронки» с регулируемой высотой, показанные на рисунке 11. Эти две воронки смоделированы, чтобы мыло удалялось в верхней части резервуара.

Моделируемый резервуар для удаления мыла типа С показан на рисунке 11. Объем резервуара составляет 3500 м^3 , диаметр 16 м и высота 17,5 м. Резервуар типа С имеет

входное отверстие в нем, ось цилиндрического резервуара направлена вверх, а выходное отверстие расположено непосредственно под ним. Угол входного конуса близок к 60° , что очень много, если он предназначен для работы в качестве компонента, замедляющего скорость щелока. В этом резервуаре мыло удаляется через переливной желоб, расположенный в верхней части резервуара.

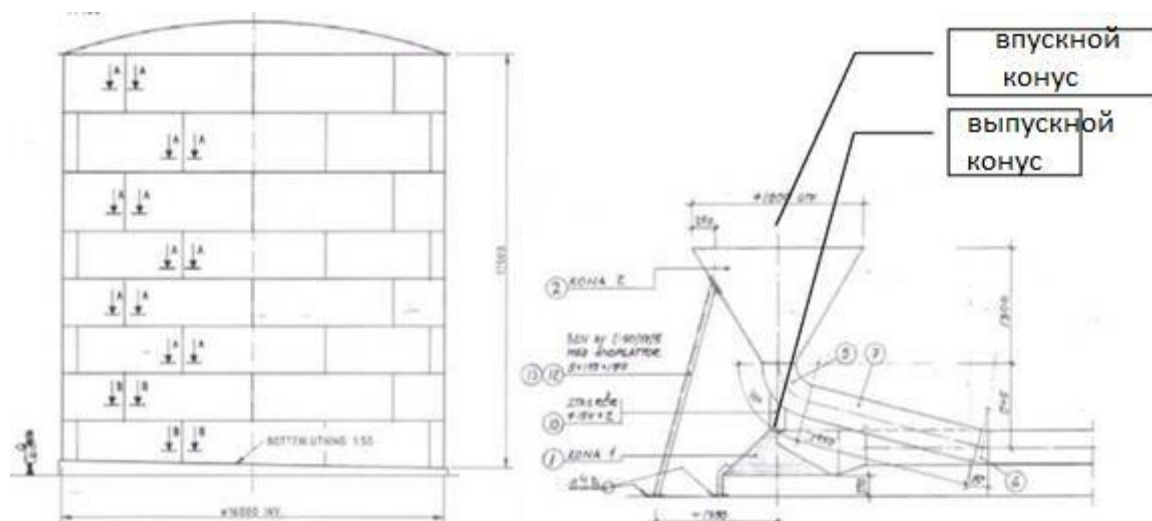


Рисунок 11 - Секция резервуара типа С для смешанного щелока

Справа находится впускной конус, а также выпускной конус, расположенный непосредственно под впускным конусом. Осевая линия впускного конуса совпадает с осевой линией бака.

В производственных условиях съем сульфатного мыла зависит как от его коллоидно-химических свойств, так и от аппаратного оформления процесса. Первостепенной задачей процесса регенерации щелоков и сульфатного мыла является оптимизация технологических параметров и условий процесса выделения мыла, включающая стабильность температуры, ламинарность потока, соблюдение определенной концентрации остаточной эффективной щелочи, оптимальное содержание сухих веществ. Соблюдение этих условий позволит обеспечить эффективное отделение сульфатного мыла от черного щелока, повысить его выход и качество. После того как технологические факторы устранены, но эффективность съема мыла остается низкой имеет смысл рассмотреть применение вспомогательных веществ – добавок для съема мыла.

1.3 Способы повышения эффективности процессов съема мыла на существующем оборудовании (нумерация совпадает с предыдущим разделом и этого раздела нет в оглавлении)

Раствор мыла в жидкости представляет собой коллоидную систему, в которой дисперсной фазой являются натриевые соли жирных и смоляных кислот, а дисперсной средой – вода. При низких концентрациях мыло находится в молекулярно-растворенном состоянии, а также в виде небольших нейтральных мицелл. При повышении концентрации мыла, при достижении ККМ в растворе начинают образовываться агрегаты молекул – мицеллы.

Для выделения мыла в самостоятельную фазу должна быть достигнута предельная концентрация электролитов. Если концентрация ниже, то выделения мыла не происходит, т.е. искусственное введение добавок должно способствовать улучшению условий выделения СМ. Высаливающее действие электролитов заключается в том, что та часть растворителя, которая пошла на гидратацию введенного электролита, уже не может участвовать в гидратации мицелл мыла. Вследствие этого раствор в отношении мыла становится пересыщенным, что приводит к выделению мыла в виде самостоятельной фазы. Причем натрий-ион и сульфат-ион наиболее сильно гидратированы и, следовательно, обладают наибольшим высаливающим действием. Оптимальная величина добавки зависит от содержания смолистых веществ черного щелока и его плотности [77]. Добавка гидроксида натрия более эффективна, чем добавка сульфата натрия, т.к. последний может вызывать отложения на теплопередающих поверхностях. Для предотвращения этого необходимо добавлять сульфат натрия к черному щелоку в количестве не более 1%.

Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет скоагулировать мицеллярную часть и увеличить выход мыла с 50-70 до 80-85% [39, 136, 153].

Различают ПАВ катионного, анионного и неионогенного типов. В Уральском лесотехническом институте совместно с ЦНИЛХИ изучено влияние ПАВ катионного типа на полноту выделения сульфатного мыла [109,110]. В качестве ПАВ использовали соли первичных алифатических аминов и четвертичные соли пиридиновых и хинолиновых оснований мономерного и полимерного типов. При добавлении от 0,2 до 0,3 кг реагента на 1м³ полуупаренного щелока удастся выделить от 40 до 95 % коллоидно- и молекулярно-растворенного мыла. Положительное влияние добавок связывают: с понижением

отрицательного значения дзета-потенциала коллоидных частиц мыла и их флокуляцией вследствие адсорбции на их поверхности катионоактивных ПАВ; с образованием флокул малорастворимых комплексов катионоактивных ПАВ с мылами жирных и смоляных кислот.

На Соломбальском ЦБК [177] проводились испытания и были рекомендованы для промышленного внедрения в качестве ПАВ соли первичных алифатических аминов (промышленный продукт – коллектор АНП-2), четвертичные соли аммония – алкилтри-метиламмонийхлорид (АТМ) и алкилбензиламмонийхлорид (АБДМ). Флокулянт вводился в черный щелок в виде 5% эмульсии. Положительный эффект действия флокулянта начинает проявляться при его концентрации в щелоках $0,25-0,05 \text{ кг/м}^3$. Эффективность воздействия заметна уже в первые часы отстаивания черных щелоков. Наилучшие результаты получены при добавке в щелок коллектора АНП – 2. В присутствии ПАВ образуются более крупные смешанные мицеллы смолистое вещество – ПАВ, которые превышают мицеллярную массу мыла в 3-4 раза по сравнению с водным раствором без реагента.

Положительные результаты достигаются при использовании анионоактивных ПАВ, например, легкого таллового масла [39,177]. Реагент подается в виде 10-20% эмульсии в воде. Расход легкого таллового масла составляет $0,2-0,25 \text{ кг}$ на 1 м^3 черного щелока, что позволяет снизить остаточную смолистость щелока на 18,5-24,2% от содержания их в исходном древесном сырье [1]. Снижение потерь смолистых веществ составляет 7-8 кг на 1 т целлюлозы. При введении добавки больше 0,5% объема черного щелока выход мыла повышается незначительно (до 12%), что связано с процессом растворения мыла с поверхности раствора.

В работе [96] испытаны в промышленных условиях анионогенный ПАВ претенон Г-экстра (смесь натриевой соли сернокислого эфира алифатического спирта и соединения оксиэтилена с алкилфенолом и неионогенный ПАВ Рокамин Р-2 (оксиэтиленамин) [96]. Претенон Г-экстра вводился в волокнистую суспензию перед промывными вакуум-фильтрами в количестве 0,03% от абсолютно сухой целлюлозы. Рокамин дозировали на первой ступени съема мыла в количестве 50 мг/л. В обоих случаях отмечалось повышение эффективности мылоотделения на 10-13%. Одновременно наблюдалось улучшение степени промывки целлюлозы и улучшения выпарки щелока, что также указывает на экономическую целесообразность применения ПАВ.

В Канаде на трех заводах было исследовано использование катионного полиамида Rezsol 8201, широко используемого в США. Препарат после растворения в воде вводили в насос, подающий щелок в отстойник. Добавка полиамида способствовала увеличению выхода мыла на всех трех заводах [64].

В работе [8] было рассмотрено влияние добавки неионогенного ПАВ неонола АФ 9-6 на ККМ и радиус частиц мыла в щелоке. Установлено, что при добавлении неонола АФ 9-6 в раствор сульфатного мыла дисперсная часть мыла увеличивается до 98%.

Интересным представляется изучение воздействия смеси неионогенного и катионного ПАВ не только солубилизацию смолы при промывке целлюлозы, но и на процессы высаливания мыла из черного щелока [9, 145].

Запатентовано применение алкоксилатов алкилового спирта в качестве добавки для увеличения выхода сульфатного мыла из черного щелока [177]. Добавка к щелоку химиката в количестве 0,25-250 г/т черного щелока позволила увеличить съем мыла на 51% (с 47 кг до 97 кг таллового масла на тонну целлюлозы).

Перспективным направлением является дальнейшее развитие способа коагуляции мицелл под воздействием электрического разряда. К электроду, помещенному под потоком щелока, подводится постоянный ток напряжением 10-100 тыс. В, между ним и вторым, заземленным, электродом, расположенным ниже поверхности щелока, возникает коронный разряд, под действием которого частицы мыла агломерируются и всплывают на поверхность. Такая обработка позволяет снизить остаточное содержание экстрактивных смолистых веществ с 0,95 до 0,68%. На основании этого фирмой Smith Electronics создан промышленный электрофлокулятор, в котором предусмотрена, помимо пропускного электрического тока, подача небольшого количества воздуха [93]. Использование этого метода при эффективной работе мылоотделителя позволяет снизить остаточную смолистость щелоков до 0,5% и повысить выход сульфатного мыла. В 1960-е г.г. широко применялся метод флотации и аэрации. Сущность способа заключается в том, что частицы мыла вместе с пузырьками воздуха, легко всплывают на поверхность щелока и адсорбируются на границе раздела газ-жидкость. В США, Канаде, Европе и России на ряде предприятий для улучшения сбора мыла практикуется дозировка небольшого количества воздуха во всасывающую часть насоса, подающего щелок на отстаивание. На заводе [8], при использовании воздуха с расходом 0,028 м³/мин эффективность работы бака-отстойника возросла с 59 до 67,8%, остаточное содержание

таллового масла в щелоке на выходе из мылоотделителя снизилось с 8,8 до 5,6 кг/т а.с.в. ЧЩ. На одном из заводов в РФ при расходе черного щелока 300 м³/ч в бак-отстойник, используют расход воздуха 150 л/мин или 0,030 м³ воздуха на 1 м³ щелока, что повышает эффективность съема мыла на 5-6%.

В Канаде на одном из заводов эксплуатируется отстойник с введением воздуха в питательный насос в количестве от 7 до 3,3-4,5 л/м³ щелока [101]. При этом не возникает никаких трудностей при дальнейшей переработке полученного сульфатного мыла. Этот способ может быть совмещен с использованием химических добавок при содержании сухих веществ в щелоке не более 30%. Коэффициент извлечения мыла при этом увеличивается до 80-99%.

Добавки различного типа демонстрируют разную эффективность при извлечении сульфатного мыла из черного щелока. Однако для смесей щелоков, включающих отработанный зеленый щелок, отсутствуют конкретные рекомендации по выбору и дозировке добавок.

1.4 Производство таллового масла

Выделенное сульфатное мыло содержит некоторое количество черного щелока и, следовательно, его компоненты, такие как лигнин, продукты деструкции полисахаридов, минеральные соли, а также серосодержащие (метилсернистые) соединения, которые придают ему неприятный запах. По внешнему виду сульфатное мыло представляет собой мазеобразный продукт коричневого или темно-коричневого цвета. Плотность мыла зависит от полноты удаления из него воздуха и щелока. По мере хранения мыла пена разрушается, щелок из нее вытекает, и мыло постепенно уплотняется.

Соли смоляных и жирных кислот обладают эмульгирующими и моющими свойствами, но из-за наличия высокого содержания нейтральных веществ сульфатному мылу присуща клейкость. Вместе с тем неприятный запах из-за присутствия меркаптанов, легкая окисляемость и наличие свободной щелочи делают невозможным применение сульфатного мыла в качестве моющего средства. Самостоятельно мыло используется в качестве собирателя при флотационном обогащении руд в производстве минеральных удобрений, в обогащении руд черных, цветных металлов и другого минерального сырья. Известно, что сульфатное мыло можно применять как смазочную добавку к промывоч-

ным растворам при бурении скважин [45]. Сульфатное мыло испытывали в качестве воздухововлекающей добавки к бетонам [28].

Несмотря на многообразие направлений, сульфатное мыло используется в основном как сырье для получения таллового масла. Процесс получения таллового масла сводится к вытеснению натрия из солей жирных и смоляных кислот серной кислотой. Смоляные и жирные кислоты и нейтральные вещества образуют талловое масло. Помимо солей жирных и смоляных кислот с серной кислотой вступают в реакцию компоненты черного щелока, содержащиеся в мыле. Сырое сульфатное мыло в силу нескольких причин (высокая вязкость, адсорбционные и капиллярные силы) в процессе выделения увлекает с собой черный щелок, волокно и прочие компоненты [21], которые при получении таллового масла увеличивают расход серной кислоты на 60% и ухудшают качество и цвет получаемого продукта. Также возрастают потери таллового масла с лигнином, т.к. последний обладает высокими сорбционными липофильными свойствами [121]. Высокое содержание лигнина в мыле снижает скорость разделения лигно-талловой эмульсии, увеличивается время пребывания масла в сепараторе, что в сочетании с высокой температурой и кислой средой приводит к снижению кислотного числа.

Значительная часть потерь серной кислоты приходится на вещества черного щелока. По данным Н.Ф. Комшилова, доля лигнина по отношению к сухим веществам черного щелока составляет 32-37% [97]. Содержание лигнина в мыле пропорционально содержанию черного щелока. По разным источникам содержание лигнина в мыле колеблется от 2...4% в мыле из хвойных, и 6 - 12% в мыле из лиственных пород древесины [15,169]. В лабораторных условиях Байкальского ЦБК было установлено, что при увеличении содержания лигнина с 0,5% до 4,2% выход таллового масла снижается с 93% до 63% [59]. Кроме того, с ростом содержания лигнина в мыле ухудшаются основные показатели таллового масла, такие как сумма СЖН и кислотное число [21].

При подкислении сульфатного мыла лигнин выпадает в осадок в виде твердой фазы с развитой поверхностью [122]. В процессе разделения реакционной смеси путем отстаивания образуется три слоя: верхний - талловое масло, средний - лигнин и нижний - кислая вода. Лигнинный слой уносит с собой большое количество таллового масла, т.к. имеет развитую поверхность. Сорбируются в основном смоляные кислоты таллового масла [116]. Потери последнего с лигнином достигают 20-25 % от теоретического выхо-

да на периодических установках, 10-15% на установках непрерывного действия; также требуются остановки на чистку оборудования [112].

1.5 Технологические процессы производства сырого таллового масла (СТМ) и влияние содержания остаточного лигнина и нейтральных веществ на выход и качество товарного продукта

Процесс получения таллового масла сводится к вытеснению слабых органических высших жирных и смоляных кислот из натриевых солей какой-либо минеральной кислотой. Из анализа преимуществ и недостатков применения различных кислот для разложения мыла выбрана серная кислота. В производственных условиях обычно применяют разбавленную 30%-ю серную кислоту.

Вязкость сульфатного мыла при низких температурах, например, при 20°C очень высокая до 300 Па·с, что не позволяет обеспечить необходимый контакт мыла и кислоты. Поэтому процесс проводится при повышенной температуре около 100°C, при которой вязкость сульфатного мыла снижается в несколько раз до 8-50 Па·с.

При разложении сульфатного мыла реагируют не только соли жирных и смоляных кислот, но и компоненты черного щелока, увлеченного мылом: соли других органических кислот, едкий натр, сернистый натрий и др.

Сульфатное мыло, собираемое с отстойных баков выпарного цеха, поступает в лесохимический цех и по оценке [138], потери СЭВ в процессе разложения сульфатного мыла составляют 19-42% при среднем выходе таллового масла 400 кг из 1 т мыла. Такие резкие колебания выхода обусловлены различной степенью подготовки сульфатного мыла. Поэтому для повышения экономической эффективности производства сырого таллового масла (СТМ) необходимо осуществлять предварительную подготовку сульфатного мыла перед разложением. Талловое масло получают периодическим и непрерывным способом.

Схема периодического способа разложения сульфатного мыла, разработанная Гипролесхимом, представлена на рис. 12.

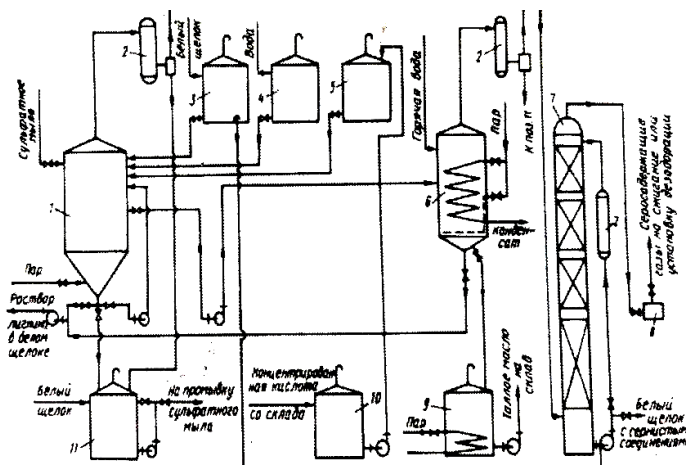


Рисунок 12 - Схема периодической установки разложения сульфатного мыла:

1-реактор; 2-холодильники; 3-сборник для белого щёлока; 4-сборник для воды; 5-мерник серной кислоты; 6-проmywательный сушильник таллового масла; 7-скруббер; 8-газовдуwка; 9-сборник для таллового масла; 10-сборник для концентрированной серной кислоты; 11-сборник для бисульфата натрия

На установке производится следующий порядок операций. Промытое сульфатное мыло насосом подают в реактор 1, где мыло подогревают острым паром до 60-70°C, после чего содержимое реактора насосом подвергают циркуляции и подают 30% серную кислоту. Дозируют кислоту, пока pH среды не достигнет значения 2-2,5. По окончании подачи кислоты смесь перемешивают циркуляционным насосом с одновременным нагревом до 98-100°C. По окончании реакции разложения pH реакционной среды должен составлять 3-3,5. При отставании содержимое реактора разделяется на три слоя: верхний - талловое масло; средний - лигнин; нижний - растворы солей и кислоты (кислая вода).

Продолжительность отстаивания до полного расслоения смеси составляет от 1 часа до нескольких часов и зависит от состава сульфатного мыла. При переработке мыла из хвойных пород древесины расслоение происходит медленнее, чем из древесины лиственных или смеси лиственных и хвойных. Однако, отмечается, что расслоение для лиственных пород не полное и в слое лигнина остаётся большее количество масла. Сырое талловое масло с поверхностного слоя сливают с помощью декантационной трубы и насосом подают в бак поз. 6 для промывки и сушки. Масло сливают до лигнинного слоя. Далее из реактора сливается кислая вода в бак поз. 11. Оставшийся в реакторе лигнин с примесью таллового масла и кислой воды растворяют в белом щёлоке при перемешивании и подогреве острым паром. Растворённый лигнин насосом откачивают в баки чёрного щёлока. Образующиеся при разложении мыла дурно пахнущие газы (главным об-

разом, сероводород, метилмеркаптан), газодувкой поз.8 направляют для улавливания насадочный скруббер поз. 7, наполненный керамической насадкой. Парогазы подают вниз скруббера, а сверху орошают белым щёлоком. Сернистые соединения абсорбируются активной щелочью, и очищенные парогазы направляют на сжигание или установку дезодорации.

В периодическом способе разложения сульфатного мыла операцией, от которой немалой степени зависит выход таллового масла, является разделение реакционной смеси отстаиванием. При плохом разделении значительная часть масла остается в слое лигнина и тем самым обуславливает большие потери. Отмечено, что при переработке мыла из древесины хвойных пород лигниновая фракция получается более плотной по сравнению с лигнином лиственного мыла. В последнем случае в слое лигнина остается больше масла. Как видно из таблицы 16 [30] массовая доля масла в лигнине составляет около 50%, выход лигниновой фазы доходит до 450 кг в пересчете на 1 т масла, а потери составляют от 100 до 200 кг на тонну масла выработанного из непромытого мыла. Следует подчеркнуть, что вне зависимости от того, из какой древесины получено мыло, невозможно снизить потери масла, если не проводить промывку мыла перед разложением. Установки периодического действия имеют следующие недостатки: трудности обеспечения хорошего перемешивания в реакторе, интенсивное выделение отходящих газов, вследствие короткого периода реакции; возможность перебросов кипящей жидкости из-за ошибок операторов, зависимость выхода и качества таллового масла от действия оператора, трудности ремонта реакторов и отстойников. Выход СТМ на самой эффективной установке периодического действия составляет не более 80-85% от содержания его в мыле [112].

Технологическая схема непрерывнодействующей установки разложения сульфатного мыла представлена на примере Котласского ЦБК и показана на рис.13.

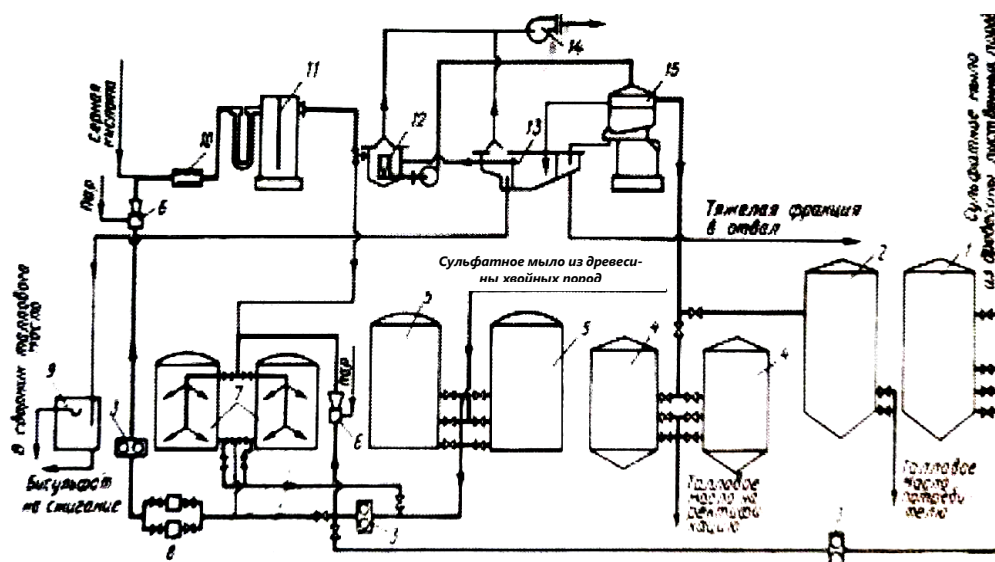


Рисунок 13 - Схема непрерывного разложения сульфатного мыла на Котласском ЦБК

1-сборник для сульфатного мыла из древесины лиственных пород; 2-сборник для таллового масла из древесины лиственных пород; 3-шестерёнчатые насосы; 4-сборники для таллового масла из древесины хвойных пород, 5-сборники для сульфатного мыла из древесины хвойных пород, 6-инжекторы; 7- гомогенизаторы; 8- фильтр; 9-сборник для бисульфата; 10- смеситель; 11-реактор, 12-дегазатор; 13- рециркуляционная ванна; 14-вытяжной вентилятор; 15-сепаратор

Сульфатное мыло поступает с производства хвойной и лиственной целлюлозы в бак поз.5 и поз. 1. В баках мыло отстаивается от щёлока. Продолжительность отстаивания мыла из древесины хвойных пород равна периоду переработки на установке разложения мыла из древесины лиственных пород и наоборот. Освобождённое от значительной части щёлока мыло шестеренчатым насосом поз.3 подают в гомогенизатор поз.7 для подготовки однородного по составу мыла, которая достигается путём длительной (6-8 часов) циркуляции мыла с одновременным подогревом паром в инжекторе поз.6 до 80°C. Из бака гомогенизатора мыло через фильтр подают на разложение. В следующем инжекторе мыло подогревают до 95-98°C. В статическом смесителе поз. 10 мыло смешивают с 30% серной кислотой, и смесь поступает в реактор поз. 11, в котором реакция разложения мыла заканчивается (первоначально реактор был оснащён мешалкой, из-за трудностей эксплуатации в условиях агрессивной среды она была демонтирована). Из реактора поз.11 смесь поступает в дегазатор поз. 12, в котором отделяются пары, образовавшиеся при реакции, затем смесь насосом подают в сепаратор поз. 15. В сепараторе смесь разделяется на фракции. Лёгкая фракция - талловое масло - выходит через верхний рукав и стекает в сборники поз. 2 и 4. Раствор бисульфата натрия с примесью лигнина выходит через средний рукав в рециркуляционную ванну поз. 13. Тяжёлая

фракция - механические загрязнения (лигнин, гипс, волокна целлюлозы) по мере накопления в сепараторе периодически выбрасываются в специальный отсек рециркуляционной ванны. В рециркуляционной ванне лигнин отделяется от раствора бисульфата. Часть раствора бисульфата направляется в дегазатор для разбавления реакционной смеси перед сепаратором, а избыток его вместе с лигнином и небольшой примесью таллового масла стекает в сборник поз.9.

Отличие периодических установок от непрерывно действующих заключается в наличии смесителя и дегазатора у последних. Расслоение реакционной смеси осуществляется в первом случае в реакторе, а во втором - в сепараторе, оба аппарата представляют собой цилиндрическую емкость, в которой происходит гравиметрическое разделение. Скорость разделения реакционной смеси, и как следствие производительность установки зависит от качества подготовки мыла к разложению. В таблице 14 приведены сравнительные характеристики для непрерывных и периодических установок.

Таблица 14 – Получение сырого таллового масла на установках периодического и непрерывного действия

Показатели	Периодического действия	Непрерывного действия
Расход пара, кг/т ТМ	817-98	227-318
Расход серной кислоты, кг/т ТМ	227-272	159-204
Выход таллового масла, %	60-85	90-98
Потери кислотного числа	4-15	0-2
Время выделения таллового масла, ч	5-24	0,33-0,66

Таблица 15 - Характеристика лигниновой фазы, образующейся при разложении непромытого мыла

Предприятие, древесное сырье	Тип установки	Выход лигниновой фазы, кг/т масла	Массовое содержание в лигниновой фазе, %		
			Сумма СЖН	Вода	Лигнин
Кехрский ЦБК, Сосна 98%	Периодического действия	330	42-47	30	12-16
Братский ЛПК	Непрерывного действия	150	55	25	5-6
Сыктывкарский Хвойные лиственные породы по 50%	Периодического действия	300	55	30-32	7-8

Как видно из данных, приведенных в таблице 15, выход таллового масла из сульфатного мыла зависит от тщательности подготовки мыла к переработке, от массовой до-

ли в нем суммы жирных и смоляных кислот, а также неомыляемых веществ и количества черного щелока. Если на переработку поступает мыло, недостаточно освобожденное от черного щелока, не промытое, с низкой долей суммы СЖН, то неминуем низкий выход масла, значительные потери масла с лигнином и бисульфатом. В лигнинной фазе содержится 42-55% таллового масла. Снижение выхода таллового масла при производстве вызваны следующими факторами: потерями с лигнином, бисульфатом, промывными водами при промывке и высушивании масла в сумме составляют на большинстве предприятий 15-20% от содержания его в мыле. Потери масла на непрерывно действующих установках, где разделение реакционной смеси производится в сепараторах, несколько ниже. При переработке непромытого мыла также наблюдаются повышенные потери масла.

На выход масла существенно влияет породный состав древесины, из которого получено мыло. При переработке мыла из древесины лиственных пород образуется стойкая, трудноразделимая отстаиванием система лигнин-талловое масло - вода, с которой теряется значительное количество масла. Количество лигнина и воды в талловом масле зависит от тщательности выполнения операций разделения реакционной смеси, слива масла из реактора, промывки и высушивания масла.

1.6 Методы подготовки сульфатного мыла к разложению

1.6.1 Промывка мыла

В работе [138] представлены опытные и расчётные данные по отделению лиственного щелока от сульфатного мыла путем отстаивания (рис.14).

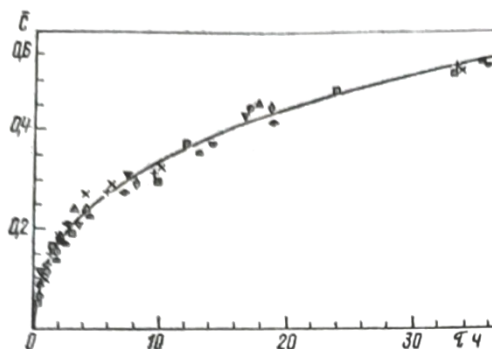


Рисунок 14 - Зависимость относительного изменения содержания щелока в мыле от длительности процесса

Из слоя всплывшего мыла, отбирали пробы в трёх точках по высоте слоя для определения среднего содержания щёлока в мыле методом центрифугирования. Определяли также плотность мыла и щёлока и обобщили выявленные закономерности.

Данное соотношение позволяет определять среднее содержание щёлока в мыле при известном начальном содержании и продолжительности доотстаивания. Зависимость справедлива при начальном содержании щёлока в мыле 30-70%. Для применения на практике рекомендовано использовать номограмму, представленную на рис. 15.

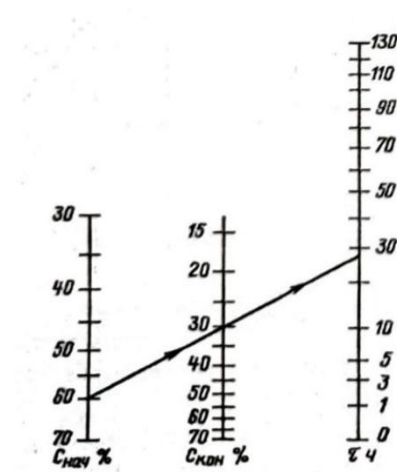


Рисунок 15 - Номограмма для продолжительности определения доотстаивания сульфатного мыла, где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ – начальное и конечное содержание щёлока в мыле

Полученные результаты позволяют оценивать необходимую длительность процесса доотстаивания мыла от щёлока и могут использоваться при проектировании сборников - отстойников.

Для сокращения расхода кислоты и снижения потерь масла необходимо проводить «облагораживание» сульфатного мыла, что подразумевает под собой все способы удаления загрязняющих примесей из мыла: фильтрация, декантация, центрифугирование, промывка, повторное высаливание. Осуществление этих мероприятий увеличивает выход таллового масла благодаря сокращению потерь с лигнином, снижает расход кислоты на 10-15%, а также позволяет получить талловое масло-сырец более высокого качества [112]. Промывка эффективна также в экологическом плане, поскольку значительно снижает количество сероводорода, выделяющегося при разложении сульфатного мыла за счет снижения содержания соединений серы [117, 132]. В процессе удаления остатков черного щелока из сульфатного мыла в промывной раствор переходит растворенный лигнин, взвешенные вещества и соли кальция. В случае если промывной раствор будет

направлен на выпарную станцию, положительным эффектом промывки будет являться увеличение теплотворной способности по сравнению с нейтрализованным отработанным раствором до промывки. Также, за счет удаления большей части карбоната кальция, сократится количество углекислого газа, выделяющегося при разложении сульфатного мыла серной кислотой [79, 164].

Для удаления черного щелока из мыла предложено применять растворы солей натрия: сульфата, бисульфата, фосфорнокислого, углекислого и хлористого, а также слабый белый щелок и горячую воду [55,78,80,169,176]. Промывать белым щелоком не рекомендуется по причине возможного взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сульфида натрия в кислой среде с образованием серо-органических соединений [57]. Большого эффекта удалось добиться с помощью слабого белого щелока. Сумма СЖН в этом эксперименте увеличилась относительно исходного мыла. Раствор сульфата натрия (рН 9-10) вымывает большую часть лигнина из мыла, однако сумма СЖН при этом не возрастает.

Также было предложено промывать мыло 15% раствором сульфата натрия, с добавкой белого щелока до достижения рН 9-14. Содержание лигнина при этом способе удалось снизить в 7-10 раз. Расход промывной жидкости к массе сульфатного мыла составил 2:1. Температуру рекомендовано поддерживать не выше 40-50°C. Промывка ведется в течение часа, затем потемневшую промывную воду удаляют и операцию повторяют [3].

Промывку мыла можно осуществлять в пенном слое, при этом не происходит образования трудноразделимой эмульсии. Мыло смешивают с раствором сульфата натрия с концентрацией 2-15% в соотношении 1:0,5÷2. В полученную смесь подают газ для образования пены, которая движется в противотоке. Сверху пена орошается раствором сульфата натрия, который, проходя через клапаны пены вымывает лигнин из мыла. Разделение пены и раствора занимает 1-3 мин. Данный процесс является высокоэффективным, но требует большого объема аппаратов и интенсивного пеногашения [2,55,56].

Рациональным и экономически выгодным является использование раствора солей, образующегося при разложении сульфатного мыла – т.н. кислой воды. Во избежание осаждения лигнина, а также для ускорения отделения мыла от промывной жидкости, кислую воду перед промывкой нейтрализуют белым щелоком до рН не ниже 8, т.к. при этом значении растворяются натриевые соли лигнина – лигнаты [29, 73,80].

Финские исследователи предлагают [169] смешение мыла и нейтрализованной кислой воды (НКВ) проводить при 80°C, а отстаивание при 40-45°C. Охлаждение смеси «мыло – промывной раствор» осуществляют с помощью Z – образной мешалки, охлаждаемой водой. Благодаря медленному перемешиванию происходит разрушение линз. Содержание лигнина снижается в три раза по сравнению с исходным мылом, выход таллового масла увеличивается на 10-15%, расход серной кислоты снижается на 10%.

В работе [79] предложено промывать сульфатное мыло нейтрализованной кислой водой с целью отделения лигнатов, карбоната кальция и других нерастворимых неорганических веществ. Полученную смесь разделяют либо в отстойнике с гребенчатой мешалкой, либо на трехфазной дисковой центрифуге, либо с помощью шнековой центрифуги удаляют твердую фазу, а затем на дисковой центрифуге разделяют отработанный солевой раствор и промытое сульфатное мыло. Отработанный солевой раствор частично возвращают в систему регенерации щелоков, частично используют на промывку сульфатного мыла. Промытое мыло подают на установку получения таллового масла. Для максимального выхода сырого таллового масла рекомендован расход промывного раствора от 10 до 25% от массы сульфатного мыла. Температура смешения мыла и промывного раствора от 55 до 80°C. pH промывного раствора рекомендовано поддерживать в диапазоне 11,5 – 13.

В работе [121,116] предложено промывать мыло с использованием высокомолекулярной фракции лигносульфонатов (ЛС). Положительное влияние добавки отмечено в достаточно узком диапазоне концентраций 0,5 – 1,5 % от объема промывной жидкости. В качестве промывной жидкости были испытаны белый щелок и нейтрализованная кислая вода (НКВ). Использование НКВ оказалось более эффективно. Промывка данным способом идет более глубоко и стабильно. Авторы отмечают, что при разложении мыла, промытого предлагаемым способом, талловое масло выделяется быстрее и более полно. Выход таллового масла из промытого с ЛС мыла возрос в 1,4 раза по сравнению с контрольным опытом и 1,15 раза по сравнению с образцом, промытым без добавки. Показатели качества таллового масла также улучшаются.

В работе [122] сообщается, что промывка мыла при расходе промывного раствора 1:1 от объема сульфатного мыла позволяет снизить массовую долю лигнина на 20...50 % в зависимости от качества исходного мыла. Температура смешения составляет 70°C, в процессе отстаивания температуру снижают до 45-50°C, скорость перемешивания не

превышает 10 об/мин. Также положительно влияет на промывку и разложение промытого мыла деэмульгирующая добавка ДДЗ-3 [122].

Использование щелочных растворов для промывки сульфатного мыла с одной стороны снижает содержание компонентов, нейтрализуемых серной кислотой, но с другой стороны, до конца удалить их не удастся из-за вязкой природы мыла [30]. В некоторых случаях содержание общей щелочи в мыле даже увеличивается, что также увеличивает расход серной кислоты. В работах [29, 131] была рассмотрена возможность промывки сульфатного мыла кислой водой после промывки бисульфат-лигнина. При этом рекомендовано использовать кислую воду как можно меньшей плотности и отстаивание проводить при температуре 40°C. Содержание свободной серной кислоты должно быть не более 2 % во избежание процесса разложения солей сульфатного мыла.

В работах [95, 179] предлагается способ очистки сульфатного мыла раствором, полученным путем растворения в воде золы и пыли с электрофильтров содорегенерационного котла (СРК). Зола СРК представляет собой соль, содержащую, по существу, смесь сульфата натрия и карбоната натрия. Раствор солей с плотностью $\rho=1100...1200$ кг/м³ смешивают с сульфатным мылом и в полученную смесь подают диоксид углерода. В результате такой обработки в солевой раствор переходят нежелательные примеси мыла: черный щелок, лигнин, карбонат кальция и пр. Очищенное мыло подают на разложение серной кислотой, в эту смесь также подают солевой раствор. Вследствие увеличения разности плотностей кислой воды и таллового масла, последнее легче всплывает и наиболее полно отделяется от раствора бисульфата.

1.6.2 Извлечение нейтральных веществ

Присутствие нейтральных веществ в сульфатном мыле всегда снижало эффективность его использования, поэтому почти одновременно с появлением сульфатного мыла как товарного продукта исследователи искали способы его облагораживания [52,112].

Расширение сырьевой базы сульфатцеллюлозного производства за счет использования лиственных пород древесины и древесины лиственницы привело к увеличению массовой доли нейтральных веществ в мыле до 25-30% к а.с.в., что вызвало затруднения при получении высококачественных талловых продуктов. Имея широкий диапазон кипения, нейтральные вещества загрязняют фракции жирных и смоляных кислот. Кроме того, спиртовые компоненты нейтральных веществ в процессе сушки и ректификации

таллового масла взаимодействуют с кислотами, образуя малолетучие сложные эфиры $C_{40}...C_{50}$, накапливающиеся в талловом пеке. Это существенно снижает выход перегоняемых фракций и усложняет технологию переработки талловых продуктов [41, 107, 170].

Талловое масло из древесины лиственных пород, содержащее значительное количество нейтральных веществ, ректифицируют лишь частично, несмотря на острый дефицит в высших жирных кислотах. Так, при переработке сульфатного мыла от варки березы с примесью 5...15% хвойных пород, содержащего 22...26% неомыляемых веществ, выход пека составил 42% от сухого таллового масла; жирных кислот получено 19 %, причем низкого качества. Предварительная очистка сырого сульфатного мыла от нейтральных веществ до остаточного их содержания 5...6% позволит увеличить выход жирных кислот на 12...15% при незначительном улучшении его качества. Выделение нейтральных веществ из сульфатного мыла приведет не только к повышению качества и выхода смоляных и жирных кислот, но и даст потенциальный источник для получения биологически активных и других ценных продуктов [13, 41].

Работы по выделению основного компонента нейтральных веществ – фитостерина были начаты Ф.Т. Солодким в лаборатории живых элементов дерева ЛТА им. Кирова [69]. В дальнейшем исследования были продолжены другими учеными.

Для решения проблемы были разработаны несколько способов очистки. Первый способ облагораживания сульфатного мыла заключается в экстракции нейтральных веществ бензином из водно-спиртового раствора мыла. Степень очистки мыла от нейтральных веществ составляет 70-84 %. Нейтральные вещества далее поступают на переработку для получения стерина [47, 48].

Второй способ заключается в экстракции сульфатного мыла этилацетатом, который является и деэмульгатором и экстрагентом. Степень извлечения нейтральных веществ составляет 70-75%, при соотношении фаз 1:2 степень очистки увеличивается до 85-91% (в случае содержания нейтральных веществ в сыром сульфатном мыле 10-15%). Степень перехода мыла в экстракт не превышала 3% [41].

Третий способ основан на отгонке нейтральных веществ с перегретым водяным паром под вакуумом, и позволяет повысить степень использования сульфатного мыла, улучшить экономические и экологические показатели получения талловых продуктов. Установлено, что облагораживание сульфатного мыла методом отгонки нейтральных

веществ позволяет значительно улучшить качество сульфатного мыла, снизив содержание НВ на 75% [52,53].

Из зарубежных источников [81,167] известно, что для экстракции нейтральных веществ применяется гексан с ацетоном в качестве деэмульгатора. Также известен способ удаления неомыляемых веществ в сверхкритическом экстракторе с использованием в качестве растворителя гексана [83]. Также известен способ отгонки нейтральных веществ из сульфатного мыла в тонкоплёночном испарителе [82].

Наибольшее распространение находят методы экстракции органическим растворителем. Критериями для выбора растворителя для экстракции являются селективность [41], несмешиваемость в растворе сульфатного мыла, разница плотностей, межфазное натяжение, стабильность в щелочной среде, относительная безопасность для человека и окружающей среды. В работе [185] были исследованы различные растворители: гексан, лимонен, изобутанол, метилизобутилкетон, метилтретбутиловый эфир, бутилэтаноат. Использование углеводов требует добавку деэмульгатора для предотвращения вспенивания и снижения межфазного натяжения. В противном случае наблюдается образование межфазного слоя, который препятствует выделению нейтральных веществ.

Выделенные нейтральные вещества представляют собой стеринны, станола, жирные спирты, дитерпены, стильбены. Их состав и количество зависит от породы древесины, способов ее хранения и других причин, описанных выше. Применение концентрата нейтральных веществ в целях производства биологически активных веществ и фармпрепаратов предполагает отсутствие примесей в виде лигнина и волокна. Вместе с тем наличие лигнина и волокна в мыле также способствует образованию устойчивой промежуточной фазы, которая препятствует эффективному разделению экстракта и рафината. Для удаления нежелательных примесей из мыла необходимо производить промывку сульфатного мыла.

Основные выводы по аналитическому обзору

1. Эффективное удаление экстрактивных веществ из отработанных щелоков от варки древесины различных пород способствует повышению производительности предприятия и снижению экологического воздействия.

2. При производстве полуцеллюлозы сокращенная продолжительность варки и пониженная концентрация активной щелочи могут привести к уменьшению перехода смолистых веществ в отработанный щелок, изменению состава экстрактивных веществ

по сравнению с варкой с белым щелоком и достаточным содержанием щелочи, что, в свою очередь, может затруднить и снизить выход мыла.

3. Оптимальные условия, позволяющие максимально полно извлекать сульфатное мыло из отработанных черных щелоков, были изучены и установлены. Однако для смеси щелоков, в частности отработанного зеленого щелока от варки полуцеллюлозы, данных недостаточно для разработки конкретных рекомендаций по сбору мыла.

4. Добавки различного типа демонстрируют разную эффективность при извлечении сульфатного мыла из черного щелока. Однако для смесей щелоков, включающих отработанный зеленый щелок, отсутствуют конкретные рекомендации по выбору и дозировке добавок.

5. Использование добавок в производственном процессе влечёт за собой повышение доли щёлока в сульфатном мыле. Это оказывает отрицательное воздействие на технологию изготовления масла, в связи с чем возникает необходимость удаления щёлока. Кроме того, сульфатное мыло представляет собой источник биологически активных неомыляемых веществ. Процедура промывки способствует не только устранению избыточного щёлока, но и повышению качества получаемых БАВ.

Задачи исследования:

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 съём 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.

2 Методическая часть

2.1 Анализ технологической щепы. Отбор проб

Согласно ГОСТ 15815-83 точечные пробы массой не менее 1 кг отбирают из транспортных средств на глубине не менее 20 см от верхнего уровня щепы или через равные промежутки времени в процессе равномерной погрузки или разгрузки транспортных средств. Допускается производить отбор щепы после разгрузки на приемную площадку.

Щепу на ленточном транспортере отбирают путем пересечения потока всей ширины ленты транспортера через равные промежутки времени.

Точечные пробы соединяют вместе, тщательно перемешивают и методом двукратного квартования сокращают до навески массой 2,0-2,5 кг и взвешивают с погрешностью не более 5 г.

2.2 Определение влажности щепы

Определение влажности производят по ГОСТ 16483.7-71.

2.3 Определение экстрактивных смолистых веществ в древесине

Для определения экстрактивных смолистых веществ в качестве экстрагента используется диэтиловый эфир. Экстракция проводится в аппарате Сокслета. Навеску древесины около 20 г, взятую с точностью до 0,01 г, помещают в гильзу экстракционного аппарата вместимостью 200 мл.

В колбу для экстракции заливают 200 мл диэтилового эфира. Экстрагирование проводят 6 ч на водяной бане при температуре 60°C и числе переливаний – 3-4 в час. Эфирный экстракт количественно переносят в предварительно высушенную и взвешенную колбу, эфир отгоняют, остаток высушивают при температуре 105± 1°C до постоянной массы.

Массовая доля экстрактивных смолистых веществ С (%) в абсолютно сухой древесине рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{m_2 \cdot 100}{m_1 \cdot (1 - 0.1 \cdot x)}, \quad (10)$$

где m_1 – навеска древесины, г; m_2 – навеска сухого экстракта, г; x – влажность древесины, %.

2.4 Определение массовой доли общей щелочи.

Общую щелочность определяют по общепринятой методике по ТУ 13-0281078-28-118-88

2.5 Определение массовой доли воды.

Массовую долю воды определяли по общепринятой методике по ГОСТ 16399-70.

2.5 Определение массовой доли суммы жирных и смоляных кислот и неомыляемых веществ.

Определение массовой доли суммы жирных и смоляных кислот определяют согласно ТУ 13-0281078-28-118-88 на мыло сырое сульфатное со следующим дополнением: частицы инкрустов, взвешенные в петролейном эфире отфильтровывали на бумажном фильтре.

2.6 Определение массовой доли лигнина.

Пробу сульфатного мыла, взвешенную с точностью до 0,01 г в мерном стакане на 100 см³, растворяют при перемешивании в горячей дистиллированной воде и разлагают 30 %-ной серной кислотой. Расход кислоты, в см³, определяется по формуле:

$$K = a \cdot m \cdot 0,033, \quad (11)$$

где a – щелочность анализируемого сульфатного мыла, %; m – навеска анализируемого мыла, г.

Расчетное количество кислоты добавляют порциями из пипетки. Разложение ведут в течение 10 мин. при нагревании и интенсивном перемешивании смеси. Затем смесь охлаждают и переносят в колбу на 250 см³. Приливают 30 см³ бензола. Стакан промывают от остатков таллового масла 2 раза по 10 см³ бензола, сливая раствор в ту же колбу. Колбу закрывают пробкой и встряхивают до растворения масла. Для отстаивания лигнина смесь оставляют в покое на 1 ч. Затем смесь фильтруют под вакуумом на предварительно высушенном до постоянной массы и взвешенном

фильтре Шотта пор. 160 с асбестовой подушкой. Осадок на фильтре промывают 2 раза по 15 см³ бензола, затем 3 раза по 20 см³ горячей дистиллированной воды, после чего фильтр с осадком сушат до постоянной массы при температуре 105...110 °С. Расчет массовой доли лигнина в сульфатном мыле в процентах ведут по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (12)$$

где m_1 – масса остатка на фильтре, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать 1,2 %.

2.7 Методика выделения нейтральных веществ из сульфатного мыла органическими растворителями

В стакан вместимостью 250...300 см³ взвешивают 20г сульфатного мыла (с точностью до 0,01 г). К мылу добавляют 60 см³ воды и 15 см³ этилового спирта, стакан помещают в водяную баню, где поддерживается температура 45...50° С, и смесь перемешивают электрической мешалкой (при частоте вращения 100...120 об/мин) до полного растворения мыла. Добавляют в стакан 100 см³ бензина и смесь вновь перемешивают 5 мин, после чего переносят содержимое стакана в делительную воронку вместимостью 500 см³ и оставляют на 15 мин для отделения бензинового экстракта от спиртово-мыльного раствора. Нижний слой сливают в тот же стакан, добавляют 50 см³ бензина. Все бензиновые вытяжки соединяют вместе, промывают в делительной воронке 20...30%-ым раствором этилового спирта при температуре 40°.

2.8 Выделение кристаллической фракции из концентрата нейтральных веществ

В колбу с концентратом нейтральных веществ добавляют бензин в соотношении 1:5. Концентрат нейтральных веществ растворить при нагревании с обратным холодильником в течение 1 часа на водяной бане при перемешивании. Затем смесь отстаивают в течение 30 мин. Бензиновый раствор сливают в колбу, быстро охлаждают

под струёй воды и ставят на кристаллизацию на 12...18 часов при температуре +4...+5°C. Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием через бумажный фильтр, доведенный до постоянной массы. Остаток на фильтре промывают бензином. Фильтр с осадком сушат в сушильном шкафу при 60°C в течение 1 часа и взвешивают [113].

2.9 Определение стероидов в пробах нейтральных веществ сульфатного мыла с помощью газового хроматографа¹

Условия хроматографирования: Хроматограф - Agilent Technologies 7820A GC System Maestro; капиллярная колонка HP – 5, 30 м×0,32 мм×0,5μм; газ-носитель – азот; детектор – пламенно-ионизационный; начальная температура - 60°C, скорость до 200°C - 15°/мин; конечная температура - 300°C, скорость - 15°/мин; объем пробы – 4мкл; деление потока 10:1; температура испарителя - 280°C; температура детектора - 320°C; поток поддувочного газа для детектора – 25 мл/мин; скорость газаносителя – 2 мл/мин.

Приготовление растворов:

1. Приготовление внутреннего стандарта (холестерин): 20 мг холестерина растворяют в 1,5 мл хлороформа.
2. Приготовление раствора нейтральных веществ: навеску образцов нейтральных веществ в количестве 10-20 мг растворяли в 1 мл хлороформа и добавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта. Полученный раствор после оседания нерастворимых веществ анализировали газохроматографическим методом.
3. Приготовление раствора кристаллической фракции: нейтральных веществ: навеску образцов кристаллической части нейтральных веществ в количестве 10-20 мг растворяли в 1 мл хлороформа и добавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта и 0,5 мл петролейного эфира. Полученный раствор после оседания нерастворимых веществ анализировали газохроматографическим методом.

¹Методики анализов предоставлены ЦКП НО «Арктика»

2.10 Промывка сульфатного мыла

В качестве промывных растворов использовали кислую воду, нейтрализованную кислую воду, отработанный раствор гидроксида натрия, отработанный раствор белого щелока. Расход промывного раствора варьируется в зависимости от условий и измеряется в % от объема сульфатного мыла. Температура варьируется в зависимости от эксперимента. Мыло и промывной раствор по отдельности нагревали до требуемой температуры, затем смешивали в делительной цилиндрической воронке, объемом 1 л. Далее смесь помещали в термостат и через заданные промежутки сливали отстоявшуюся жидкость и измеряли ее объем. После отстаивания замеряли суммарные объемы сульфатного мыла и промывной жидкости и после разделения анализировали по приведенным выше методикам.

2.11 Разложение сульфатного мыла и получение таллового масла.

Навеску СМ, около 50 г, взятую с точностью 0,01 г. взвешивают в термостойком стакане емкостью 500 см³. Мыло разбавляют дистиллированной водой до влажности 50 %. При разложении облагороженного СМ разбавлять водой СМ не требуется. Нагревают смесь до 90°C при перемешивании, после чего добавляют к мылу небольшими порциями 30 % H₂SO₄, продолжая перемешивание, до pH 3-4. Расход кислоты на разложение взять в 1,5 раза больше теоретического. Концентрация серной кислоты и абсолютно сухого мыла в реакционной смеси составляет соответственно 0,75...0,85 и 1,3-1,4 моль/л (0,6:1 по массе). Смесь перемешивают при температуре 90...95 °C в течение 10 мин. мешалкой с частотой вращения 100...120 об/мин. Окончание реакции определяют по прекращению выделения пузырьков газа из смеси. Разложение СМ следует проводить под тягой. По окончании реакции смесь переливают в тарированный сосуд с нижним сливом, помещают сосуд в термостат с температурой 95...100 °C. Снимают кинетику выделения ТМ из смеси, измеряя объем выделившегося ТМ каждые 10 минут. Если расслаивание происходит очень медленно, можно поместить сосуд в ультразвуковое поле на 10...15 мин в ванну с горячей водой. Когда толщина слоя масла в сосуде перестанет увеличиваться, слить через нижний край кислую воду и лигниновую фракцию, определить массу сырого ТМ в сосуде.

2.12 Определение статического напряжения сдвига на ротационном вискозиметре

Измерение вязкости сульфатного мыла основывается на применении коаксиального цилиндрического вискозиметра с прямым отсчетом. Узел, состоящий из цилиндра и боба, погружается в образец мыла, цилиндр приводится во вращение с помощью электродвигателя. При вращении в среде мыла крутящий момент, возникающий из-за вязкостного сопротивления жидкости, передается на боб. Крутящий момент уравнивается спиральной пружиной, к которой подвешен боб. Угол закручивания боба зависит от вязкости жидкости и отсчитывается по калиброванной шкале в верхней части прибора [1].

Коаксиальный цилиндрический вискозиметр позволяет определить статическое напряжение сдвига, пластическую и эффективную вязкость, динамическое напряжение сдвига.

Порядок работы:

1. Устанавливают переключатель скорости в положение «STIR» и перемешивают сульфатное мыло несколько секунд;
2. Переводят переключатель скорости в положение «GEL» и отключают электропитание;
3. Через 10 секунд включают вискозиметр и фиксируют максимальное отклонение стрелки перед разрушением геля, как значение СНС через 10 секунд;
4. Ставят переключатель скорости в положение «STIR» и перемешивают сульфатное мыло несколько секунд;
5. Затем переводят переключатель скорости в положение «GEL» и отключают электропитание;
6. Через 10 мин включают вискозиметр и фиксируют максимальное отклонение стрелки перед разрушением геля, как значение СНС через 10 мин.

Необходимо регистрировать температуру, при которой производится измерение реологических свойств мыла.

Если при измерении СНС нулевое значение шкалы во время покоя не восстанавливается, нельзя возвращать ее в положение «О» принудительно. В этом случае отсчет максимального отклонения производят от значения напротив риски. СНС определяют как максимальное показание через 10 секунд (10 минут) в МПа.

2.13 Определение критической концентрации мицеллообразования в растворе поверхностно-активного вещества по изменению электропроводности

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) по изменению электропроводности происходит следующим образом:

1. Измеряют сопротивление раствора KCl известной концентрации, чтобы определить константу кондуктометрической ячейки.
2. Готовят серию растворов ПАВ с последовательным разбавлением вдвое, начиная с исходного раствора.
3. Измеряют электропроводность каждого раствора.
4. Строят графики зависимости электропроводности от концентрации ПАВ и эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ.
5. По точке излома на графике находят ККМ исследуемого ПАВ. ККМ это концентрация, при которой происходит переход от молекулярного раствора к мицеллярному раствору. При достижении ККМ происходит резкое изменение электропроводности раствора, что и позволяет определить ККМ.

2.14 Определение кислотного числа

Определение кислотного числа таллового масла проводилось по методике, регламентированной ТУ 13-0281078-119–89 «Талловое масло сырое».

2.15 Определение содержания неомыляемых веществ

Содержание неомыляемых веществ в талловом масле определяли по ГОСТ Р 50482-93 Продукты лесохимические. Метод определения неомыляемых веществ.

2.16 Определение кислот, нерастворимых в петролейном эфире.

Осуществляется по общепринятой методике, опубликованной в литературе [24].

Массовую долю оксикислот X (%) вычисляют по формуле (13):

$$X = \frac{(a-b) \cdot 100}{p \cdot (1 - 0.01 \cdot W)}, \quad (13)$$

где a – масса содержимого тигля до прокаливания, г; b – масса содержимого тигля после прокаливания, г; p – навеска, г; W – влажность продукта, %.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать 1,2 %.

2.17 Определение содержания воды.

Влажность таллового масла определяют по ТУ 13-0281078-119–89 «Талловое масло сырое»

2.18 Определение лигнина и механических примесей

Содержание лигнина и механических примесей определяют по ТУ 13-0281078-119–89 «Талловое масло сырое»

2.19 Определение массовой доли смоляных кислот

Содержание массовой доли смоляных кислот определяют по ТУ 13-0281078-119–89 «Талловое масло сырое»

2.20 Анализ сульфатного щелока. Отбор и подготовка пробы щелока

При анализе слабого щелока (плотность менее 1080 кг/м^3) проба для определения показателей отбирается непосредственно из раствора. При анализе плотного щелока (плотность более 1200 кг/м^3) для определения зольности, сухого остатка, щелочности, содержания лигнина пробу готовят следующим образом. Взвешивают 65–70 г плотного щелока непосредственно в предварительно взвешенном бюксе с точностью 0,01 г. Навеску щелока количественно переносят в мерную колбу на 250 см^3 и осторожно, чтобы не происходило вспенивание, через воронку добавляют горячую дистиллированную воду. Когда раствор остынет, уровень в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают. Измеряют плотность полученного раствора и отбирают из него пробы для анализа.

2.20.1 Определение плотности черного щелока

При комнатной температуре ареометром можно измерять плотность слабого, укрепленного и полуупаренного щелоков. Упаренный (или плотный) щелок имеет высокую вязкость, для снижения которой должен быть предварительно нагрет до температуры 70–90 °С. Щелок наливается в сухой стеклянный цилиндр на 250 см³ диаметром не менее 4 см. Медленно и осторожно опускают в него чистый и сухой ареометр, держа его за верхний конец так, чтобы ареометр не касался стенок цилиндра. Когда ареометр установится и прекратятся колебания, производят отсчет по верхнему краю мениска. Одновременно измеряют температуру щелока.

Найденные значения плотности щелока приводят к плотности при 15 °С, используя формулу:

$$\rho = \rho_t - 0,052(15 - t_{щ}), \quad (14)$$

где ρ_t – измеренная плотность щелока, кг/м³; 0,052 – эмпирический коэффициент; $t_{щ}$ – фактическая температура щелока, °С.

Определив плотность черного щелока при 15 °С, можно по таблице [113] установить в нем массовую долю сухих веществ (%) и содержание общей щелочи в пересчете на Na₂O (г/л).

2.20.2 Определение сухого остатка экспресс-методом

Методика подробно изложена в литературе [113].

2.20.3 Определение содержания смолистых веществ (сырого талового масла)

Методика подробно изложена в литературе [113]

2.20.4 Определение группового состава смолистых веществ

Подробная методика изложена в литературе [24].

2.20.5 Определение содержания талового масла в черном щелоке

Щелок для измерений должен быть разбавлен до содержания сухого вещества около 4 % (для полного растворения мыла) [187]. Навеску разбавленного щелока массой 100 г, взвешенную с точностью до второго десятичного знака, помещают в делительную воронку № 1, закрепленную на штативе. Добавляют 5 см³ 10 % раствора пероксида водорода, перемешивают в течение одной минуты.

Вносят 5 см³ 20 % раствора натрия сернистокислого (для улучшения последующего расслоения смеси), энергично встряхивают в течение одной минуты.

Добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты, встряхивают в течение полутора минут. Затем добавляют 180 см³ ацетоно-спиртового раствора, тщательно перемешивают одну минуту. Далее добавляют 120 см³ петролейного эфира, встряхивают одну минуту. Дают смеси расслоиться (около 2 минут). Во время перемешивания периодически отводят газы (воронку переворачивают краном вверх, медленно открывают кран). Нижний слой жидкости сливают в делительную воронку № 2, установленную под воронкой № 1 и содержащую 80 см³ петролейного эфира. Петролейную вытяжку в воронке № 1 дважды промывают ацетоно-спиртовым раствором, порциями по 25-30 см³. Каждый раз после разделения смеси нижний слой жидкости сливают в воронку № 2. Содержимое воронки № 2 перемешивают, дают смеси расслоиться, затем нижний слой сливают в освободившуюся воронку № 1. Петролейную вытяжку в воронке № 2 дважды промывают ацетоно-спиртовым раствором с дистиллированной водой (примерно 10 мл, для лучшего расслоения), порциями по 25-30 см³. Каждый раз после разделения смеси нижний слой жидкости сливают в воронку № 1. Промытую петролейную вытяжку (колба 1) переливают в колбу вместимостью 250 см³, в которую предварительно помещают «кипелки», помещают в колбонагреватель или водяную баню. Соединяют две петролейные вытяжки в колбе и выпаривают до тех пор, пока на дне колбы не появится масло. Колбу снимают с бани, добавляют 50 см³ изопропилового спирта или карбинола, перемешивают до полного растворения масла, титруют спиртовым раствором гидроксида калия с индикатором фенолфталеином до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд.

Содержание таллового масла, Т, кг/т а.с. щелока, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N_{\text{KOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{KOH}} \cdot 1000}{KЧ \cdot c} \quad (14)$$

где: V_{KOH} - объем KOH, израсходованный на титрование, см³; N_{KOH} - концентрация спиртового раствора KOH (0,1) моль/дм³; $\mathcal{E}_{\text{KOH}}$ - эквивалент KOH, г/моль (56,1); $KЧ$ - кислотное число таллового масла (лиственного – 110, смешанного - 125); c - содержание сухого вещества в разбавленном щелоке (п. 2.20.2), %.

2.20.6 Методика испытания добавок для съема мыла с черного щелока

Черный щелок от варки смешанных пород древесины отбирали для испытаний из производственных линий щелока в количестве 12 дм³. Хранение пробы осуществляли в плотно закрытой таре. Перед отбором проб непосредственно для испытаний весь объем черного щелока нагревали до 60°C, после чего усредняли пробу перемешиванием в течение 5 мин с частотой 500 об/мин. Далее отбирали 1,5 дм³, перемешивали в течение 1 мин и делили на 3 пробы по 0,5 дм³ (2 параллельных пробы и одна холостая). В две пробы добавляли химикат в определенном количестве и перемешивали каждую из 3 проб в течение 3 мин при частоте 500 об/мин. Далее готовую пробу помещали в сосуд с нижним сливом в термостат при температуре 80°C и выдерживали в течение 4 часов. По прошествии заданного времени отбирали часть черного щелока через нижнее отверстие в количестве 200 см³ и определяли в нем остаточное содержание таллового масла, эффективной щелочи, сухих веществ, плотности.

2.20.7 Определение остаточной эффективной щелочи

Пипеткой переносят 25 см³ хорошо перемешенного черного щелока (слабого, укрепленного, полуупаренного) в мерную колбу на 250 см³. Наливают в колбу сразу около 100 см³ горячей дистиллированной воды (свободной от СО₂). После этого в раствор добавляют 50 см³ горячего насыщенного раствора хлористого бария. Доводят дистиллированной водой чуть ниже метки, дают раствору остыть до комнатной температуры, доводят до метки и хорошо перемешивают.

Раствору дают отстояться 6-7 часов. На определение отбирают пипеткой жидкость над осадком. В коническую колбу вносят 10 см³ прозрачного раствора и титруют 0,1 Н раствором соляной кислоты по фенолфталеину до обесцвечивания.

Содержание эффективной щелочи в г/дм³ в ед. Na₂O в черном щелоке рассчитывают по формуле:

$$Ш_3 = \frac{a \cdot 0,0031 \cdot 250 \cdot 1000}{25 \cdot 10} \quad (16)$$

где а - расход точно 0,1 Н раствора соляной кислоты на титрование, см³; 0,0031 - количество граммов Na₂O соответствующее 1 см³ 0,1 Н раствора соляной кислоты; 250 - емкость мерной колбы для раствора, см³; 25 - объем черного щелока взятого для ана-

лиза, см³; 10 - количество раствора, взятого для титрования, см³; 1000 - переход к литру.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

2.20.8 Определение активной щелочи

Методика подробно изложена в литературе [71]

2.20.9 Определение общей щелочности

Методика подробно изложена в литературе [71].

2.20.10 Активная щелочь (экспресс-метод)

Методика подробно изложена в литературе [71].

2.21 Определение смол и жиров

Методика подробно изложена в литературе [74]

2.22 Статистическая обработка результатов

Для объективной оценки полученных экспериментальных данных проводили их математическую обработку по результатам 3-4 повторений. Исследуемые показатели подвергали обработке методами математической статистики и корреляционного анализа с применением ЭВМ.

Статистическая обработка данных заключалась в следующей поэтапной обработке результатов исследований:

1. Среднее арифметическое (М) определяли по формуле (17):

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (17)$$

где X – значение единичного измерения величины; n – число повторений измерений величины.

2. Среднеквадратичное отклонение (σ) определяли по формуле (18):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{M})^2}{n}}, \quad (18)$$

3. Ошибку средней арифметической определяли по формуле (21):

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}}, \quad (19)$$

4. Достоверность средней арифметической определяли по критерию достоверности (t) согласно формуле (20):

$$t = \frac{\bar{M}}{m}, \quad (20)$$

5. Доверительную ошибку (ε) определяли по формуле (21):

$$\varepsilon = t(\alpha; f) \cdot m, \quad (21)$$

где $t(\alpha; f)$ – критерий Стьюдента.

Для обработки аналитических данных эксперимента была выбрана доверительная вероятность $\alpha = 0,95$ при уровне значимости $p = 0,05$.

6. Коэффициент корреляции значений M_x и M_y определяли по формуле (24):

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - M_x) \cdot (y_i - M_y)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - M_x)^2 \cdot (y_i - M_y)^2}}; \quad (22)$$

где M_x – средняя арифметическая одного признака; M_y – средняя арифметическая другого зависимого признака.

7. Достоверность коэффициента корреляции определяли по формуле:

$$m_R = \frac{1-R^2}{\sqrt{n}}, \quad (23)$$

8. Для установления тесноты связи между изучаемыми величинами определяли корреляционное отношение η по формуле

$$\eta = \frac{(\bar{y} - y)^2 - (y - y_x)^2}{(\bar{y} - y)^2} \quad (24)$$

где $(\bar{y} - y)^2$ – сумма квадратов отклонений индивидуальных значений y от средней арифметической $\bar{y}$; $(y - y_x)^2$ – сумма квадратов отклонений вариантов от средних y_x , соответствующих определенным фиксированным значениям независимой переменной X .

3 Экспериментальная часть

3.1 Качественный и количественный состав смолистых экстрактивных веществ

3.1.1 Материальный баланс распределения смолистых веществ по материальным потокам производства полуцеллюлозы из лиственных пород древесины (береза, осина) на зеленом щелоке

Материальный баланс смолистых веществ необходим для оценки эффективности съема мыла, определения потерь смолистых веществ со стоками, поиска путей максимально полного использования смолистых веществ.

Для эксперимента были отобраны пробы щепы, направляемой на варку, полуцеллюлозы - после промывки, слабого щелока - после варочно-промывного цеха, крепкого щелока, направляемого на сжигание, кислой воды от разложения сульфатного мыла. Во всех пробах определяли содержание смолистых веществ [75,113,133,134,188]. Образцы отбирали на участке производства полуцеллюлозы (УПЦ), тепловой электростанции (ТЭС-2), цехе разложения сульфатного мыла (ЦРСМ). Для варки полуцеллюлозы используется смесь 90% лиственной древесины (смесь березы и осины (50:50)) и 10% хвойной древесины (ель, сосна в нерегулируемом соотношении).

На рисунке 16 изображена дополненная схема распределения смолистых веществ при варке полуцеллюлозы на зеленом щелоке. В течение года отбирали образцы щепы, поступающей на варку, и определяли ее смолистость (рис.17) и одновременно с этим определяли выход таллового масла (рис. 18).

Отработанный щелок от варки полуцеллюлозы на выходе из варочного котла содержит всего 6-9,5% сухих веществ, что нерационально для процесса регенерации, поэтому отработанный зеленый щелок укрепляют до концентрации 22% плотным черным щелоком, с концентрацией сухих веществ 56%. Соотношение слабого и плотного щелока составляет 85:15. Для укрепления используется черный щелок от производства ЦВВ из хвойных пород древесины.

Основная часть экстрактивных веществ (57 %), поступающих на варку со щепой, выделяется в виде сульфатного мыла. Остальные экстрактивные вещества теряются в процессе производства. Массовая доля СЭВ в плотном щелоке колеблется от 8 до 10 кг/т а.с.в. ЧЩ. Это количество является безвозвратными потерями экстрактивных ве-

ществ, поскольку в полуупаренном щелоке после отстаивания остается часть не выделившегося мыла.

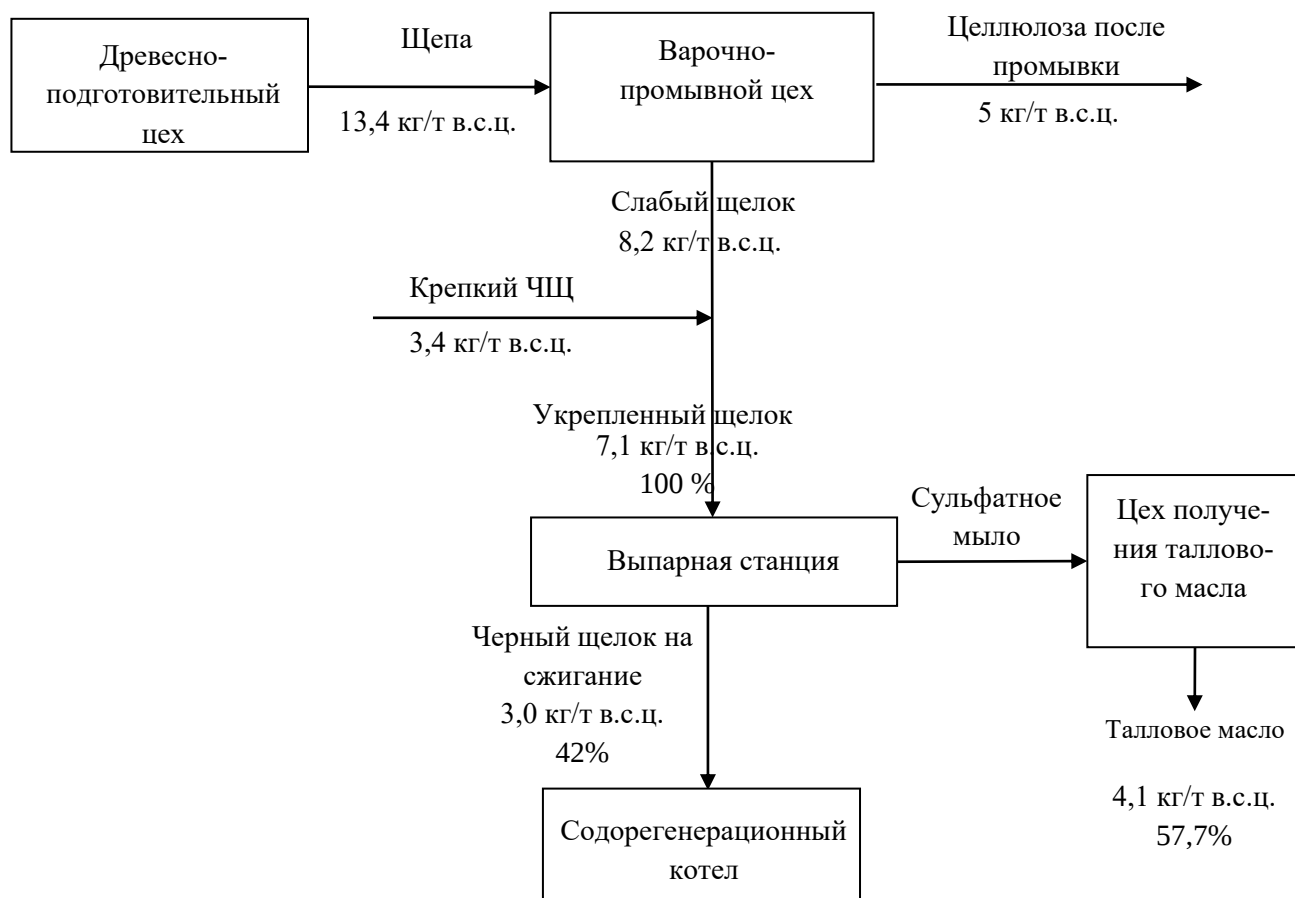


Рисунок 16 - Поступление смолистых веществ с древесным сырьём в варочный цех и их прохождение по стадиям технологического процесса в пересчёте на ТМ.

Средняя смолистость сырья составляет 1,1 %, Коэффициент извлечения смолистых веществ при смолистости 2% и меньше будет ниже 60%. С целлюлозной массой теряется 40 % экстрактивных веществ, приходящих на варку со щепой. С плотным черным щелоком помимо сухих веществ приходят экстрактивные смолистые вещества, доля которых на а.с.в. ЧЩ после смешения снижается. Со щелоком, поступающим на сжигание, после отделения сульфатного мыла, теряется 42% мыла, поступающего со щелоком на отстаивание. В результате анализа работы предприятия (рис.19) установлено, что имеется определенный резерв повышения выхода таллового масла на стадии регенерации смеси щелоков, а также на стадии разложения сульфатного мыла серной кислотой.

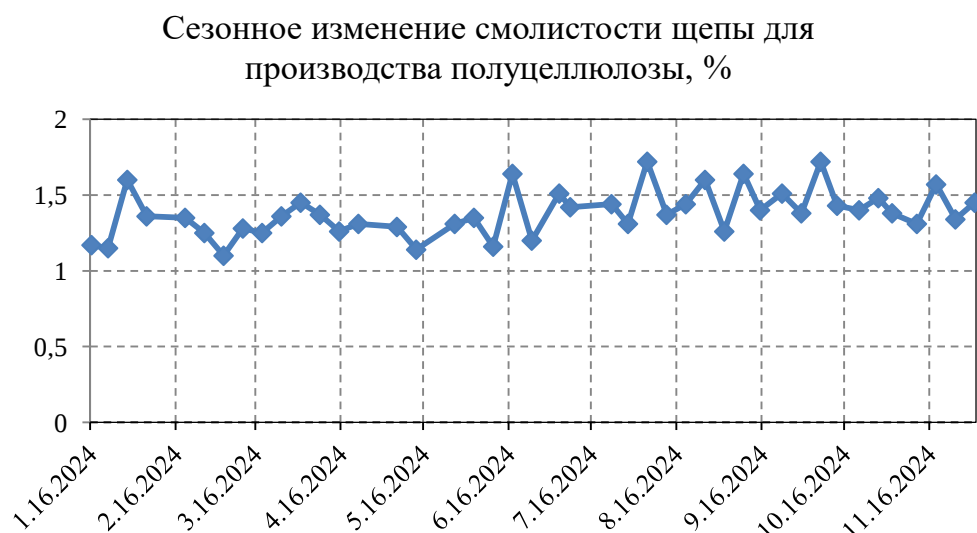


Рисунок 17 - Сезонные изменения смолистости щепы для варки полуцеллюлозы из лиственных пород с примесью хвойных

Щепа для производства полуцеллюлозы содержит меньше экстрактивных веществ, чем хвойная щепа для производства целлюлозы высокого выхода, в то время как смолистость свежей щепы березы и ели примерно одинакова. Причиной может быть использование в качестве сырья для полуцеллюлозы отходов лесопиления. На рисунке 18 приведены данные по выходу таллового масла на тонну абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц).

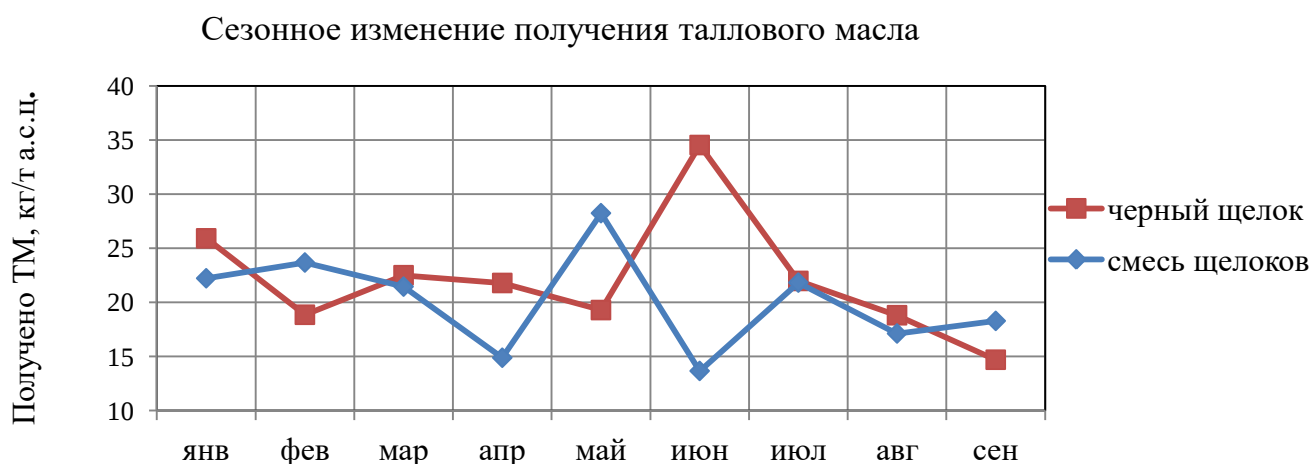


Рисунок 18 - Сезонные изменения выхода таллового масла

Следует отметить, что выход масла на тонну а.с.ц. в случае неглубокой варки полуцеллюлозы с зеленым щелоком несколько ниже, чем в случае варки целлюлозы высокого выхода на белом щелоке, где продолжительность варки дольше и расход активной

щелочи на варку выше. Дополнительное количество смолистых веществ попадает в щелок от варки полуцеллюлозы при укреплении его плотным черным щелоком, в котором содержание СЭВ, как уже было сказано выше, 8-10 кг/т а.с.в. щелока, но вместе с тем с полуцеллюлозой теряется больше экстрактивных, чем с целлюлозой высокого выхода – 0,5 % в полуцеллюлозе против 0,1% в ЦВВ.

Для более точного прогнозирования выхода сульфатного мыла необходимо знать и другие физико-химические показатели щелока.

3.1.2 Физико-химические показатели смеси щелоков при совместном упаривании щелоков от варки целлюлозы и полуцеллюлозы.

Смешение щелоков при регенерации может отрицательно сказываться на выходе мыла из щелока. Необходимо соблюдать определенное содержание сухих веществ, остаточной эффективной щелочности и другие параметры. Для исследования отбирали образцы сульфатного щелока до смешения, после смешения, до съема мыла, после съема мыла и упаренного щелока на сжигание. В образцах определяли содержание сухих веществ, остаточной эффективной щелочности, содержание сульфатного мыла в пересчете на талловое масло, плотность [113,133].

В таблице 16 представлены параметры промышленных щелоков с производства сульфатной целлюлозы высокого выхода и полуцеллюлозы на зеленом щелоке.

Таблица 16 – Параметры производственных образцов щелока

Параметры щелока	Слабый сульфатный ЧЩ от варки хвойной древесины с белым щелоком	Слабый щелок от варки лиственной древесины с зеленым щелоком	Смесь щелоков, укрепленная черным щелоком	Полуупаренная смесь щелоков	Упаренная смесь щелоков
Эффективная щелочь, г/л	3,6	-	3,1	6,3	18,0
СВ, %	13	9	24	33	59
ТМ, кг/ т а.с.в.	35	10	13	11	10
Плотность, г/см ³	1,067	1,059	1,137	1,206	1,3600

Необходимо отметить, что слабый щелок от варки лиственной древесины с зеленым щелоком не содержит эффективной щелочи, так как исходный варочный щелок со-

держит меньше эффективной щелочи и она полностью расходуется на реакцию делигнификации. Вместе с тем, для эффективного формирования мицелл мыла необходима определенная концентрация эффективной щелочи, причем для лиственного щелока эта концентрация должна быть выше, чем для хвойного.

Таблица 17 – Параметры производственного черного щелока, смешанного со щелоком от варки нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы

Параметры щелока	Слабый сульфатный ЧЩ от варки хвойной древесины	Слабый нейтрально-сульфитный щелок от варки лиственной древесины	Смесь щелоков укрепленная черным щелоком	Полуупаренная смесь щелоков	Упаренная смесь щелоков
Эффективная щелочь, г/л	2,3	-	1,6	8,6	14,4
СВ, %	14	8	18	30	55
ТМ, кг/т а.с.в.	32	8,6	20	13	11,4
Плотность, г/см ³	1,076	1,038	1,097	1,167	1,335

Как видно из таблиц 16 и 17 при смешении щелоков снижается доля таллового масла, что может привести к снижению выхода. Несмотря на то, что смесь щелоков укрепляется путем добавления плотного щелока, но по результатам в таблице 13 этого оказалось недостаточно: содержание сухих веществ и соответственно плотность не соответствуют оптимальным условиям для съема мыла [21]. Также необходимо отметить, что остаточная эффективная щелочь в диапазоне 1,6-3,1 г/л значительно меньше требуемой оптимальной величины ~ 6 г/л [164]. Такое низкое содержание эффективной щелочи способствует максимальной растворимости сульфатного мыла в смеси щелоков в ионном и коллоидном виде, что препятствует мицеллообразованию и требуемому уровню съема мыла. Одновременно с этим наблюдались отложения на трубках выпарных аппаратов как после I, так и II стадии съема мыла. Были определены массовые доли компонентов образующихся отложений: общая щелочь – 31%, в т.ч. сульфат натрия 10 %; лигнин, волокно и прочие нерастворимые вещества – 8 %; СЭВ – 2%; прочие компоненты – 59%. Наличие отложений подтверждает предположение о недостаточном отстаивании щелоков от сульфатного мыла.

3.1.3. Состав экстрактивных смолистых веществ смеси щелоков от варки различных пород древесины и сульфатного мыла, полученного из смеси щелоков

Состав получаемого таллового масла (табл. 18) зависит от состава смолистых веществ древесины, переходящих в процессе варки в щелок и претерпевающих некоторые изменения.

Таблица 18 - Групповой состав экстрактивных веществ из смеси щелоков и мыла из смеси щелоков от варки различных пород древесины (ель, береза, осина)

Компонент	Щепа для варки полуцеллюлозы	Смесь щелоков	Сульфатное мыло из смеси щелоков	Плотный щелок на сжигание после съема мыла
Неомыляемые вещества, %	12	14	25	2
Смоляные кислоты, %	9	2	10	10
Жирные кислоты, %	89	84	65	88

Щепу для анализа на содержание групповых компонентов экстрактивных веществ отбирали непосредственно перед подачей в котел и анализировали по методикам, приведенным в методической части. Экстрактивные смолистые вещества щепы для варки полуцеллюлозы содержат небольшое количество смоляных кислот, т.к. помимо щепы из лиственных пород древесины используется щепа из хвойных пород.

В щелок при варке переходят компоненты практически в том же соотношении, в каком они присутствуют в щепе. Сульфатное мыло содержит большое количество нейтральных веществ, т.к. помимо того, что плотность нейтральных веществ ниже плотности щелока и составляет 920 кг/м^3 , нейтральные вещества легко солюбилизируются при высокой температуре и низком содержании электролитов.

В большей степени в сульфатное мыло переходят жирные кислоты, так как они являются коллоидными ПАВ, способными образовывать коллоидные агрегаты. Ориентируясь полярной группой к полярному раствору (щелок), а неполярной частью к неполярному растворителю (нейтральные вещества) смоляные и жирные кислоты солюбилизируют и увлекают с собой значительную часть нейтральных веществ. Здесь имеет место ионная диссоциация [144]. На сжигание с плотным щелоком в основном поступают жирные кислоты.

На рисунке 19 приведено сравнение значений содержания групповых компонентов до и после отстаивания смеси щелоков.

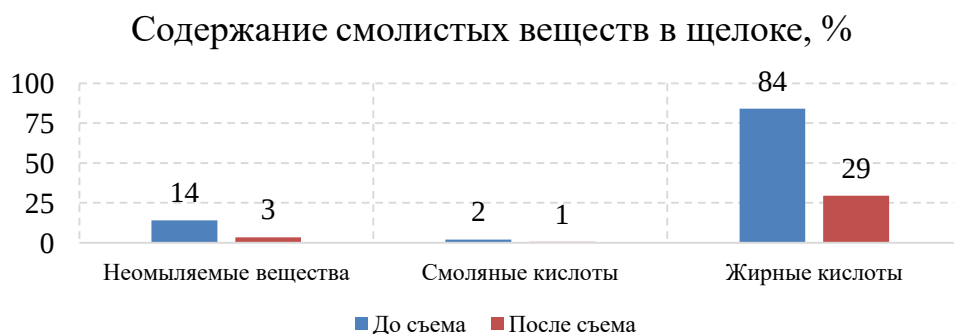


Рисунок 19 - Изменение содержания групповых компонентов в смеси щелоков до и после съема

Доля неомыляемых веществ снизилась на 80% от их исходного содержания, смоляные кислоты на 50% и жирные кислоты на 75%.

В таблице 19 приведен состав кислот таллового масла из смеси щелоков.

Таблица 19 – Состав жирных кислот СЭВ щепы для варки полуцеллюлозы

Кислота	Содержание, % от суммы СЖН
Линолевая	31,0
Линоленовая	8,2
Пальмитиновая	4,4
Стеариновая	1,5
Пимаровая	1,2
Изопимаровая	2,4
Абиетиновая	7,6
Дигидроабиетиновая	5,5
Неоабиетиновая	2,4

Основная доля кислот представлена линолевой и линоленовой кислотами, характерными для экстрактивных веществ древесины лиственных пород. Эти кислоты являются полиненасыщенными, соответственно двойные связи будут снижать способность солей этих кислот к мицеллообразованию, как и смоляных кислот.

3.1.4. Состав нейтральной части смолистых экстрактивных веществ

Высокая доля нейтральных веществ отрицательно сказывается на качестве получаемого таллового масла (табл.20), т.к. в процессе его ректификации или дистилляции нейтральные вещества загрязняют фракции и увеличивают выход пека, который является многотоннажным отходом. Нейтральные вещества можно выделять и использовать в качестве сырья для производства фармацевтических субстанций.

Таблица 20 – Показатели качества таллового масла, полученного из мыла, снятого со смеси щелоков

Параметры ТМ	1	2	3	4
Влажность, %	1,1	1,2	1,3	1,2
НОВ, %	29	24,5	24,5	24,6
Кислотное число, мг КОН/г	86,9	83,6	94,5	115,3

Сульфатное мыло, выделенное из смеси щелоков, образующихся при варке древесного сырья совместно с зелёным щелоком, характеризуется высоким содержанием нейтральных соединений — до 29 % . В процессе отстаивания сульфатного мыла, снятого со смеси щелоков, было отмечено, что нейтральные вещества концентрируются на поверхности слоя сульфатного мыла. Для дальнейшего исследования образцы нейтральных веществ были получены двумя способами: непосредственно путём отбора с поверхности мыла и посредством экстрагирования петролейным эфиром непосредственно из сульфатного мыла. Проведённый химический анализ образцов методами газовой хроматографии-масс-спектрометрии выявил присутствие примерно пятидесяти различных органических компонентов (рисунок 20), среди которых преобладают терпеновые соединения, составляющие около 60 % общего количества компонентов. Среди терпенов наиболее значимыми являются следующие соединения: сквален, соланезол и l-лимонен. Помимо терпенов, также установлено наличие значительных количеств стеренов, содержание которых варьируется от 20 до 36 %. К основным компонентам данной группы относятся такие соединения, как стигмастерол, бетулин и тетраметил-гексадекапентаен. Идентификация соединений осуществлялась по библиотекам масс-спектров NIST 2011 и Wiley 2010 со степенью достоверности (SI) выше 85%. Для длинноцепочечных терпенов идентификация произведена с точностью до класса соединения в связи с отсутствием стандартов данных соединений. Классы соединений указаны в таблице 21.

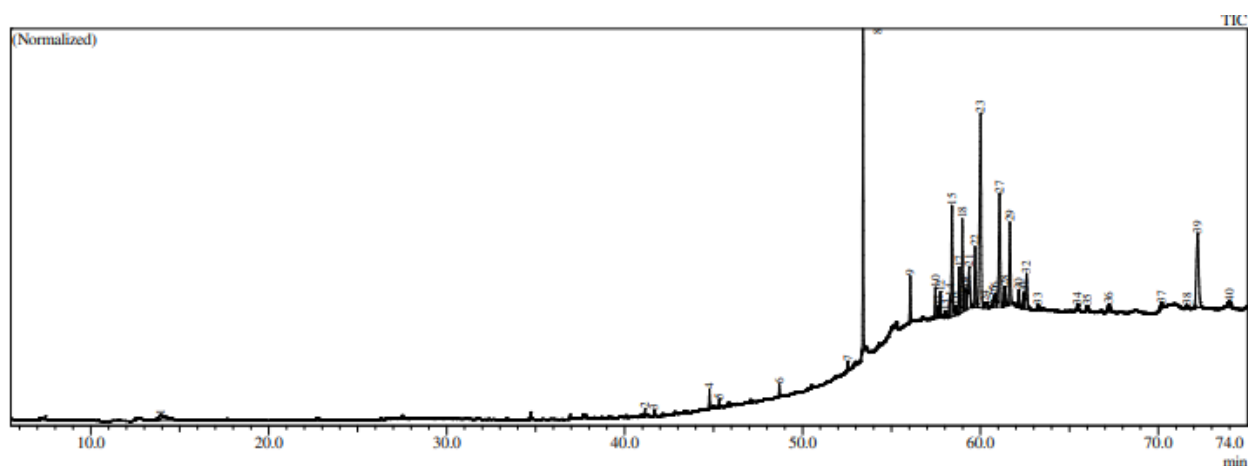


Рисунок 20 - Хроматограмма нейтральных веществ сульфатного мыла, снятого со смеси щелоков

Результаты анализа характеристических пиков приведены в таблице 22.

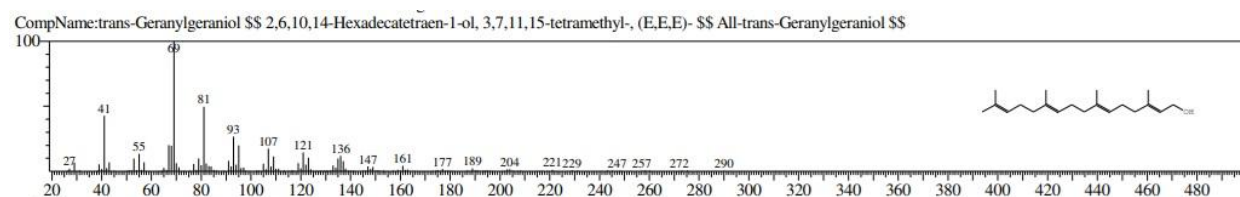
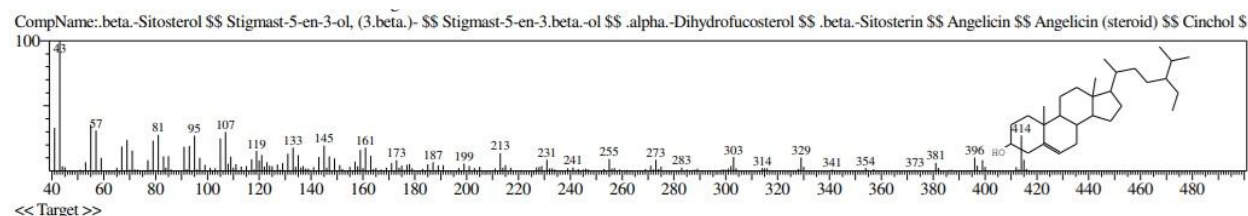
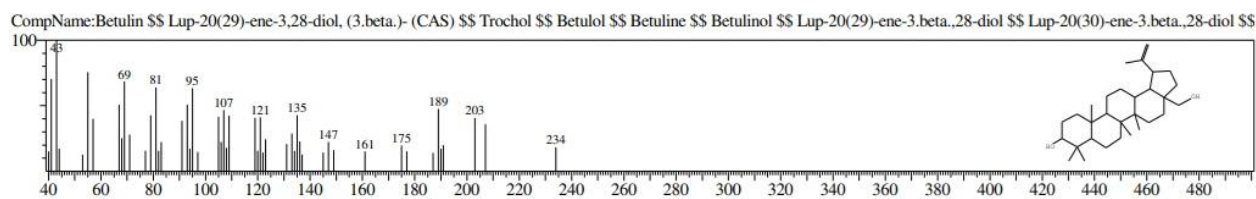
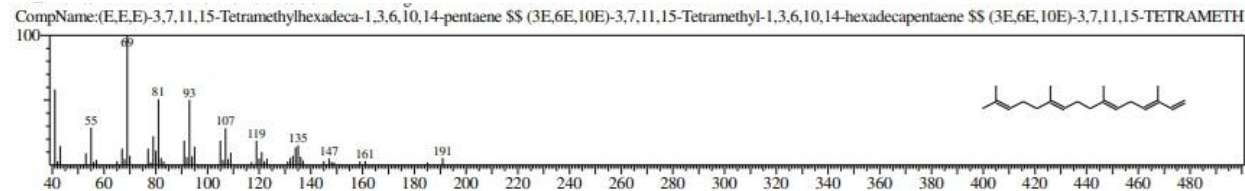
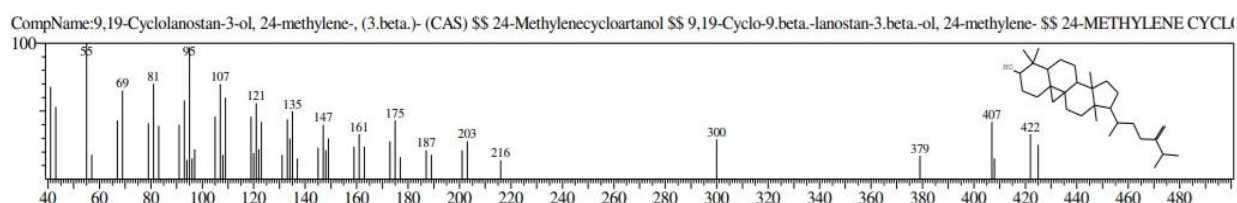
Таблица 21 – Групповой состав нейтральных веществ

Класс соединений	Содержание, % (отн.) от суммы всех компонентов			
	1 (НВ)	2 (НВ)	3 (НВ)	4 (экстракт из СМ)
Кислоты и эфиры	1,7	9,3	1,78	5,5
Стерины	36,2	25,4	21,35	21,8
Терпены	62,1	65,3	77,75	75,6

Таблица 22 – Компонентный состав исследуемых образцов НВ

Название (по результатам идентификации)	Содержание, % (отн.) от суммы всех компонентов			
	1	2	3	4
L-лимонен	1,95	1,12	0,89	0,72
(E,E)-7,11,15-триметил-3-метилтен-гексадека-1,6,10,14-тетраен	-	0,12	0,11	0,19
Метиллинолеат	0,21	0,25	0,12	-
Метилстеарат	0,17	0,09	-	-
Эруковая кислота	0,66	0,71	0,47	2,77
Метил 18-метилнонадеканоат	0,27	0,17	0,63	-
Метиловый эфир бегеновой кислоты	0,40	0,28	0,16	-
Сквален	11,63	11,45	8,98	3,62
Стигмастер-5-ен-3-ол	2,07	2,11	2,07	0,70
Бетулин	0,31	-	0,25	0,19
9,19-цикло-9β.-ланостан-3β.,25-диол	1,15	1,03	0,99	0,53
Стигмастер-5-ен-3-ол, олеат	6,84	7,68	6,38	4,11
3-ацетат-циклоартенол	2,84	1,91	1,44	0,82
Соланезол	5,52	5,14	5,15	8,13
Транс-геранилгераниол	0,77	0,86	-	3,31
24-метилтен-циклоартанол	3,39	1,74	1,32	5,48
9,19-циклоэргост-24(28)-ен-3-ол, 4,14-диметил-, ацетат, (3β.,4α.,5α.)	3,93	3,25	2,60	-
А-спринген	0,89	1,06	1,57	15,24
1,6,10,14,18,22-Tetracosahexaen-3-ol	-	0,68	0,67	-
В-ситостерол	0,44	-	-	-

1-3 образцы были сняты непосредственно с поверхности мыла в баке-сборнике мыла, 4 образец был получен путем экстракции мыла петролейным эфиром. Данные табл. были использованы для расчёта структурно-группового состава нейтральных веществ. Основу нейтральных веществ мыла, снятого со смеси щелоков, составляют: эфиры и кислоты, терпены, стерины. Среди терпенов преобладают: соланезол, сквален, лимонен, геранилгераниол, α -спринген; также присутствуют: (E, E)-7,11,15-триметил-3-метилтен-гексадека-1,6,10,14-тетраен, 1,6,10,14,18,22-Тетракозагексаен-3-ол. Присутствует значительное количество стеринных: стигмастер-5-ен-3-ол и его олеат, бетулин, 9,19-цикло-9 β -ланостан-3 β ,25-диол, 3-ацетат-циклоартенол, 24-метилтен-циклоартанол, 4,14-диметил-9,19-циклоэргост-24(28)-ен-3-ол ацетат, (3 β ,4 α ,5 α). Карбоновые кислоты представлены только эруковой кислотой. Эфиры представлены метиловыми производными линоленовой, стеариновой и бегеновой кислот. Структуры идентифицированных соединений приведены на рис. 24.



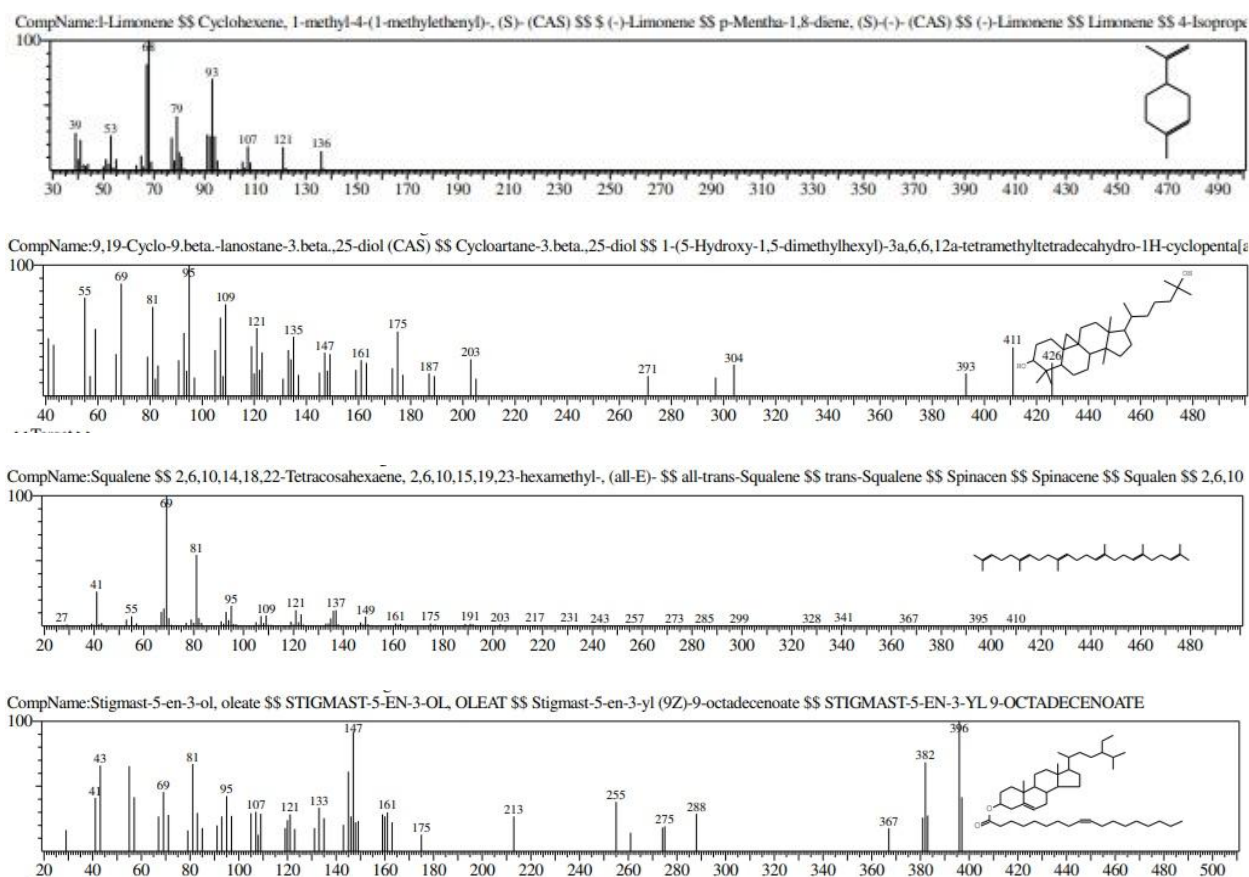


Рисунок 21 – Структуры нейтральных соединений сульфатного мыла из смеси щелоков

Значительную долю терпеновых соединений представляет сквален – ненасыщенный углеводород тритерпенового ряда. Сквален – промежуточное соединение в биологическом синтезе стероидов, обладает противовоспалительными свойствами, антиоксидантной и антиканцерогенной активностью. Значительное количество стериновых компонентов позволяет рассматривать нейтральные вещества, как крупнотоннажный источник стеринов.

В таблице 23 приведен состав стериновых компонентов экстракта нейтральных веществ из сульфатного мыла из смеси щелоков.

Таблица 23 - Состав стериновых компонентов нейтральных веществ сульфатного мыла, полученных методом экстракции

Компонент*	Содержание, % от суммы НВ
Кампестерин	0,4
β-ситостерин	6,4
Циклоартенол	4,3
Ланостерол	4,1
Циклолауденол	9,2
Бетулин	1,2
Итого	25,6

Полученные нейтральные вещества содержат достаточно большое количество стериновых компонентов. Присутствие бетулина, подтверждает тот факт, что для варки используется березовая древесина. Всего в нейтральных веществах сульфатного мыла из смеси щелоков присутствует около 26 % фитостеринов, в т.ч. 6,4% β -ситостерина. Также концентрат содержит ланостерол, циклолауденол и люпеол.

Далее проводили перекристаллизацию нейтральных веществ в бензине с целью выделения кристаллической фракции и определяли состав (табл. 24).

Таблица 24 – Состав стериновых компонентов кристаллической части НВ сульфатного мыла из смеси щелоков и остатка от однократной перекристаллизации

Компонент	Кристаллическая фракция	Остаток от перекристаллизации
Кампестерин	11,19 $\pm$ 2,01	2,38
β -ситостерин	42,62 $\pm$ 3,14	11,73
Ланостерол	2,04 $\pm$ 0,4	3,06
Люпеол	-	11,89
Итого	55,85	29,06

После однократной экстракции доля стеринов в кристаллической фракции достигает более 50%, тем не менее в остатке от перекристаллизации остается значительная часть стеринов. Далее проводили трехкратную перекристаллизацию концентрата нейтральных веществ для получения товарного продукта – концентрата стериновых компонентов и определяли их состав (табл.25).

Таблица 25 - Состав стериновых компонентов кристаллической части НВ, полученной трехкратной перекристаллизацией

Компонент	Содержание, % от кристаллической части
Кампестерин	2,14
β -ситостерин	31,18
Ланостерол	5
бетулин	16,96
люпеол	0,49
ИТОГО	56,28

Кристаллическая фракция, полученная из сульфатного мыла от смеси щелоков путем трехкратной перекристаллизации в бензине, содержит значительное количество трансформируемых стеринов (кампестерин+ β -ситостерин) – 93% и может быть использована в биотехнологических процессах получения фармацевтических субстанций. В кристаллической части нейтральных веществ, полученных из древесины лиственных пород, доля трансформируемых стеринов не превышает 33 %. Для эффективной транс-

формации этого недостаточно, т.к. балластные компоненты могут оказать негативный эффект на активность. Вместе с тем кристаллическая фракция содержит высокую долю бетулина – 16%. Применение бетулина, как самостоятельного продукта требует эффективного разделения концентрата нейтральных веществ. Полученная фракция, содержащая бетулин может быть использована в косметологии.

3.2. Выделение сульфатного мыла из черного щелока

3.2.1. Уравнение регрессии для полуупаренного черного щелока

В качестве объекта исследования брали смесь щелоков от варки различных пород древесины (табл. 26). Для достижения необходимой концентрации сухих веществ (СВ) использовали добавку слабого и плотного ЧЩ. В исходном щелоке определяли содержание СВ, содержание остаточной эффективной щелочи в пересчете на Na_2O ($\text{Щ}_{\text{эфф}}$), плотность, а также содержание остаточного таллового масла ($\text{ТМ}_{\text{ост}}$) [113].

Таблица 26 - Характеристика исходных щелоков

№ п/п	СВ, %	$\text{Щ}_{\text{эфф}}$, г Na_2O / л	Плотность ρ_{20} , г/см ³	$\text{ТМ}_{\text{ост}}$, кг/ т а.с.в. щелока*
Слабый	14	2,9	1046	19,5
Полуупаренный	30	8,6	1155	13,2
Плотный	58	7,7	1320	7,7

*- абсолютно сухие вещества щелока

Щелок был отобран с трех точек: слабый щелок до отстаивания, полуупаренный щелок до отстаивания и плотный щелок на сжигание. На I стадии отстаивания было снято 32% от исходного содержания мыла в ЧЩ, и 28% - на II стадии. В данном эксперименте определяли оптимальные режимные параметры для увеличения съема СМ со смеси щелоков.

Для получения математической модели процесса съема мыла в зависимости от выбранных переменных и определения оптимальных значений параметров выделения СМ из ЧЩ использовали метод планированного эксперимента в виде ротатбельного композиционного униформ - плана второго порядка [17]. В ходе эксперимента варьировали следующие факторы (табл.27): температуру, продолжительность отстаивания и плотность щелока.

Таблица 27 - Значение и интервалы факторов эксперимента

Фактор	Значение факторов					
	-1,682	-1	0	1	1,682	Интервал варьирования
x_1 – температура, °С	55	65	80	95	105	$\Delta t=15$
x_2 – плотность, кг/м ³	1143	1150	1160	1170	1176	$\Delta \rho_{20}=10$
x_3 – продолжительность отстаивания, ч	3,2	3,5	4	4,5	4,8	$\Delta \tau=0,5$

В качестве выходного параметра Y был выбран выход СМ, % от исходного содержания его в исследуемом черном щелоке, который определяли по формуле (25):

$$B_{CM} = \frac{TM_0 - TM_1}{TM_0} \cdot 100, \quad (25)$$

где B_{CM} – выход СМ, %

TM_0 – содержание таллового масла в ЧЩ до съема, кг/т а.с.в. ЧЩ, TM_1 – содержание таллового масла в ЧЩ после съема, кг/т а.с.в. ЧЩ.

Отстаивание сульфатного мыла проводили в термостате в цилиндрической емкости с нижним сливом. Исследуемый образец щелока доводили до требуемой плотности путем добавления слабого или крепкого щелока. Далее образец нагревали до требуемой температуры, тщательно перемешивали с помощью лопастной мешалки, с частотой 500 об/мин и выдерживали определенное время (см. табл. 3) в термостате при температуре, соответствующей условиям опытов. По истечении заданного времени 200 см³ щелока сливали из нижней части емкости и измеряли остаточное содержание таллового масла TM_1 .

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

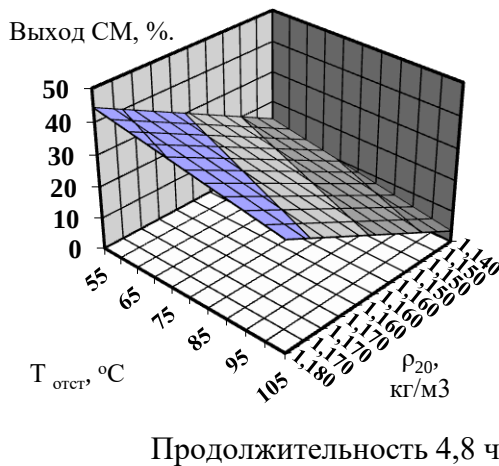
Уравнение регрессии для полуупаренного щелока:

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

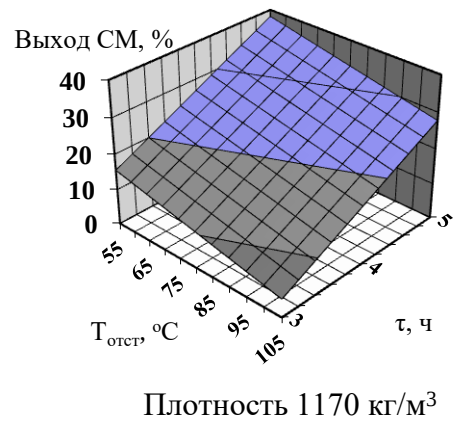
Значимость коэффициентов оценивалась по критерию Стьюдента. Расчетное значение критерия Фишера составило 2,44, что не превышает критического значения

$F_{кр}=4,74$ ($f_2=5$; $f_1=10$; $\alpha=0.05$) т.е. уравнение можно считать математической моделью процесса выделения сульфатного мыла из полуупаренного черного щелока [17].

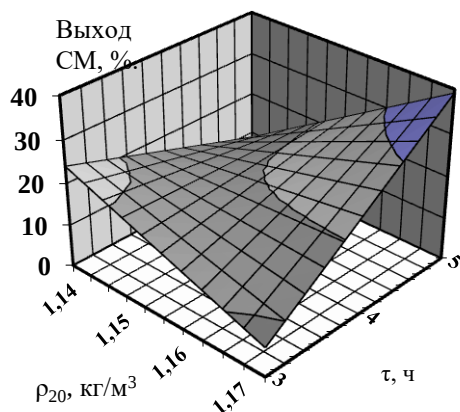
По полученной модели были построены поверхности отклика (рис.23) для выделения мыла, при этом температура была зафиксирована на значении, соответствующем центру плана, продолжительность на значении α и плотность на значении 1.



а



б



в

Рисунок 23 - Поверхности отклика для выхода мыла в зависимости от температуры и плотности отстаивания (а), температуры и продолжительности отстаивания (б), плотности и продолжительности отстаивания щелока (в).

В соответствии с уравнением, в установленном интервале варьирования большее влияние на выделение мыла оказывают температура, причем, отрицательное влияние, продолжительность и плотность - меньшее. Были выявлены следующие закономерности: при продолжительности отстаивания 4,8 часа выход мыла увеличится при значении плотности 1160 кг/м³ и более. Температура может варьироваться, при этом повышение температуры отстаивания требует увеличения плотности черного щелока (рис. 23, а). При 105°C плотность необходимо поддерживать на уровне не ниже 1173 кг/м³. При та-

кой достаточно высокой плотности мицеллы мыла хорошо агрегируются, снижение температуры так же способствует лучшей коагуляции частиц мыла, но вместе с тем увеличивается вязкость щелока, что не способствует быстрому всплытию агрегатов.

При плотности 1170 кг/м^3 с ростом температуры увеличивается время на отстаивание. Для достижения выхода более 30% при температуре 95°C необходимо, чтобы время отстаивания составило не менее 4,6 ч (рис 23, б), при температуре 55°C потребуется 4,1 ч. Повышение температуры увеличивает время отстаивания, т.к. увеличивается скорость поступательного и колебательного движения молекул, что в свою очередь не способствует коагуляции мыла.

При температуре отстаивания 80°C (рис. 23, в) положительно на выделении мыла сказывается увеличение плотности от 1167 кг/м^3 , время отстаивания при этом составит больше 5 ч. Увеличение плотности до 1173 кг/м^3 снижает время отстаивания до 4,6 ч. Увеличение плотности способствует сближению частиц, поэтому они быстрее коагулируют и всплывают, при этом снижается время отстаивания щелока.

В производственных условиях максимальный выход СМ из полуупаренного черного щелока составил 28 % от исходного содержания сульфатного мыла и достигался при следующих условиях выделения СМ: плотность ЧЩ – 1157 кг/м^3 , температура 85°C и продолжительность отстаивания 5 - 12 ч. Выход СМ из полуупаренного ЧЩ в лабораторном эксперименте больше на 20 %, чем выход мыла в производственных условиях. Исходя из технологических условий, температуру щелока нежелательно опускать ниже 80°C .

Оптимальными условиями для отстаивания полуупаренного черного щелока можно считать температуру $80\text{-}85^\circ\text{C}$, плотность $1167 - 1170 \text{ кг/м}^3$, продолжительность отстаивания при этом составит 5 часов.

3.2.2. Испытание добавок для увеличения съема мыла

Поведение смеси щелоков от варки хвойной небеленой целлюлозы и щелока от варки лиственной полуцеллюлозы с зеленым щелоком при отстаивании отличается от черного щелока от варки ЦВВ. Щелок от варки полуцеллюлозы имеет низкую остаточную эффективную щелочность (ОЭЩ) и при смешении с ЧЩ от варки целлюлозы высокого выхода будет снижать ОЭЩ смеси, увеличивая при этом растворимость мыла (табл. 28). Для устранения этого фактора испытаны добавки электролитов. Укрепленный

щелок содержит недостаточное количество ОЭЩ, после всплытия крупных мицелл в щелоке остается коллоидно-растворенное мыло.

Таблица 28 - Характеристики смешанного щелока, отобранного до и после отстаивания в баках выпарной станции

Точка отбора	Плотность ρ_{15} , г/см ³	Щелочь эффективная, г/л	Содержание сухих веществ СВ, %	Остаточное содержание талового масла, кг/т а.с.в. ЧЩ
Смесь укрепленных щелочков (до съема мыла)	1,097	2,3	18,4	19,8
Полуупаренный щелок (после съема мыла)	1,167	8,6	30,2	13,2
Упаренный (на сжигание)	1,335	14,4	54,7	11,4

Данные из таблицы 28 показывают, что на I стадии было снято 33% мыла и 9 % на II стадии. Общая производительность баков по съему мыла составила 42 % СМ в пересчете на ТМ. Следует отметить, что смесь имеет низкую концентрацию щелочи. Снижение концентрации происходит вследствие смешения щелока от варки полуцеллюлозы, который не содержит активной щелочи с плотным сульфатным щелоком. Растворимость мыла в щелоке минимальна при содержании эффективной щелочи 8-10 г/л [164], соответственно, чем ближе значение к этому диапазону, тем лучше съем мыла. В данной серии опытов нами предложено повышать концентрацию электролитов путем добавления NaOH, Na₂SO₄ и упаренного черного щелока, который содержит больше электролитов, в т.ч. NaOH. Электролит добавляли в количестве 3, 5 и 7 г/л. NaOH и упаренный черный щелок вводили в виде растворов, Na₂SO₄ вводили в сухом виде. Результаты представлены в табл. 29.

Таблица 29 - Влияние добавки электролита на остаточное содержание СМ в укрепленной 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 (рис. 22), остаточное содержание ТМ минимально, выход увеличился на 36%.

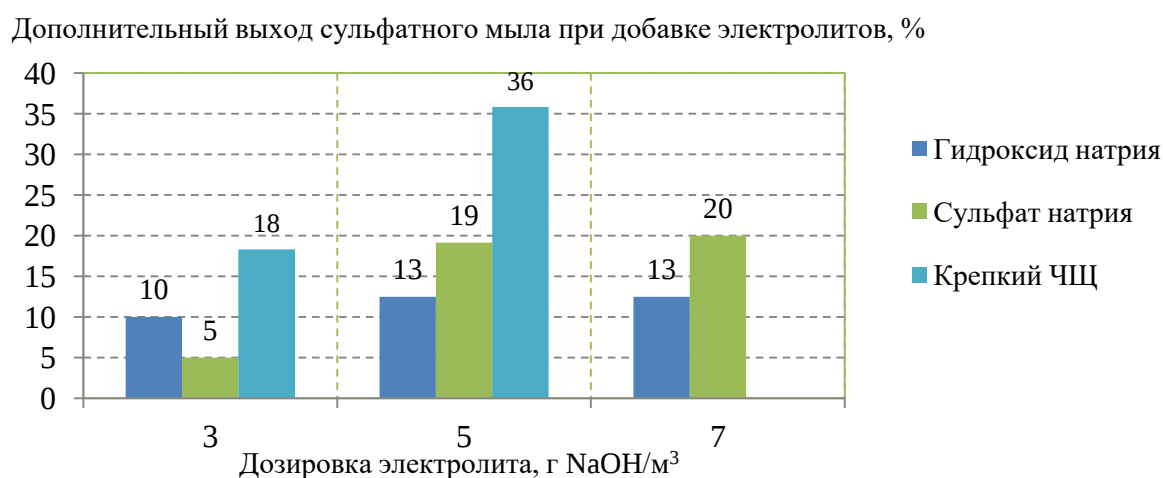


Рисунок 22 - Выход сульфатного мыла из смеси слабых щелоков в результате добавки электролитов

Установлено, что съем мыла со смешанного укрепленного щелока можно увеличить на 13% от исходного содержания при использовании гидроксида натрия в количестве 5 г/л щелока. Сульфат натрия при том же расходе позволяет увеличить выход мыла на 19%.

Добавка электролитов в виде упаренного ЧЩ в том же количестве увеличивает выход СМ на 36% 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.

В исследуемых образцах щелока определяли размер частиц на лазерном анализаторе частиц Lasca. Результаты представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Размеры частиц мыла в смеси щелоков до и после отстаивания

Размер частиц, мкм	Укрепленный до съема	Укрепленный после съема	Полуупаренный до съема	Полуупаренный после съема
1-2				2
2-5				52
5-10	13		3	42
10-50	87	64	93	4
50-100		33		
100-250		3		
Средний размер, мкм	18	47	25	5

Частицы укрепленного щелока с содержанием сухих веществ 22% и плотностью 1125 кг/м^3 на входе в бак для отстаивания щелока имеют размер меньше, чем на выходе. Крупные частицы размером 47 мкм имеют скорость всплывания около 2 м/ч, за 5 часов они должны успевать подниматься к поверхности бака высотой 10 м, но этого не происходит и частицы выходят вместе со щелоком. Это может происходить по причине возникновения турбулентных потоков в щелоке вследствие колебания температуры щелока или его вязкости. На второй стадии съема мыла, в полуупаренном щелоке, плотностью 1161 кг/м^3 частицы на выходе наоборот имеют меньший диаметр, чем на входе в бак щелока, соответственно поток щелока в баке полуупаренного щелока ламинарный и времени отстаивания достаточно, чтобы частицы мыла всплывали и не оседали вновь. Применение ПАВ способствует агрегации частиц мыла, и как следствие увеличивается выход сульфатного мыла.

Для увеличения выхода были испытаны добавки: Nalco 74-418 – неионогенное ПАВ, Gradochem-100 – катионное ПАВ и Gradochem -200 – анионное ПАВ. Испытания проводили на слабом щелоке, как это рекомендовано производителями добавок. Расход варьировался от 30 до 60 г/м^3 . Результаты приведены в табл. 31.

Таблица 31 - 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/м ³								
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. 32.

Таблица 32 - 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.

В лабораторных условиях все добавки положительно влияют на съём мыла. Отстаивание без химиката позволяет снять 24% сульфатного мыла от его исходного содержания. Добавки Nalco и Gradochem-200 позволяют снимать немного больше мыла, чем Gradochem – 100. Добавка Nalco 74-418 хорошо работает при всех дозировках, максимальный выход – 40 % - был получен при расходе химиката – 45 г/м³. Gradochem - 200 при расходе 45 г/м³ так же показал хороший выход – 39%. Gradochem -100 при расходе 45 г/м³ показал выход – 31 %.

Съём мыла со смешанного укреплённого 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 черного щелока в количестве 5 г/л позволяет увеличить выход сульфатного мыла на 28% от исходного содержания.

Полуупаренный черный щелок содержит достаточное количество остаточной эффективной щелочи, после всплытия крупных мицелл в щелоке остается коллоидно- растворенное мыла. Для увеличения съема сульфатного мыла с полуупаренной смеси щелока испытали добавку фирмы «Рэлен», которая представляет собой водный раствор анионных ПАВ. Результаты испытаний представлены в таблице 33.

Таблица 33 - 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

Применение добавки «Рэлен» показало хорошие результаты. Повышение расхода добавки увеличивает выход сульфатного мыла. Максимальный выход мыла (рис.23) наблюдался при расходе добавки 500 г/м³ и составил 26%, что на 15% больше, чем при обычном отстаивании.

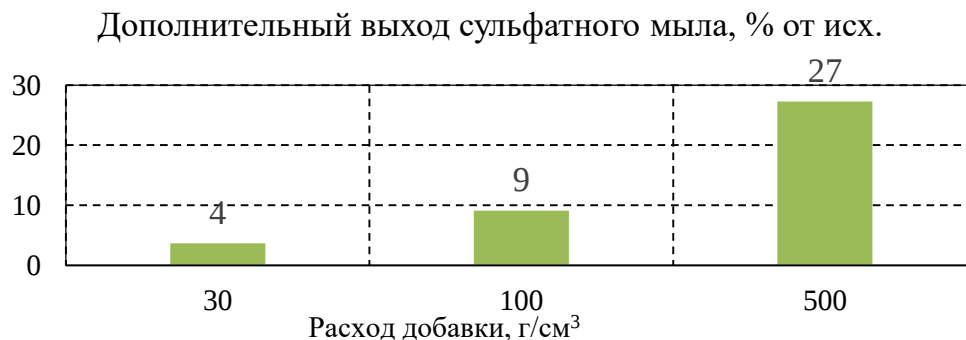


Рисунок 23 - Применение анионного ПАВ «Рэлен»

Положительное воздействие использования анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) может быть обусловлено значительным содержанием нейтральных компонентов, которые способны растворяться в анионных ПАВ.

В качестве альтернативного метода определения эффективности съема мыла использовали метод определения поверхностного натяжения (ПН) щелока (рис.24), важной термодинамической характеристики раствора ПАВ.

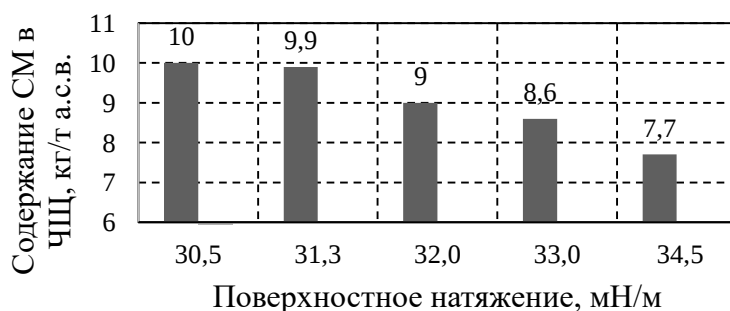


Рисунок 24 - Взаимосвязь содержания СМ и поверхностного натяжения ЧЩ

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.

3.3 Промывка сульфатного мыла

3.3.1 Промывка мыла при пониженном гидромодуле без охлаждения смеси мыла: промывной раствор

Для исследования использованы образцы сульфатного мыла лиственного и хвойного потоков. В качестве промывной жидкости использовали кислую воду от разложения сульфатного мыла на промышленной установке с $\text{pH} = 2$, и нейтрализованную белым щелоком до $\text{pH} = 9$ кислую воду в соотношении 5 и 10 % от массы сырого сульфатного мыла. Смешение мыла проводили с помощью лопастной мешалки с частотой оборотов 200 об/мин, при температуре 80°C . Изменения в составе сульфатного мыла в результате промывки контролировали по влагосодержанию, сумме СЖН и лигнину.

Для сравнения провели отделение щелока на центрифуге. Мыло после центрифугирования анализировали по тем же показателям (табл. 34).

Таблица 34 - Характеристики сульфатного мыла листовного потока до и после промывки

Показатель	Мыло с отстаиванием в производственных условиях	Мыло с отделением черного щелока на центрифуге	Мыло, промытое кислой водой от разложения			
			pH=2		pH=10	
			Соотношение мыло:промывная жидкость			
			0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,1:1
W, %	38,8±0,7	34,6±0,5	28,1±0,5	31,6±0,3	23,2±0,7	34,9±0,5
Лигнин, %	3,1±0,5	1,9±0,3	1,6±0,4	1,8±0,2	2,2±0,2	1,4±0,5
СЖН, %	60,9±0,3	69,4±0,4	66,6±0,5	62,5±0,3	67,8±0,4	77,6±0,3

Приведенные в таблице данные подтверждают мнение, что промывка позволяет удалить лигнин из сульфатного мыла значительно более полно, чем отстаивание. Эффективность промывки сопоставима с эффективностью отделения черного щелока на центрифуге.

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии определен состав остатка от озоления сульфатного мыла (табл. 35).

Таблица 35 - Состав минеральной части сульфатного мыла до и после промывки НКВ

Элемент	Сульфатное мыло из листовенной древесины	
	До промывки кислой водой	После промывки кислой водой
Na	23	30
Ca	1,3	1,2
O	36	43
C	30	15
S	2	4
K	2	1,9
N	2,5	3
Прочие	3,2	1,9

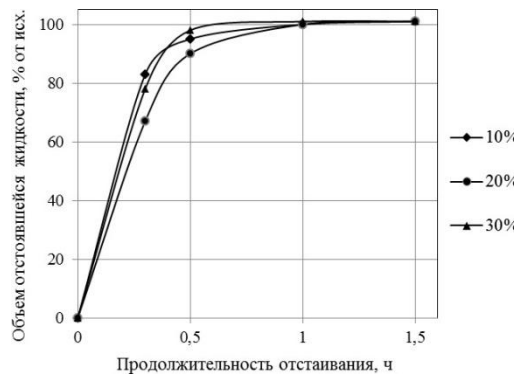
После промывки произошло снижение содержания углерода, но возросло содержание натрия, серы и кислорода. По результатам испытаний можно сделать вывод, что часть органических веществ заместились на неорганические вещества промывного раствора.

3.3.2 Определение рациональных режимных параметров при промывке сульфатного мыла нейтрализованной кислой водой.

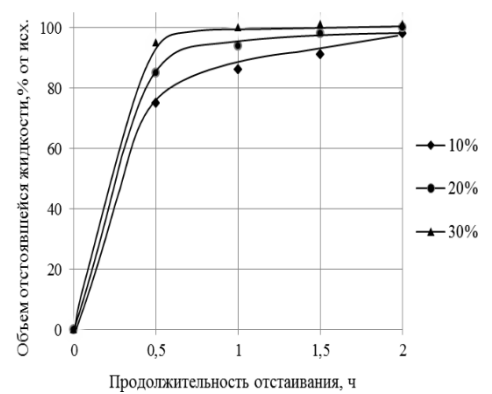
Для испытаний использовали сырое сульфатное мыло от варки полуцеллюлозы с зеленым щелоком. Образец мыла отобрали перед подачей на установку разложения до разбавления водой. В качестве промывного раствора использовали кислую воду, нейтрализованную до $\text{pH} = 9-10$ крепким белым щелоком, в количестве 10%; 20%; 30% от объема сульфатного мыла. Отбор производили из бака хранения НКВ в цехе разложения сульфатного мыла. Образцы мыла и НКВ ставили в термостат при температуре 20°C, 40°C, 60°C, 80°C. После достижения требуемого значения температуры НКВ приливали к сульфатному мылу и интенсивно перемешивали в течение 1 мин, затем перемешивание прекращали и измеряли объем отстоявшейся жидкости (НКВ и щелок) каждые 30 минут до прекращения изменения объема фаз.

Исходное сульфатное мыло анализировали по следующим показателям: содержание массовой доли воды, лигнина, СЖН, общей щелочности. НКВ анализировали на pH, плотность, содержание лигнина и взвешенных частиц. Отстоявшееся сульфатное мыло анализировали по тем же показателям, что и исходное и сравнивали показатели.

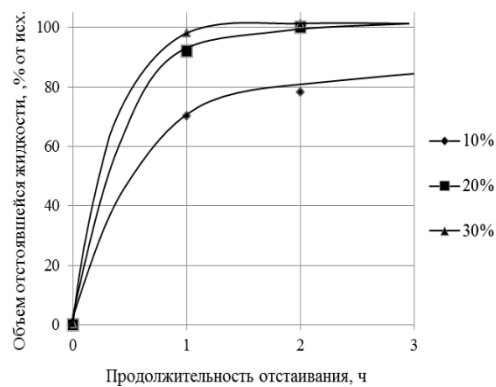
Как видно из рис. 27, а и б, что при низких температурах (20...40 °C) продолжительность отстаивания минимальна: за первые 30 мин отстаивается от 85 до 100 % жидкости. При температуре 60 °C (рис. 27, в) от 90 до 100 % жидкости выделяется уже не менее чем за 1 ч и при большем расходе промывного раствора (1:0,2 и 1:0,3), тогда как при низком расходе (1:0,1) за 1 ч отстаивается только 70 % жидкости. При более высокой (80 °C) температуре (рис. 27, г) за 1 ч отстаивается только 35...80 % жидкости, причем в дальнейшем отстаивание практически прекращается. Во всех случаях жидкость лучше отделяется при расходе промывного раствора 30 % от объема мыла.



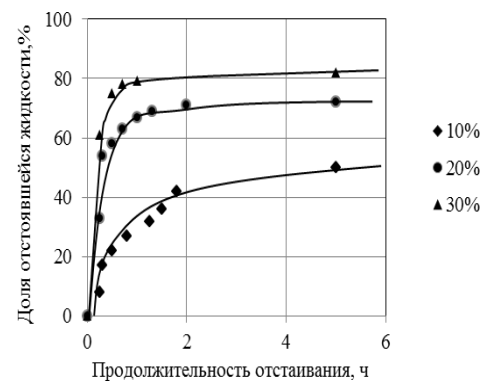
а



б



в



г

Рисунок 25 - Продолжительность отстаивания жидкости из смеси ПР с СМ после промывки при различной температуре и расходе промывного раствора, % от объема мыла, взятого для промывки. Температура промывки: рис. 27, а – 20 °C, рис. 27, б – 40 °C, рис. 27, в – 60 °C, рис. 27, г – 80 °C.

Отмечено при температуре 20 °C изменение расхода ПР не оказывает существенного влияния на скорость отстаивания (см. рис. 25, а). При температуре 40, 60 и 80 °C увеличение расхода ПР повышает выход отстаившейся жидкости в каждой исследованной точке, однако при 80 °C не достигается 100 %-го отбора жидкости (за 100 % принято количество добавленного промывного раствора) даже при максимальном расходе ПР (30 %), т. е. часть НКВ остается в мыле.

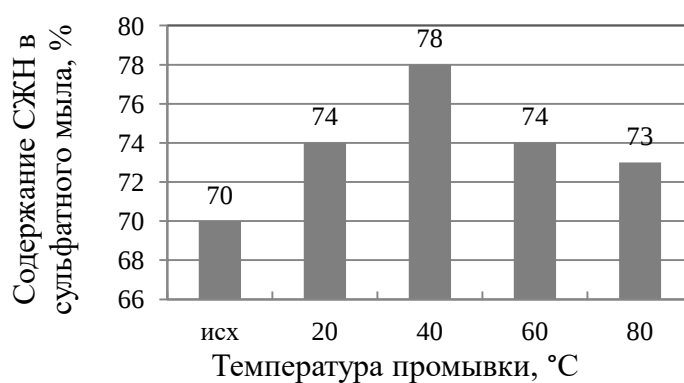
Это объясняется тем, что при высокой температуре вязкость мыла снижается, оно легко смешивается с щелочным ПР, а при понижении температуры и, как следствие, понижении вязкости СМ отстаивание осуществить гораздо легче.

Также при температуре ниже 38 °С соли мыла практически не переходят в ПР, т. е. потери мыла минимальны [2, 7, 9]. В таблице 36 отражены характеристики НКВ и СМ до и после промывки.

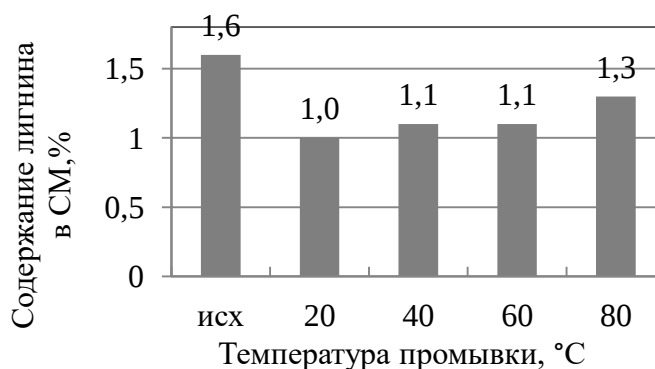
Таблица 36 - Характеристика исходного сульфатного мыла и промывного раствора (НКВ) до и после промывки

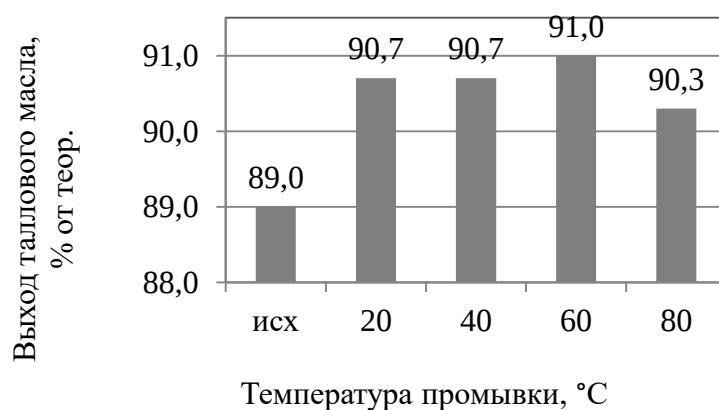
Показатель	Исходное мыло	Промытое мыло	Показатель	НКВ	НКВ после промывки
Общая щелочность, %	9,3	7,5±0,4	рН	9	11
Лигнин, %	1,6	1,1±0,2	Плотность, кг/м ³	1126	1126
СЖН, % от а.с.в.	70	75±2,5	Лигнин, % от а.с.в.	3	18
Влага, %	35	30±3	Взвешенные вещества, г/т	160	210

Следует отметить, что НКВ после промывки по содержанию лигнина и рН приблизилась к черному щелоку, а в СМ содержание общей щелочи и лигнина снизилось. Следовательно, можно констатировать, что компоненты щелока были вытеснены в промывной раствор.



а





в

Рисунок 26 - Влияние температуры промывки на качество сульфатного мыла и выход таллового масла

На рис. 26, а видно, что по сравнению с исходным мылом сумма СЖН увеличилась на 3...8 %. Лучший результат по СЖН дает промывка при температуре 40 °C. Содержание лигнина снижается на 0,3...0,6 % абс. (приблизительно в 1,5 раза) по сравнению с исходным СМ. При температуре 20, 40 и 60 °C происходит примерно одинаковое снижение содержания лигнина (рис.26 б).

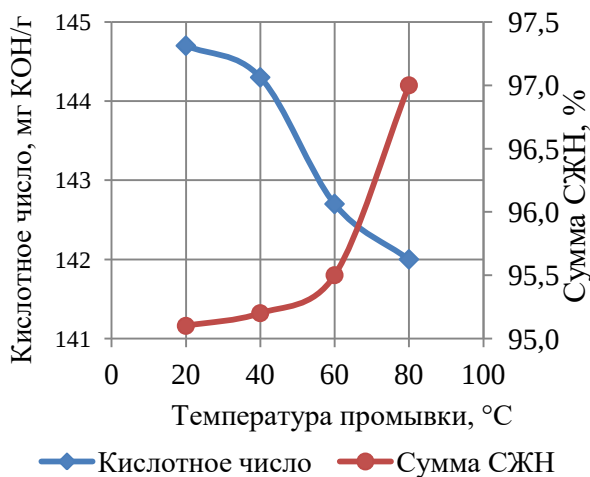
Промывка (независимо от температуры процесса) положительно влияет на выход таллового масла (рис.26, в), который возрастает на 2 % для исходного непромытого мыла. Данные по выходу таллового масла согласуются с данными по содержанию лигнина в СМ: чем меньше лигнина в сульфатном мыле, тем больше выход из него таллового масла. Следует отметить, что в диапазоне температур промывки 20...60 °C выход масла увеличивается в большей степени, чем в диапазоне 60...80 °C.

Далее мыло обрабатывали серной кислотой и получали талловое масло. Отстаивание масла проводили в сушильном шкафу при 95 °C в течение 5 ч и определяли его выход от теоретического (за теоретический выход принимали сумму СЖН сульфатного мыла). Далее сырое талловое масло, полученное из исходного и промытого мыла анализировали на содержание СЖН, смоляных кислот, определяли кислотное число и сравнивали показатели. Талловое масло из исходного СМ имеет следующие показатели: кислотное число – 141 мг КОН/г масла; содержание смоляных кислот – 25 %; сумма смоляных жирных кислот и нейтральных веществ – 93 %.

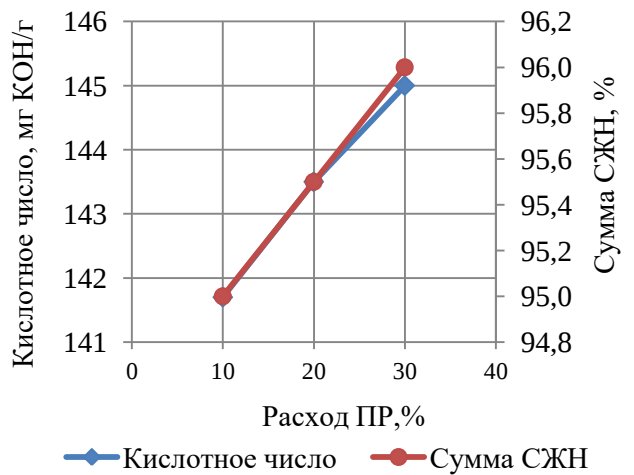
Содержание СЖН в сыром талловом масле (СТМ) в результате промывки увеличивается на 1,5...4,0 % (рис. 27, б). Рост содержания СЖН наблюдается при всех расходах ПР (от 10 до 30 %) и во всем диапазоне температур (от 20 до 80 °С).

На рис. 30, а показано, что повышение температуры от 20 до 60 °С позволяет содержание СЖН увеличить на 1,5...2,0 %, а при увеличении от 60 до 80 °С – на 3,5 % по сравнению с исходным содержанием СЖН.

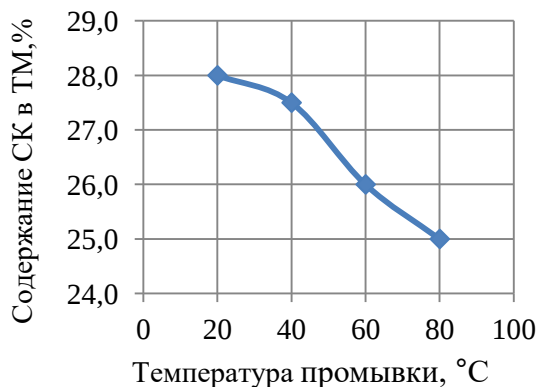
Кислотное число возрастает на 1–4 ед. Зависимость на рис. 27, б демонстрирует, что с увеличением расхода ПР наблюдается рост кислотного числа ТМ. Повышение температуры от 20 до 80 °С наоборот снижает кислотное число (см. рис. 27, а). По нашему мнению, рост КЧ может происходить за счет снижения содержания лигнина. Известно, что лигнин при разделении эмульсии талловое масло-кислая вода сорбирует на своей поверхности жирные и смоляные кислоты, таким образом, при снижении содержания лигнина в сульфатном мыле может возрасти доля кислот в талловом масле [9].



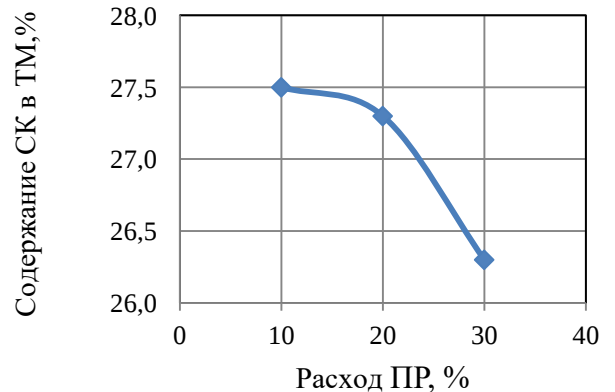
а



б



в



г

Рисунок 27 - Влияние режимных параметров промывки на характеристики таллового масла

Содержание смоляных кислот (рис. 27, в) увеличивается при снижении, как температуры промывки, так и расхода ПР. Рост температуры промывки СМ отрицательно сказывается на содержании смоляных кислот в ТМ. При повышении температуры промывки свыше 60 °С происходит снижение доли ТМ, что можно объяснить увеличением доли лигнина в СМ. Кроме того, при получении ТМ лигнин на своей поверхности сорбирует смоляные кислоты в большей степени, чем жирные. Следовательно, при снижении общего количества кислот, доля смоляных кислот сокращается больше, чем жирных [9].

Увеличение расхода ПР снижает содержание смоляных кислот в талловом масле (рис. 27, г). Это можно объяснить тем, что при высокой температуре и сильном разбавлении мыла соли смоляных кислот, в отличие от жирных, переходят в молекулярно-растворенное состояние; для стимулирования образования мицелл необходимо понижение температуры.

3.3.3 Промывка сульфатного мыла из смеси щелоков отработанными щелочными растворами

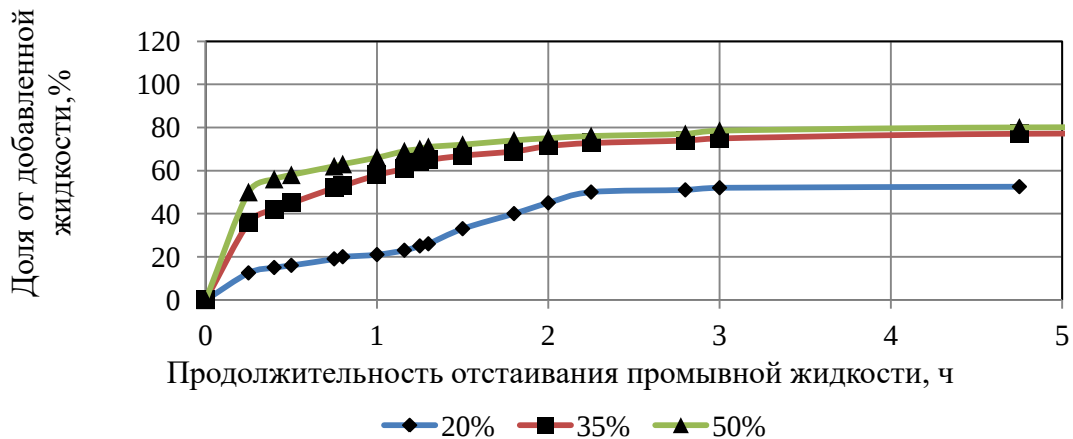
В производственных условиях возникли трудности в применении НКВ, т.к. она содержала много взвешенных веществ, нерастворимого (неомылившегося) лигнина, поэтому решено было испытать щелочные отработанные растворы:

- 1). Отработанный белый щелок с газоочистной установки цеха разложения сульфатного мыла
- 2). Отработанный раствор гидроксида натрия с системы очистки газов

Для испытаний отобрали пробу сульфатного мыла от смеси щелоков от варки хвойной небеленой целлюлозы и лиственной полуцеллюлозы. Растворы для промывки отбирали из производственных линий. Смешение осуществляли с помощью лопастной мешалки с частотой 200 об/мин. Отстаивание производили в термостате при 60°С. Температура была выбрана исходя из результатов предыдущих экспериментов. Было установлено, что чем ниже температура отстаивания, тем более полно отстаивается промывная жидкость. В производственных условиях снизить температуру удастся до 60°С. На рисунке 16 отображена скорость отделения промывных растворов от СМ.

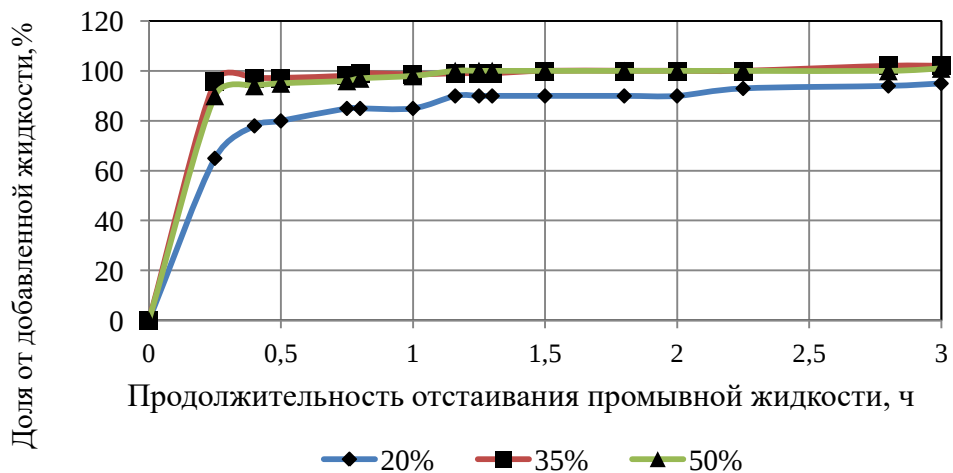
В лабораторном эксперименте скорость отстаивания промывной жидкости была выше при использовании отработанного раствора гидроксида натрия (рис.28, б). Уже в первые 30 минут отделилась большая часть добавленного раствора. За 3 часа отстаивания при расходе раствора 50 % и 35% от объема мыла полностью отделялся раствор. При расходе 20 % от объема сульфатного мыла раствор также отделяется полностью, но уже за большее время. При использовании отработанного белого щелока часть промывного раствора остается в мыле.

Динамика отстаивания при промывке отработанным белым щелоком



а

Динамика отстаивания при промывке отработанным NaOH



б

Рисунок 28 - Динамика промывки сульфатного мыла от варки смешанных пород древесины при различном расходе промывного раствора

Характеристики мыла до и после промывки щелочными растворами при различном расходе приведены в табл. 37.

Таблица 37 – Характеристики СМ из смешанных пород древесины до и после промывки

Характеристики, сульфатного мыла	Исходное мыло	Расход отработанного белого щелока, % об			Расход отработанного NaOH, % об		
		20	35	50	20	35	50
W, %	37	36	36	37	33	35	33
СЖН, % от а.с.в.	85	77	78	77	80	84	82
ОЩ*, % от а.с.в. в ед Na ₂ O	17	19	20	22	22	25	25
Лигнин, % от а.с.в.	1,7	1,6	0,6	0,5	1,5	0,9	0,3

*Общая щелочность

В результате промывки отработанными щелочными растворами снижается влажность мыла, как в случае использования белого щелока, так и гидроксида натрия. Сумма СЖН в случае использования отработанного белого щелока снижается, по-видимому, в мыле остаются минеральные примеси из белого щелока, не титруемые при определении солей натрия.

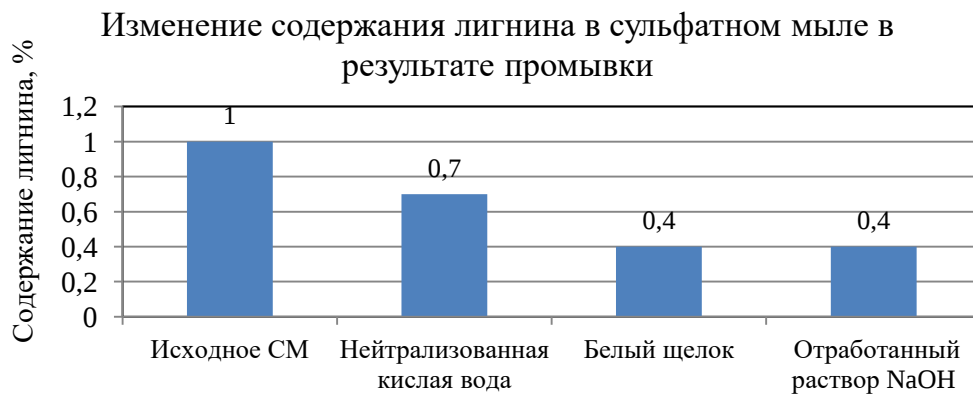
В СМ после промывки отработанным раствором гидроксида натрия увеличивается доля СЖН и общей щелочи, влажность при этом снижается. Максимально удалось снизить лигнин на 70 % от исходного содержания в мыле при использовании белого щелока и на 82 % при использовании отработанного раствора гидроксида натрия. Следует отметить, что содержание щелочи увеличилось в пределах нормы [133], но это отрицательно скажется на расходе серной кислоты на нейтрализацию щелочных компонентов и расходе белого щелока на нейтрализацию сероводорода, поступающего в газоочистную установку. Для оценки увеличения нагрузки на газоочистку был определен состав минеральной части мыла табл. 38.

Таблица 38 – Состав минеральной части сульфатного мыла до и после промывки

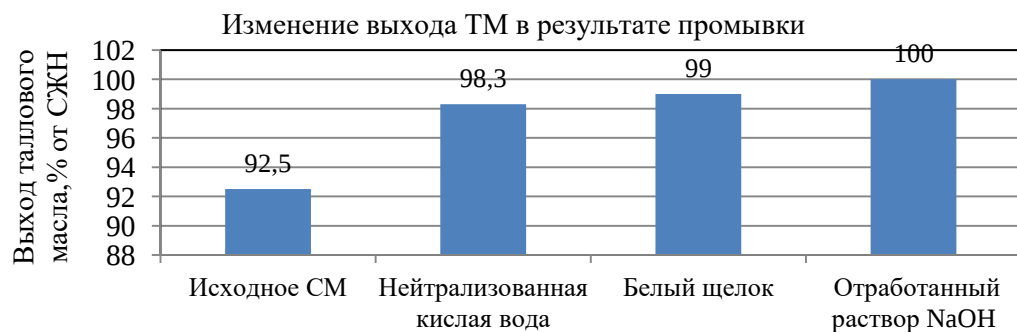
Щелочь, % в ед. Na ₂ O	До промывки	После промывки с НКВ	После промывки с белым щелоком	После промывки с NaOH
Общая NaOH+Na ₂ S+Na ₂ CO ₃ :	7,6	6,5	10,0	10,3
Эффективная NaOH+1/2Na ₂ S	0,2	0,1	1,7	5,9
NaOH	0,1	0,08	1,2	5,5
Серная Na ₂ S	0,3	0,3	1,1	0,7

По результатам табл. 38 можно сделать вывод, что повышение содержания сернистой щелочи при промывке отработанным раствором NaOH повлечет за собой увеличение расхода серной кислоты на нейтрализацию сульфида, а затем повышение расхода белого щелока на нейтрализацию выделившегося сероводорода. При промывке мыла «хвойного» потока расход кислоты на нейтрализацию щелочи увеличится в 1,4. Расход белого щелока на нейтрализацию сероводорода увеличится в 2 раза. Промывка отработанным белым щелоком с газоочистки увеличит расход кислоты на нейтрализацию щелочи в 1,3. Расход белого щелока на нейтрализацию сероводорода увеличится в 5,5 раза.

Образцы исходного и промытого СМ подвергали разложению серной кислотой и определяли выход талового масла (рис.29). В результате промывки в лабораторных условиях выход масла удалось увеличить на 6-12%.



а



б

Рисунок 29 - Изменение содержания лигнина (а) и выхода таллового масла (б) в результате промывки

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.30).

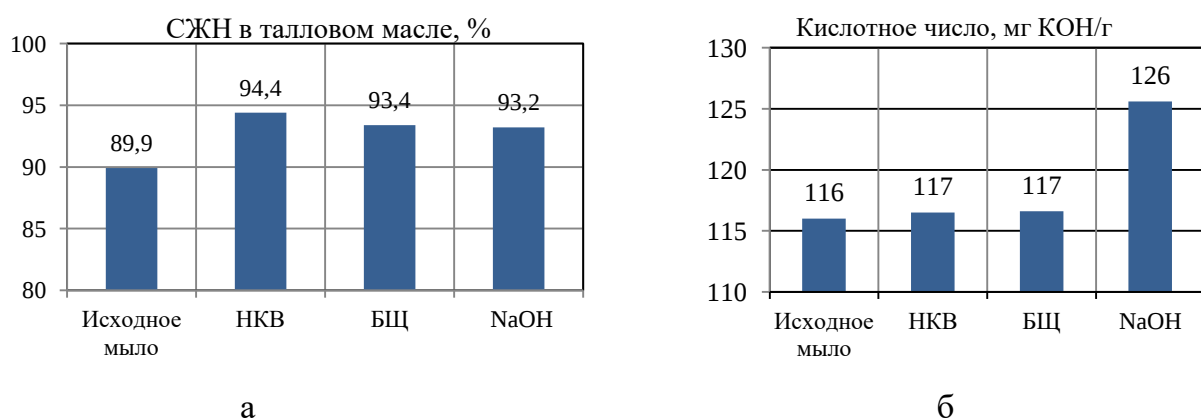


Рисунок 30 - Характеристики таллового масла, полученного из промытого мыла

При проведении промывки отработанным раствором гидроксида натрия в заводских условиях возникла проблема образования неразделимой эмульсии при смешении мыла и промывного раствора, а также сложности при разложении мыла серной кислотой – медленное разделение. Причиной могло послужить большое количество натрия в системе. Для проверки данной гипотезы промывку повторили при тех же условиях. Для промывки испытывали растворы различной концентрации. Разбавление отработанного раствора гидроксида натрия осуществляли в лаборатории. Для сравнения использовали кислую воду от разложения мыла серной кислотой, нейтрализованную белым щелоком. Результаты представлены в таблице 39.

Таблица 39 – Содержание натрия в щелочных растворах

Раствор	Общая щелочь (NaOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ S, Na ₂ R), г Na ₂ O/л	Na ₂ SO ₄ г Na ₂ O/л	Итого: г Na ₂ O/л
NaOH, ρ=1,190 г/см ³	149,6	13,3	162,8
NaOH ρ=1,125 г/см ³	86,2	7,5	93,7
НКВ, ρ=1,131 г/см ³	34,9	16,4	51,3
NaOH ρ=1,031 г/см ³	23,6	2,1	25,6
NaOH ρ=1,020 г/см ³	12,4	1,09	13,5
Белый щелок(кр), ρ=1,155	102,0	5,1	107,1

Данные в таблице 39 показывают, что растворы гидроксида натрия содержат большее количество соединений натрия по сравнению с нейтрализованной кислой водой. В НКВ выше доля сульфата натрия – 30%, а в отработанном гидроксида натрия до-

ля сульфата натрия – 9%. В эксперименте по промывке концентрированным раствором гидроксида натрия наблюдалось образование студня. Причиной этого могло быть сочетание высокой концентрации мыла, щелочи и низкой температуры. При повышении температуры вязкость мыла снижается за счет увеличения поступательного и колебательного движения макромолекул [144].

Сульфатное мыло – это эмульсия, где дисперсной фазой являются нейтральные вещества и соли смоляных кислот, черный щелок – дисперсионная среда, а соли жирных кислот – стабилизаторы. За счет добавления концентрированного раствора гидроксида натрия концентрация дисперсионной среды увеличилась и при снижении температуры эмульсия превратилась в студень. Ионы Na^+ и SO_4^- которые при более низкой концентрации электролитов способствовали бы высаливанию при высокой концентрации и низкой температуре оказывают обратное действие.

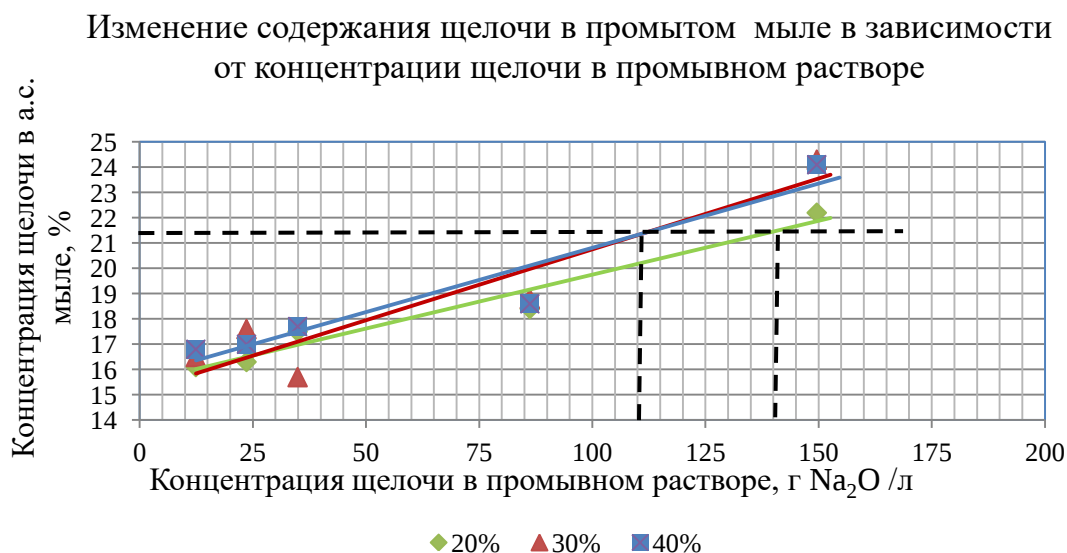


Рисунок 31 - Щелочность промытого мыла

Данные на рисунке 31 свидетельствуют о том, что чем меньше содержание натрия в промывном растворе, тем меньше его будет в промытом мыле. Следовательно, для того, чтобы с мылом на разложение не поступало избыточное количество натрия, промывной раствор должен содержать натрия не больше, чем его содержится в исходном сульфатном мыле, а также необходимо обеспечить наиболее полное удаление отстоявшейся жидкости.

По ТУ 13-0281078-28-118-88 для сырого сульфатного мыла допускается содержание общей щелочи не более 21,5 % от а.с. мыла в ед. Na_2O . Если руководствоваться этим значением, то отработанный раствор гидроксида натрия необходимо разбавить до кон-

центрации 140 г Na_2O /л при расходе промывного раствора 20% и ниже 110 г Na_2O /л при расходе промывного раствора 30-40%.

На рисунке 32 отражены результаты промывки мыла щелочными растворами.

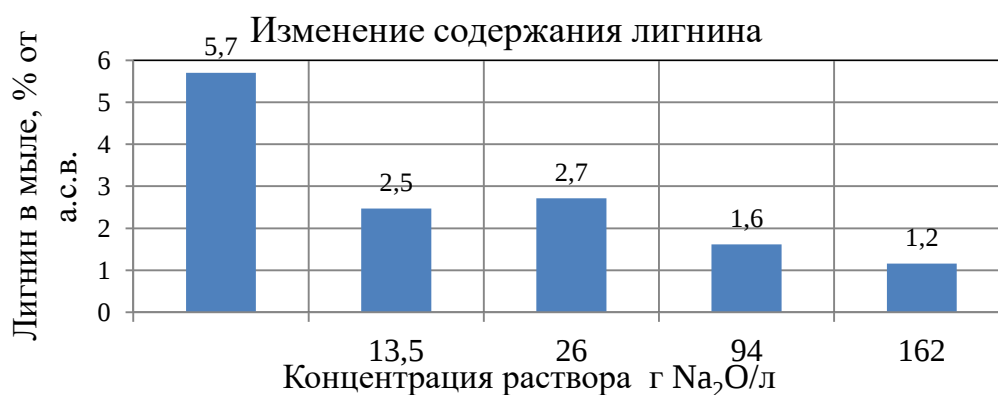


Рисунок 32 - Изменение содержания лигнина в результате промывки

Повышение концентрации щелочи в промывном растворе способствует более полному удалению лигнина. Оптимальная концентрация 94-110 г/л в единицах Na_2O .

Представленные выше результаты позволяют сделать вывод, что промывка сульфатного мыла щелочными растворами целесообразна и позволяет снизить содержание лигнина и увеличить выход талового масла. Вместе с тем необходим контроль содержания щелочи во избежание технологических проблем в процессе получения ТМ и увеличения расхода серной кислоты. При концентрации щелочи 3-7% в промывном растворе щелочность мыла минимальна.

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. 40). 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 40 - 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

В результате эксперимента по промывке мыла щелочными растворами различной концентрации было установлено, что мыло, промытое раствором щелочи в диапазоне концентраций 6– 12 % имеет меньшую тенденцию к расслоению, т.е. щелок отделился вместе с ПР, и система стабильна (рис.33). При других концентрациях ПР на разделение потребуется более 1 часа.

Эти же данные подтверждает график изменения доли отстоявшейся жидкости (рис.33). При низкой концентрации электролитов в ПР разница плотностей между мылом и ПР небольшая, поэтому жидкость не успевает отделиться от мыла.

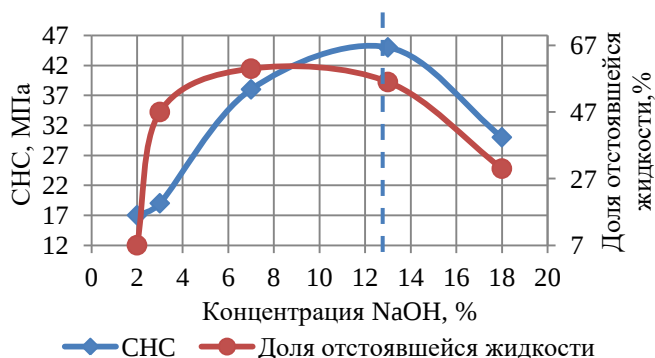


Рисунок 33 - Оптимальная концентрация щелочи в ПР

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.

3.3.4 Уравнение регрессии для промывки мыла из полуупаренного щелока от варки лиственной полуцеллюлозы отработанным раствором гидроксида натрия

В качестве объекта исследования был взят образец сульфатного мыла от варки лиственной полуцеллюлозы. В исходном образце определяли содержание воды, общей щелочи в пересчете на NaOH, сумму смоляных, жирных кислот и нейтральных веществ, лигнин (табл. 41) [133]. Промывку вели отработанным раствором гидроксида натрия, 1164 кг/м³.

Таблица 41 - Характеристика исходного сульфатного мыла

Показатель	Значение
W, %	35
СЖН, %	48
Л, %	3,7
ОЩ, %	6,6
Прочие, %	6,9

В данном исследовании определяли оптимальные режимные параметры для промывки сульфатного мыла из смеси щелоков.

Для получения математической модели процесса промывки мыла в зависимости от выбранных переменных и определения оптимальных значений параметров промывки использовали метод планированного эксперимента в виде ротатбельного композиционного униформ - плана второго порядка [17]. В ходе эксперимента варьировали следующие факторы (табл. 42): высоту слоя, продолжительность отстаивания и частоту вращения мешалки для смешения мыла и промывного раствора.

Таблица 42 - Значение и интервалы факторов эксперимента

Фактор	Значение факторов					Интервал варьирования
	-1,682	-1	0	1	1,682	
x_1 – продолжительность отстаивания, ч	1	2	4	6	7	$\Delta\tau=2$
x_2 – высота слоя, мм	38	49	64	79	89	$\Delta h=15$
x_3 – частота перемешивания, об/мин	80	250	500	750	920	$\Delta\eta=250$

В качестве выходного параметра Y было выбрано содержание лигнина, % от а.с.в. Промывку сульфатного мыла проводили в термостате в цилиндрической емкости с нижним сливом. К образцу щелока приливали отработанный раствор гидроксида натрия в количестве 30% от объема мыла. Далее образец нагревали до температуры 60°C , тщательно перемешивали с помощью лопастной мешалки, с частотой, соответствующей эксперименту, и выдерживали определенное время в термостате при температуре, соответствующей условиям опытов. По истечении заданного времени отстоявшийся щелок с промывным раствором сливали из нижней части емкости и измеряли содержание лигнина в промытом мыле в пересчете на абсолютно сухие вещества СМ.

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 промывки сульфатного мыла от варки полуцеллюлозы из лиственных пород:

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

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 из щелока от варки полуцеллюлозы из лиственных пород древесины [17].

По полученной модели были построены поверхности отклика (рис.34) для эффективности промывки мыла, при этом продолжительность и частота вращения мешалки были зафиксированы на значениях, соответствующем центру плана, высота слоя на значении 1.

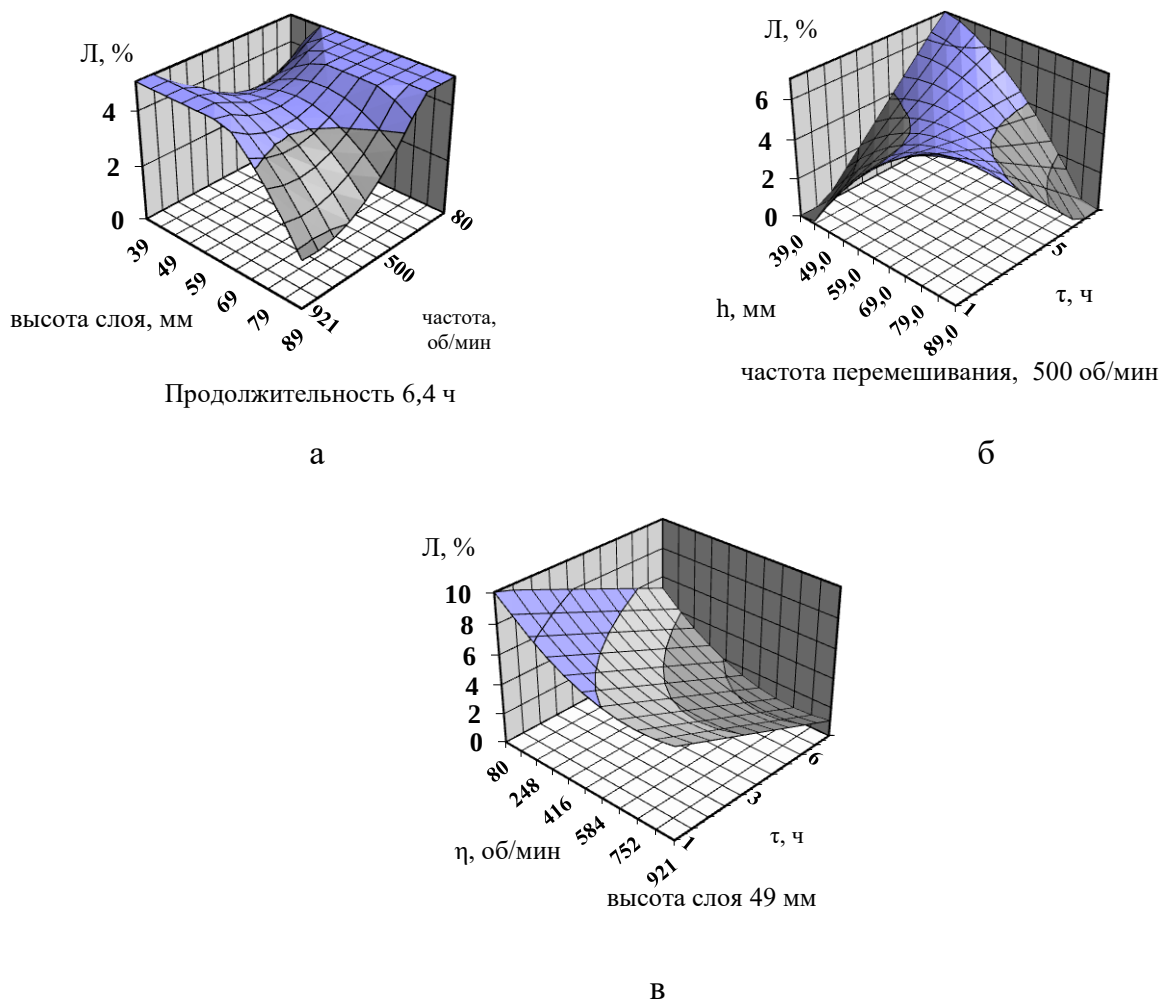


Рисунок 34 - Поверхности отклика для снижения содержания лигнина в зависимости от высоты слоя и интенсивности перемешивания (а), высоты слоя отстаивания и продолжительности отстаивания (б), интенсивности перемешивания и продолжительности отстаивания щелока (в).

В соответствии с уравнением было установлено что, в исследуемом интервале варьирования большее влияние на промывку мыла оказывает высота слоя, причем, отрицательное влияние, продолжительность отстаивания и интенсивность перемешивания меньшее влияние. Были выявлены следующие закономерности:

При продолжительности отстаивания 6,4 часа содержание лигнина снижалось при высоте слоя 80-90 мм и частоте вращения мешалки 400-900 об/мин (рис. 34, а).

При частоте вращения мешалки 500 об/мин (рис. 34, б) снижение лигнина наблюдается при продолжительности 1-2 ч и высоте слоя 45 мм, а также при продолжительности 6-7 ч и высоте слоя 80-90 мм.

При высоте слоя 49 мм (рис. 34, в) положительно на снижении лигнина в мыле сказывается увеличение продолжительности отстаивания до 6-7 ч, частота вращения при этом составит 400-900 об/мин.

Оптимальными условиями для промывки мыла из щелока от варки полуцеллюлозы лиственных пород: частота вращения мешалки – 400-700 об/мин, продолжительность – 1-2 ч при высоте слоя 40-55 мм, 6-7 ч при высоте слоя 80-90 мм.

3.4 Оценка экологического эффекта

Выполнена оценка экологического эффекта от промывки СМ. В результате промывки снизился расход метилмеркаптана в парогасах, поступающих на очистку из сепаратора таллового масла, в 3 раза уменьшился расход диметилсульфида, в 1,7 раза – расход сероводорода (рис.35).

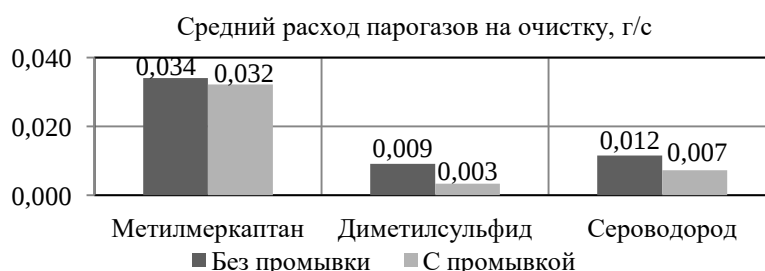


Рисунок 35 - Снижение расхода парогазов, поступающих на очистку из цеха разложения сульфатного мыла в результате промывки

На основании полученных данных было установлено, что промывка щелочным раствором позволяет снизить поступление дурнопахнущих газов на очистную установку

от 6 до 60%. Промывной раствор в зависимости от расхода должен иметь концентрацию щелочи 12-140 г/л в ед. Na_2O для предотвращения растворимости мыла в промывном растворе при промывке и перерасхода серной кислоты при разложении.

4 Производственные испытания и совершенствование схемы промывки сульфатного мыла из щелока от варки древесины хвойных и лиственных пород

По результатам экспериментальной части проведены производственные испытания процесса промывки сульфатного мыла щелочными растворами в цехе разложения сульфатного мыла ООО «Техсервис». Для реализации проекта в цехе было установлено дополнительное оборудование: емкость для подготовки промывного раствора, уровнемер промывного раствора, расходомеры, статический смеситель для смешения мыла и промывного раствора, насос для подачи промывного раствора.

Технологические условия были выбраны исходя из результатов эксперимента.

Технологический процесс состоит из следующих основных стадий:

- 1) Подготовка промывного раствора
- 2) Смешение сульфатного мыла и промывного раствора и подача смеси в бак мыла
- 3) Отстаивание смеси
- 4) Откачка отстоявшейся жидкости

Промывной раствор доводят до необходимой концентрации в специальной емкости разбавлением холодной водой, затем промывной раствор и сульфатное мыло подают в статический смеситель, где происходит смешение, и смесь далее подают насосом в нижнюю часть бака-мылоприемника.

Отстоявшаяся жидкость, которая представляет собой смесь черного щелока и промывного раствора откачивается из нижней части бака в систему упаренных щелоков. После этого в бак-приемник мыла подается новая порция смеси сульфатное мыло: промывной раствор.

Отстоявшуюся жидкость сливают, операцию повторяют. После заполнения мыльного бака мыло из верхней части самотеком перетекает в бак-приемник, из нижней части которого насосом перекачивают промытое мыло в гомогенизаторы и далее на разложение серной кислотой. На рисунке 37 приведена исходная блок-схема, на рисунке 38 – усовершенствованная. Изменения внесены в место подачи смеси мыла и промывного раствора, а также в схему добавлен бак для накопления промытого мыла и дополнительного отстаивания. Акт внедрения результатов испытаний приведен в приложении 4.

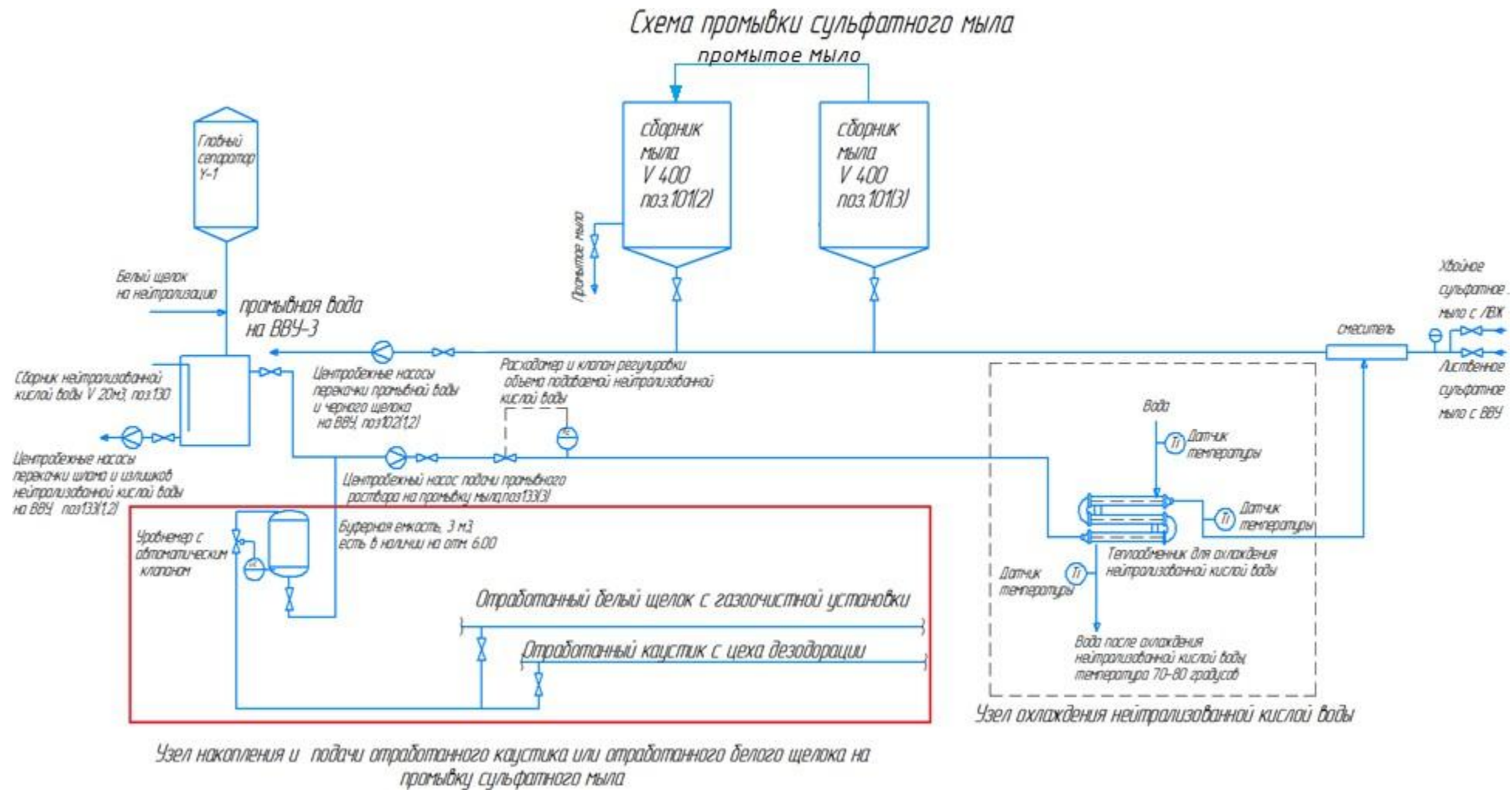


Рисунок 36 - Технологическая схема промывки сульфатного мыла щелочными растворами

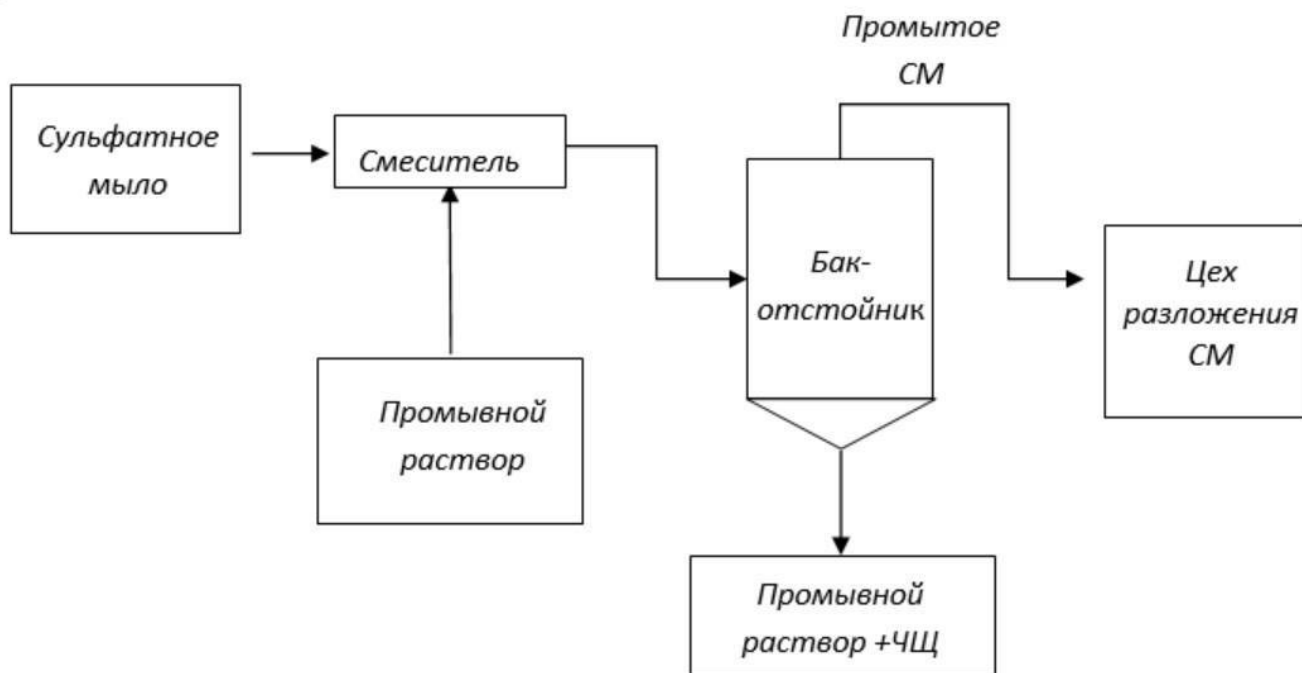


Рисунок 37 - Блок-схема до совершенствования

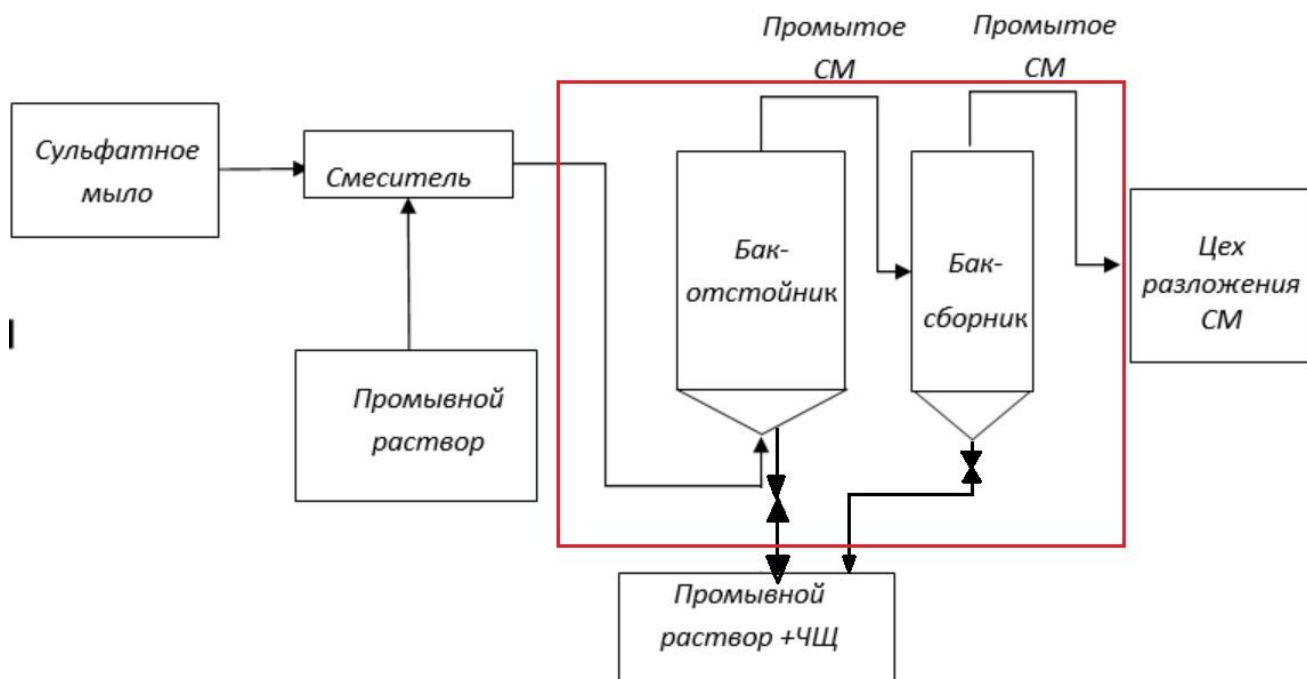


Рисунок 38 - Блок-схема после совершенствования

5 Технико-экономическое обоснование

Цель проекта – снижение потерь талового масла с лигнином при разложении сульфатного мыла серной кислотой. Для реализации данного проекта потребуется установить узел промывки сульфатного мыла от лигнина и механических примесей, который состоит из:

- емкости для подготовки промывной жидкости
- трубопровода для подачи воды для разбавления промывного раствора
- регулирующей арматуры
- уровнемера
- расходомеров
- статического смесителя
- насоса для подачи промывного раствора.

Доход от реализации данного проекта будет получен путем реализации дополнительной продукции, которая будет получена за счет снижения потерь талового масла с лигнином. Расчеты показали, что потери талового масла можно снизить на 3 %.

Таблица 43 - Расчет дохода от реализации проекта

Показатель	ЛТМ	СТМ
Объем производства и реализации, т	30	18
Цена единицы продукции, тыс. руб.	20	24
Выручка от продаж, руб.	600	432
Чистая выручка от продаж без НДС, тыс. руб.	480	345,6
Итого:	825,6	

Чистая выручка от реализации проекта составит 825,6 тыс. руб./год или 9,907 млн. руб.

Расчет вложений для реализации проекта

1. Капитальные затраты:

$$З_{об} = Ц + З_{доп}, \quad (26)$$

где Ц – цена приобретения в руб, (апрель 2021 г);

$З_{доп}$ – дополнительные затраты, принимаем 10% - неучтенное оборудование, 13 % - транспортировка и монтаж.

Таблица 44 - Стоимость основного оборудования и материалов

Наименование	Ед изм.	К -во	Цена за ед., тыс. руб	Стоимость, тыс. руб
Труба D 57x3,5	М.п.	100	0,5	50
Регулирующая арматура	шт	2	10	20
Уровнемер	шт	1	20	20
Расходомер	шт	2	200	400
Статический смеситель	шт	1	50	50
Насос центробежный	шт	1	50	50
			Итого:	590

Общая стоимость оборудования составит:

$$590 \cdot 1,1 = 649 \text{ тыс. руб.}$$

Стоимость монтажных и пусконаладочных работ составит:

$$649 \cdot 0,13 = 84,37 \text{ тыс.руб.}$$

Таблица 45 - Расчет капитальных вложений

Показатель	Сумма, тыс. руб.
Стоимость оборудования	649
Монтажные и пусконаладочные работы	84,37
Всего:	733,37

Текущие затраты – это расходы по обеспечению текущей производственной деятельности проектируемого объекта. Они включают: материальные расходы; расходы на оплату труда и отчисления в фонд оплаты труда; амортизационные отчисления; прочие расходы, не вошедшие в вышеперечисленные группы.

Материальные расходы по проекту включают оплату сырья, материалов и т.п. Расходы на сырье составляет плата за воду на разбавление отработанного раствора гидроксида натрия.

$$180 \times 3,3 = 653,4 \text{ руб./мес.}$$

Расход энергии рассчитывается исходя из мощности электрооборудования (насос – 1 шт), времени работы оборудования и составляет – 7 часов, мощность насоса – 7,2 кВт. Исходя из этого затраты на электроэнергию составят:

$$7 \times 7,2 \times 5 = 252 \text{ руб/мес}$$

Амортизационные отчисления рассчитываются исходя из полной стоимости основных фондов и нормы амортизации в соответствии с «Классификацией основных средств, включаемых в амортизационные группы»

Таблица 46 - Расчет амортизационных отчислений

Вид основных фондов	Стоимость основных фондов, тыс.руб.	Норма амортизации, %	Амортизационные отчисления, тыс. руб.
Рабочие машины и оборудование	725,7	5	36,285
Здание	-	-	-
Итого:			36,285

В полную стоимость включена стоимость монтажных и пусконаладочных работ. Здание не включаем в расчет, т.к. оборудование размещено в уже имеющемся здании цеха разложения сульфатного мыла.

Прочие расходы рассчитываются на основе данных предприятия о доле этих расходов от общих (табл 47). Для расчета принята средняя величина 35%.

Таблица 47 - Текущие затраты

Показатель	Сумма, тыс. руб.
Материальные затраты:	
Вода на разбавление	0,65
Электроэнергия на насосы	0,25
Амортизация	36,29
Прочие расходы (35% от общих)	13,01
Всего:	50,2

Расходы на оплату труда и социальные нужды в расчет не включаем, т.к. процесс не является трудозатратным и не требует дополнительного персонала.

Расчет рыночных показателей экономической эффективности проводится на основе данных, приведенных в таблицах 37-41. Норма дисконта принята на уровне 7 %, на уровне ставки ЦБ с увеличением на несколько пунктов. За момент приведения принят момент окончания работ и капитальных вложений. Результаты расчета приведены в таблице 42.

Расход энергии рассчитывается исходя из мощности электрооборудования (насос – 1 шт), времени работы оборудования и составляет – 7 часов, мощность насоса – 7,2 кВт. Исходя из этого затраты на электроэнергию составят:

$$7 \times 7,2 \times 5 = 252 \text{ руб/мес}$$

Амортизационные отчисления рассчитываются исходя из полной стоимости основных фондов и нормы амортизации в соответствии с «Классификацией основных средств, включаемых в амортизационные группы» табл. 48.

Таблица 48 - Расчет амортизационных отчислений

Вид основных фондов	Стоимость основных фондов, тыс.руб.	Норма амортизации, %	Амортизационные отчисления, тыс. руб.
Рабочие машины и оборудование	725,7	5	36,285
Здание	-	-	-
Итого:			36,285

В полную стоимость включена стоимость монтажных и пусконаладочных работ. Здание не включаем в расчет, т.к. оборудование размещено в уже имеющемся здании цеха разложения сульфатного мыла.

Прочие расходы рассчитываются на основе данных предприятия о доле этих расходов от общих, для расчета принята средняя величина 35% (таб.49).

Таблица 49 - Текущие затраты

Показатель	Сумма, тыс. руб.
Материальные затраты:	
Вода на разбавление	0,65
Электроэнергия на насосы	0,25
Амортизация	36,29
Прочие расходы (35% от общих)	13,01
Всего:	50,2

Расходы на оплату труда и социальные нужды в расчет не включаем, т.к. процесс не является трудозатратным и не требует дополнительного персонала.

Расчет рыночных показателей экономической эффективности проводится на основе данных, приведенных в таблицах 43-49. Норма дисконта принята на уровне 7 %, на уровне ставки ЦБ с увеличением на несколько пунктов. За момент приведения принят момент окончания работ и капитальных вложений. Результаты расчета приведены в таблице 50.

Таблица 50 – Выходные показатели проекта

Показатель	1	2	3	4	5	6	7	8
1 Выручка от продаж, тыс. руб. (в том числе НДС)	-	1032,0	1032,0	1032,0	1032,0	1032,0	1032,0	1032,0
2 НДС в выручке, тыс.руб.		206,4	206,4	206,4	206,4	206,4	206,4	206,4
3 Выручка от без НДС, тыс. руб.	-	860	860	860	860	860	860	860
4 Текущие расходы без амортизации, тыс. руб.	-	34,4	34,4	34,4	34,4	34,4	34,4	34,4
5 Амортизационные отчисления, тыс. руб.	-	33,6	33,6	33,6	33,6	33,6	33,6	33,6
6 Налог на прибыль, тыс.руб.	-	158,4	158,4	158,4	158,4	158,4	158,4	158,4
7 Чистая прибыль, тыс.руб.	-	633,6	633,6	633,6	633,6	633,6	633,6	633,6
8 Капитальные вложения, тыс. руб.	725,7							
9 Сальдо денежного потока, тыс.руб., при E (норма дисконта), равном, %:								
0	-725,7	633,6	633,6	633,6	633,6	633,6	633,6	633,6
10	-659,7	523,7	476,0	432,8	393,4	357,7	325,1	295,6
15	479,1	416,6	362,3	315,0	273,9	238,2	207,1	479,1
10 Коэффициенты дисконтирования	$\frac{1}{(1+E)^1}$	$\frac{1}{(1+E)^2}$	$\frac{1}{(1+E)^3}$	$\frac{1}{(1+E)^4}$	$\frac{1}{(1+E)^5}$	$\frac{1}{(1+E)^6}$	$\frac{1}{(1+E)^7}$	$\frac{1}{(1+E)^8}$
при E, равном, %:								
0	1	1	1	1	1	1	1	1
10	0,91	0,83	0,75	0,68	0,62	0,56	0,51	0,47
15	0,87	0,76	0,66	0,57	0,50	0,43	0,38	0,33
11 Кумулятивный денежный поток, тыс. руб., при E равном, %:								
0	-725,7	-92,1	541,5	1175,2	1808,8	2442,4	3076,0	3709,6
10	-659,7	-136,1	340,0	772,7	1166,2	1523,8	1849,0	2144,6
15	-631,0	-151,9	264,7	627,0	942,0	1215,9	1454,1	1661,2

На основании показателей экономической эффективности можно сделать вывод о том, что данное предприятие выгодно, так как за 8 месяцев срока реализации чистый доход при $E = 0\%$ составляет 4,844 млн. руб. Чистый дисконтированный доход при $E = 7\%$ равен 3,09 млн. руб; при $E = 15\%$ – 1,937 млн. руб. Срок окупаемости данного предприятия составляет 2 месяца.

Срок окупаемости наглядно отображается и более точно рассчитывается при построении графика финансового профиля проекта (рис. 39), представляющий собой график зависимости $\text{ЧДД} = f(T)$.

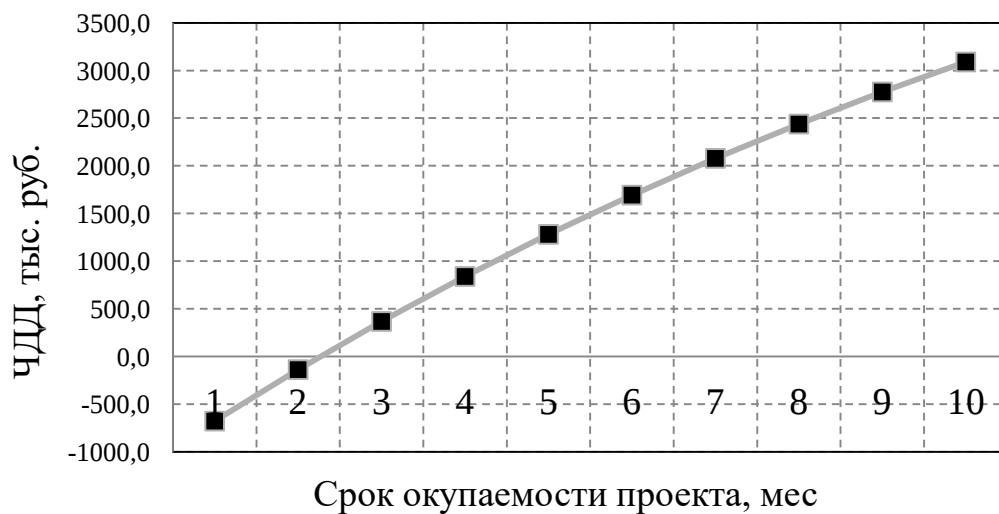


Рисунок 39 - Финансовый профиль проекта при норме дисконта $E=7\%$.

На основе рассчитанных показателей экономической эффективности можно сделать вывод, что проект является высокорентабельным и способствует улучшению экологической обстановки. Данный проект заслуживает внимания к внедрению на предприятии.

6 Общие 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 полуцеллюлозы с зеленым щелоком и хвойной целлюлозы высокого выхода с белым щелоком. В результате проведенного исследования было установлено, что в щелок от варки полуцеллюлозы переходит значительное количество нейтральных компонентов, включая неомыленные жирные кислоты в форме эфиров и сквален, лимонен и геранилгераниол.

3. Экспериментально установлено положительное влияние добавок на выделение сульфатного мыла из 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. 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 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 4-5 м и 6-7 ч при высоте слоя 8-9 м.

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.

Список сокращений

ВПЦ – варочно-промывной цех

ДПЦ – древесно-подготовительный цех

ЖК – жирные кислоты

КВ – кислая вода

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

ЛТА – лесотехническая академия

ЛТМ – листовое таловое масло

ЛПК – лесоперерабатывающий комплекс НДТ – наилучшие доступные технологии

НКВ – нейтрализованная кислая вода ПАВ – поверхностно-активные вещества

СВ – сухие вещества

СК – смоляные кислоты

СМ – сульфатное мыло

СНС – статическое напряжение сдвига

СРК – содорегенерационный котел

СТМ – сырое талловое масло

СЭВ – смолистые экстрактивные вещества

ЦНИЛХИ – центральный научно-исследовательский лесохимический институт

ЦРСМ – цех разложения сульфатного мыла

ЧЩ – черный щелок

Список терминов

белый щелок, варочный щелок: Раствор гидроксида натрия и сульфида натрия, используемый для делигнификации древесной щепы;

коагуляция: Слипание мелких частиц в более крупные;

коллоидные частицы: Частицы, имеющие размер от 0,001 до 0,1 мкм; лигнин: Ароматический полимер, компонент древесины;

лигно-талловая эмульсия: Эмульсия масла и воды, стабилизированная лигнином, образующаяся при получении таллового масла;

мицелла мыла: Агрегат из частиц сульфатного мыла;

мицеллообразование: Процесс ассоциации молекул ПАВ (сульфатного мыла);

нейтральные вещества: Компоненты экстрактивных смолистых веществ древесины, не относящиеся к кислотам;

облагораживание сульфатного мыла: Удаление нежелательных компонентов сульфатного мыла для его последующей переработки;

отработанный щелок, черный щелок: Варочный щелок с растворенными в нем компонентами древесины в результате делигнификации;

полуупаренный щелок: Черный щелок, прошедший стадию упаривания с содержанием сухих веществ около 32%;

полуцеллюлоза: Волокнистый полуфабрикат, получаемый химической обработкой древесины в мягких условиях с последующим механическим размолом;

регенерация щелоков: Восстановление химикатов, используемых при сульфатном способе производства целлюлозы;

ректификация таллового масла: Процесс разделения таллового масла на отдельные компоненты;

сверхкритическая экстракция: Процесс экстракции с использованием растворителя в газообразной форме при температуре и давлении выше критической точки;

смесь щелоков: Смесь отработанных щелоков от различных видов варок целлюлозы (щелочная и нейтральная, щелочная с белым щелоком и щелочная с зеленым щелоком);

смолистые экстрактивные вещества: Экстрактивные вещества древесины, извлекаемые диэтиловым эфиром;

смоляные и жирные кислоты: Компоненты смолистых экстрактивных веществ;

содорегенерационный котел: Котел для сжигания черного щелока с целью регенерации варочных химикатов;

солюбилизация: Процесс растворения нейтральных веществ внутри мицелл мыла;

сульфатное мыло: Соли смоляных и жирных кислот и растворенные в них нейтральные вещества, получаемы в результате омыления экстрактивных веществ древесины при ее делигнификации щелочным раствором;

талловое масло: Продукт переработки сульфатного мыла, образуется при обработке сульфатного мыла серной кислотой;

укреплённый щелок, питательный щелок: Черный щелок, поступающий на выпарную станцию, содержание сухих веществ около 20%.

Список литературы

1. А.с. 1051115 СССР, МКИ³С11 D15/00. Способ получения сульфатного мыла из черных щелоков: № 3400903/28-13: заявл:19,02,82: опубл. 30,10,83/ Г.Ф. Личутина, А.И. Гомзилов, В.В. Свиридов.
2. А.с. 1451158 СССР, МКИ⁴ С 11 D 13/02. Способ очистки сырого сульфатного мыла от лигнина. / Кузнецов С.Н., Киприанов А.И., Лебедев Б.Н. (ЛТА, Ленинград) - №4185945/30-13. Заявл.23.01.87, опубл. 15.01.89, Бюл. №2.
3. А.с. 502992 СССР М. Кл. D 21C 11/00. Способ очистки сырого сульфатного мыла/ Н. Ф. Комшилов, Н. С. Полежаева (СССР) - № 502992, Опубликовано 15.02.76. Бюллетень № 6.
4. Авторское свидетельство № 1490165 А1 СССР, МПК С14С 9/02. Способ жирования кож: № 4327698: заявл. 12.10.1987: опубл. 30.06.1989 / А. А. Берлин, Э. И. Курятников, В. Н. Кисленко [и др.]; заявитель ЛЬВОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА, ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ КОЖЕВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "РАССВЕТ".
5. Агрегативная устойчивость сульфатного мыла в смешанных растворах ПАВ / О. С. Андранович, Р. А. Смит, Л. Р. Трегелева, Е. Ю. Демьянцева // Open innovation : Сборник статей Международной научно-практической конференции. В 2-х частях, Пенза, 23 октября 2017 года. Том Часть 1. – Пенза: "Наука и Просвещение" (ИП Гуляев Г.Ю.), 2017. – С. 22-25.
6. Алферова Л.А. Выделение сульфатного мыла из черных щелоков//Лесохимия и подсочка, 1972, №2, с. 16-17. [Alferova L.A. Isolation of sulfate soap from black liquors // Pine chemistry and tapping, 1972, №2, p. 16-17.]
7. Анализ мицеллообразования и адсорбционных слоев бинарных смесей компонентов сульфатного мыла/ О.С. Якубова, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит, В.К. Дубовый //ИВУЗ Лесной журнал. – 2021. – № 6. – С. 196 –205.
8. Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю., Филиппов А.П., Смит Р.А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неионогенного поверхностно- активного вещества // Лесн. журн.2019. №6. С. 224-232. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.6.224.

9. Андранович О.С., Е.Ю. Демьянцева, Трегелева Л.Р., Смит Р.А. Влияние бинарной смеси отечественных ПАВ на коллоидно-химические характеристики облагороженного сульфатного мыла // Вестник молодых ученых СПГУТД. 2018. №1. С 41-45.
10. Андранович, О. С. Влияние неионогенного ПАВ на мицеллообразование сульфатного мыла / О. С. Андранович, Р. А. Копнина, Е. Ю. Демьянцева // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в пяти томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года / Уральское отделение Российской академии наук. Том 2b. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 227.
11. Андранович, О. С. Выделение сульфатного мыла деэмульгированием / О. С. Андранович, Е. Ю. Демьянцева, В. С. Пугаев // Дни науки - 2019: Сборник материалов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и преподавателей с международным участием, Санкт-Петербург, 18 апреля 2019 года. – Санкт-Петербург: Высшая школа технологии и энергетики ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна", 2019. – С. 12-13.
12. Аширова, М. С. Влияние ПАВ на вязкость растворов смешанных систем на основе компонентов сульфатного мыла / М. С. Аширова, Е. Ю. Демьянцева, О. С. Якубова // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности: Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 22–23 апреля 2021 года. – Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2021. – С. 15-17. – EDN STRGSN.
13. Бардышев, И.И. Влияние нейтральных веществ на свойства канифоли [Текст] / И.И. Бардышев, Р.Г. Шляшинский, В.Г. Казушик // Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1974. – № 5. – С. 14-15.
14. Белых, С. А. Об эффективности в цементных материалах добавок из продуктов сульфатно-целлюлозного производства / С. А. Белых, А. М. Даминова // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. – 2020. – Т. 1. – С. 107-114.

15. Богданова Е.В. Выделение и сбор сульфатного мыла // Обзорн. инфор. - Лесохимия и подсочка.-М.: ВНИПИЭИлеспром, 1974.- вып.9. С 35.
16. Богданова Е.В., Билюба Т.С., Емелина Л.А. Изменение экстрактивных смолистых веществ при хранении древесины некоторых пород// Сб.тр. ЦНИЛХИ. - М.: Лесная промышленность.-1975, вып.24, с.60-67.
17. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И..Расчеты в планировании эксперимента: учеб. Пособие / - Архангельск: Арханг. гос. тех. ун-т, 2008- 124.
18. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков [Текст]: Учебник для вузов/ Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесная промышленность, 1989, -360 с.
19. Богомолов Б.Д., Соколова А.А. Побочные продукты сульфатно- целлюлозного производства (химия и технология). - М.: Гослесбумиздат. - 1962. - 280 с.
20. Богомолов, Б.Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков [Текст]: Учебник для вузов/ Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесная промышленность, 1989, - 360 с.
21. Ведерников Д.Н., Смирнова Е. Е., Смирнова Е. Ю., Рощин В. И. Экстрактивные вещества веток березы повислой *Betula pendula roth.* 1. Групповой химический состав. Нейтральные экстрактивные вещества корки / Д. Н. Ведерников и др., // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 121-129. – EDN OOIZNP.
22. Ведерников, Д. Н. Выделение нейтральных веществ лиственного сульфатного мыла / Д. Н. Ведерников, В. В. Шеломенцев // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности: Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 09–10 апреля 2020 года / Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. Том Часть 1. – С.-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, 2020. – С. 25-27.
23. Вершук, В.И., Гурич, Н.А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно- скипидарного производства. [Текст] – М.-Л.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.
24. Влияние бинарной смеси отечественных ПАВ на коллоидно- химические характеристики облагороженного сульфатного мыла / О. С. Андранович, Е. Ю. Демь-

янцева, Л. Р. Трегелева, Р. А. Смит // Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 2018. – № 1. – С. 41-46.

25. Влияние добавок ПАВ на процессы агрегирования сульфатного мыла в Черном щелоке / О. С. Якубова, М. С. Аширова, Е. Ю. Демьянцева, Р. А. Смит // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 26–28 мая 2021 года. Том 2. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, 2021. – С. 253-255. – EDN DVZVSD.

26. Гаврилова, Е. А. Сравнение методов определения смолистых соединений в Черном щелоке / Е. А. Гаврилова, Д. Н. Ведерников, М. А. Кряжев // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: Материалы Второй международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 24–26 мая 2017 года. Том 3. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, 2017. – С. 147-148.

27. Гинтер О.В. Использование сульфатного мыла для направленного регулирования свойств бетонных смесей [Текст] / О.В. Гинтер, С.Б. Селянина, Н.Д. Бабилова, А.Е. Коптелов, П.О. Шварев // Лесной журнал, 1996. №1-2. С. 165-170.

28. Глуханов А.А. Технология получения таллового масла с использованием ультразвукового поля // Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. - Архангельск. - 1999. - 20 с.

29. Головин А.И. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства / А.И. Головин, А.Н. Трофимов, Г.А. Узлов и др. - М.: Лесная промышленность. - 1988. 288 с.

30. Голод, А. В. Получение композитов анионных поверхностно - активных веществ и изучения их свойств / А. В. Голод // Наука и молодежь: Материалы XIX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Барнаул, 18–22 апреля 2022 года. Том 1. Часть 2. – Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2022. – С. 351-353.

31. ГОСТ 6841-77 Целлюлоза. Метод определения смолы жиров. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 6 с.

32. Дёмин В.А. Технология и оборудование лесохимических производств: учебное пособие / В. А. Демин – Сыктывкар, СЛИ, 2013. – 119 с. [Demin V.A.

Technology and equipment for wood chemical production: a textbook / V. A. Demin - Syktyvkar, SLI, 2013. - 119 p.]

33. Демченко Л.Г., Рощин В.И., Ковалев В.Е. Смолистые вещества древесины лиственницы и продуктов ее сульфатной варки // Химия древесины, -1983. -№3. - С.45-51.

34. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неиногенного поверхностно-активного вещества / О. С. Андранович, Е. Ю. Демьянцева, А. П. Филиппов, Р. А. Смит // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2019. – № 6(372). – С. 224-232. – DOI 10.17238/issn0536-1036.2019.6.224. – EDN MIGYBP.

35. Дубовый, В. К. Анализ отработанного щелока низкотемпературной щелочной делигнификации древесины лиственных пород / В. К. Дубовый, Е. Ю. Демьянцева, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2023. – № 2. – С. 355-360. – DOI 10.14258/jcprtm.20230212080. – EDN BESHCE.

36. Евдокимов А. Н., Трифонова А. Д., Курзин А. В. Взаимодействие сульфида натрия и октадекантиола с солями смоляных и непредельных жирных кислот / А. Н. Евдокимов, А. Д. Трифонова, А. В. Курзин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2016. – № 4. – С. 169-173.

37. Евстигнеев Э.И. Химия древесины: Учеб. пособ. СПб.: Изд.-во Политехн. Ун-та. -2007,-148 с.

38. Евтюгина Н.М. Коагулирующее влияние поверхностно-активных веществ на индивидуальные мыла и устойчивость мыл к коагуляции. //Гидролизная и лесохимическая промышленность,1988. №8. С. 12-13.

39. Емельянова М.В., Новожилов Е.В. Оценка влияния экстрактивных веществ на гидрофобность технической целлюлозы // Материалы международной конференции

«Биотехнологии в химико-лесном комплексе». САФУ. Архангельск. -2014. - С.149-152

40. Жукова, И.П. Разработка метода очистки побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства от нейтральных веществ [Текст] / И.П. Жукова // Автореф. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук., Горький, ЦНИЛХИ, 1979.

41. Иванов М.А. Химия древесины. М.: Лесная пром-ть1982. – 400 с.

42. Иванов М.А., Коссович Н.Л., Малевская С.С., Нагорский И.А., Элишберг М.Г. Смолистые вещества древесины и целлюлозы: их роль в целлюлозно-бумажной промышленности. М.: Лесная промышленность. 1968, 349 с.
43. Иванов Ю.С., Никандров А.Б., Кузнецов А.Г. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие. Ч.1 / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2017. - 77с.
44. Использование сульфатного мыла в качестве добавки к промывочным растворам // Кушак Ю.С., Софрыгина Л.М. // И.Л. Архангельского ЦНТИ. №82-12.1982. - 4 с.
45. ИТС 1-2015. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги и картона. - Москва: бюро НДТ. - 2015. - 465с.
46. Ковалев, В.Е. Нейтральные вещества сульфатного мыла [Текст] / В.Е. Ковалев, В.Б. Некрасова – М., 1982 – С. 1-48. – с ил. и табл. – ВНИПИЭИлеспром. – Библиогр.
47. Ковалев, В.Е. О групповом составе сульфатного мыла отечественных комбинатов [Текст] / В.Е. Ковалев и др. // Хим. и механ. переработка древесины. Межвузов. сб. науч. трудов. Л., 1979. – Вып. 5. – С.26.
48. Кокшаров, А. В. Влияние различных факторов на получение хвойного сульфатного мыла / А. В. Кокшаров, С. А. Якимов // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: Материалы VII Международной научно-технической конференции имени профессора В.И. Комарова, Архангельск, 14–16 сентября 2023 года / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова». – RU: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2023. – С. 124-126. – EDN PYANSH.
49. Комплексная химическая переработка древесины. / Под редакцией И.Н. Ковернинского. Архангельск: Изд-во Арх. гос. техн. ун-та. – 2002, -344 с.
50. Кононов Г. Н., Вережкин А. Н., Сердюкова Ю. В., Миронов Д. А. Древесина как химическое сырье. История и современность. IV. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы. Часть I / Г. Н. Кононов, А. Н. Вережкин, Ю. В. Сердю-

кова, Д. А. Миронов // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26, № 1. – С. 97-113. – DOI 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113. – EDN IDGRWR.

51. Коптелов, А.Е. Облагораживание сульфатного мыла отгонкой нейтральных веществ водяным паром. [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук / А.Е. Коптелов. - Архангельск, 1999. – 18 с.

52. Коптелов, А.Е. Повышение качества таллового масла путем отгонки нейтральных веществ из сульфатного мыла [Текст] / А.Е. Коптелов, Л.И. Селянина // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сб. науч. тр. – Архангельск: Изд-во АГТУ 1998. – Вып. 4. – с. 80-85.

53. Кудяков, А. И. Сухие растворные смеси с гранулированными органоминеральными воздухововлекающими добавками / А. И. Кудяков, С. А. Белых, А. М. Даминова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – № 3(24). – С. 101-110.

54. Кузнецов С.Н. Исследование процесса пенной промывки сульфатного мыла // Реф. информ. Лесохим. и подс. - М.: ВНИПИЭИлеспром. - 1988. - №7. - С.4.

55. Кузнецов С.Н. Разработка процесса промывки сульфатного мыла // Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. - Ленинград. - 1990. - 16 с.

56. Курзин, А. В. Образование сернистых производных жирных и смоляных кислот в процессах сульфатной варки целлюлозы и получения таллового масла / А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов, А. А. Трубникова // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Материалы IV Всероссийской конференции, Кемерово, 27–28 ноября 2018 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. – С. 218.1-218.3.

57. Личутина Т.Ф., Сажин А.А., Краснова О.М. Совершенствование технологии выделения сульфатного мыла с применением поверхностно-активных веществ // Гидролизная промышленность, 1985. №4. С. 18-20.

58. Луговищиц, Т.П. Выход таллового масла из сульфатного мыла [Текст]/ Луговищиц Т.П., Нетак О.П. и др.// Бумажная промышленность. - 1984. - №6 - с.12-13.

59. Марков В. А., Иванкин А. Н., Са Б., Доронин Д. Ю. Талловое масло как сырье для производства биодизельного топлива / В. А. Марков, А. Н. Иванкин, Б. Са, Д. Ю. Доронин // Двигателестроение. – 2022. – № 2(288). – С. 72-83. – DOI 10.18698/jec.2022.2.72-83.

60. Маслов В.А., Колобов Ю.В., Личутина Т.Ф. и др. Потери компонентов древесины в процессе открытого кучевого хранения щепы // Бумажная промышленность. - 1974. - №3. - С.14-15. [Maslov V.A., Kolobov Yu.V., Lichutina T.F. et al. Loss of wood components in the process of open heap storage of chips // Paper industry. - 1974. - No. 3. - pp. 14-15.]
61. Методы определения критической концентрации мицеллообразования: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Коллоидная химия» /Юго-зап.гос.ун-т; сост.: Г.В.Бурых. Курск, 2016. 13 с.: табл.2, рис 1. Библиогр.: с.13
62. Миловидова Л.А. Регенерация химикатов в производстве сульфатной целлюлозы (Каустизация и регенерация извести: учеб. пособие/ Л.А. Миловидова, Ю.В. Севастьянова, Г.В. Комарова, В.К. Дубовый. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2010. – 157 с.
63. Молотков Л.К. Влияние хранения щепы на выход таллового масла и скипидара// Сб.тр. ВНИИБа. -Л.:1977, вып.70. -С.26-31.
64. Молотков Л.К. Экстрактивные вещества древесины. В кн.Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Том 1 (Часть 1), СПб.: изд-во Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии, 2002, с.47-49.
65. Мороз И.К., Струнников В.Н., Медянцев В.Е. Экстрактивные вещества лиственной древесины и изменения в них при щелочных варках. 1.Жирные кислоты тополя (*Populus deltoids*)// Химия древесины. -1978.-№2.-С. 37-41.
66. Мутовина М. Г. Сульфитная варка целлюлозы. В. 2 кн.: Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Том 1 (часть 1), СПб.: изд-во Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2002, с.336-355.
67. Некрасова, В. Б. Получение и использование биологически активных и сопутствующих продуктов из сульфатного мыла [Текст]: дис. докт. техн. наук / В.Б. Некрасова. – Санкт-Петербург, 2006. - 353 с.
68. Некрасова, В.В. Фитостерин сульфатного мыла [Текст] / В.В. Некрасова, В.Е. Ковалев // Обзорн. информ. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1980. – Вып.2.
69. Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы. Том 1: Учебник. М.: Гослесбумиздат. - 748 с.

70. Непенин Ю.Н. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Изд-во лесная промышленность. 1990, 597 с.
71. Непенин, Н.Н. Технология целлюлозы [Текст]: учеб.пособие: в 3 т./Н.Н. Непенин. – М.:Лесная пром-сть, 1964. – Т.2 Производство целлюлозы. – 624 с.
72. Непрерывный способ промывки сульфатного мыла // Экспресс-информ. по заруб. источникам. Лесохимия и подсочка. - М.: ВНИПИЭИлеспром. - 1979. - №9. - С.6- 7.
73. Новожилов Е.В. Влияние экстрактивных веществ нейтрально-сульфитного щелока на свойства хвойной небеленой целлюлозы / Е.В. Новожилов, Г.П. Суханова // Леснойжурнал. -2012.- №3/327.-С.107-114
74. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. — М.: «Экология», 1991. - 320 с.
75. Парфенова А.В., Демьянцева Е.Ю. Коагуляция органических веществ древесины в отработанных щелоках целлюлозно-бумажного производств / Инновационные технологии в науке и образовании сборник статей X Международной научно-практической конференции. 2019. Издательство: Общество с ограниченной ответственностью "Наука и Просвещение" (Пенза).
76. Парфенова А.В., Демьянцева Е.Ю. Коагуляция органических веществ древесины в отработанных щелоках целлюлозно-бумажного производства // Тез. докл. X Междунар. научно-практической конф. Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2019. С. 19-21.
77. Патент 2156282 РФ, МПК⁵, C11D 13/04. Способ выделения нейтральных веществ из сульфатного мыла: 99102958/13: заявл: 1999.02.15: опубл: 2000.09.20 / Рощин В.И., Аксенова Е.Г., Абиев Р.Ш., Васильев С.Н., Ягодин В.И., Островский Г.М., Маркова Н.П.
78. Патент 2528196 США МПК С 11В 13/00. Способ изготовления неочищенного таллового масла промыванием мыла с отделением карбоната кальция/ БОУЛЗ Р., ФОРЭН Д., ГРИФФИН Д., СУОНН Э. (США) - № 2528196, Опубликовано 10.09.2014 Бюл. № 25.

79. Патент 3575952 США МПК C09F 1/00, D21C 11/00. Tall oil recovery/ Morris Charles W, Watkins Gerald S. - № 3575952, Опубликовано 20.04.1972.
80. Патент 4248769 США МПК C09F 1/00, D21C 11/00. Method for washing of crude tall oil soap from the sulfate pulping process/ Ake A. Johansson. (Finland) - № 4248769, Опубликовано 03.02.1981.
81. Патент 4298539 США МПК C07J 9/00 Process for the isolation of β -sitosterol / Lasse A. Koskenniska/ (US) - № 4298539, Опубл. 3.11.1981.
82. Патент 6297353 США МПК B01D 3/14; C11B 13/00 Process for obtaining unsaponifiable compounds from black-liquor soaps, tall oil and their by-products / Fuenzalida Diaz, et al./ (Chile) - № 6297353, Опубл. 02.10.2001
83. Патент 6846941 США МПК C11C 1/00; C11C 1/02; C11C 1/10; C11C 1/04; C11B 003/00 Process for separating unsaponifiable valuable products from raw materials / Rohr, et al./ (Brasilia) - № 6846941, Опубл. 25.01.2005.
84. Патент 7202372 США C07J 9/00 Process for the isolation of sterols and/or wax alcohols from tall oil products/ Antti Hamunen / (Finland) - № 7202372, Опубл. 10.04.2007.
85. Патент № 2055861 С1 Российская Федерация, МПК C10M 173/02, C10M 125/22, C10M 129/08. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: № 93054232/04: заявл. 06.12.1993: опубл. 10.03.1996 / А. А. Алтынбаев.
86. Патент № 2242491 С2 Российская Федерация, МПК C09K 8/20. Многофункциональный реагент для обработки буровых растворов "Кемфор-МСМГ" и способ обработки буровых растворов: № 2002132370/03: заявл. 04.12.2002: опубл. 20.12.2004 / Ю. М. Гержберг, Ю. В. Илатовский, Л. И. Симоненко [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий-ВНИИГАЗ".
87. Патент № 2456337 С2 Российская Федерация, МПК C11B 13/00. Добавки для увеличения выхода продукта при отделении мыла таллового масла от черных щелоков: № 2009131260/13: заявл. 24.01.2008: опубл. 20.07.2012 / Д. Д. Сварз, П. И. Дуггирала, Г. И. Уорли.
88. Патент № 2500688 С2 Российская Федерация, МПК C08B 1/00. Способ удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы, целлюлоза, получен-

ная с использованием этого способа, и ее применение: № 2010112495/05: заявл. 01.04.2010: опубл. 10.12.2013 / К. Винберг, Т. Вирккала, С. Фагерудд [и др.].

89. Патент № 2586288 С1 Российская Федерация, МПК В01D 11/04, А61К 8/63. Способ получения биологически активного продукта из сульфатного мыла: № 2014147795/15: заявл. 26.11.2014: опубл. 10.06.2016 / Т. Г. Безбородова, В. Б. Некрасова; заявитель ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ФИТОЛОН- НАУКА". – EDN BZVCAH.

90. Патент № 2638354 С Российская Федерация, МПК В01J 20/32. Способ получения сорбента нефти и нефтепродуктов: № 2016138920: заявл. 03.10.2016: опубл. 13.12.2017 / Л. С. Кочева, А. П. Карманов, А. В. Кочанова; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук.

91. Патент № 2800459 С1 Российская Федерация, МПК С11D 13/02, С11D 13/30. способ очистки сырого сульфатного мыла: № 2022113037: заявл. 13.05.2022: опубл. 21.07.2023 / Е. В. Старжинская; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "ТЕХСЕРВИС". – EDN OZLDUP.

92. Патент № 4347110 США, МКИ³ С11 D15/00. Способ выделения сульфатного мыла и устройство для его осуществления // Экспресс-информация по зарубежным источникам: Лесохимия и подсочка. Заруб. опыт. М: ВНИПИЭИлеспром, 1984. №1.

93. Патент RU 2698665 С11В13 (2018.08) Способ извлечения сырого таллового масла/ Тимонен Олли (Fi), Финнер Тиа (Fi), опубл. 28.08.2019.

94. Патент WO/2016/093765 МПК С11В 13/00 Способ и установка для промывки сырого сульфатного мыла. Хофштат А.Г.(Швеция). - № 093765, опубл. 2016.

95. Повышение выхода сульфатного мыла из черных щелоков сульфатно-целлюлозного производства // Экспресс-информация по зарубежным источникам: Лесохимия и подсочка. Заруб. опыт. М: ВНИПИЭИлеспром, 1985. №8. С.2-7.

96. Полежаева Н.С., Комшилов Н.Ф. исследование мицеллообразования в растворах сульфатного мыла и его компонентов// Химия древесины, 1978, №1, с. 64-67.

97. Полубояринов О.И., Зарудная Г.И. Лесосырьевая база России. В кн.: Технология целлюлозно-бумажного производства. - Т.1.-Часть 1. СПб.: Политехника. - 2002.-С.13.

98. Пономаренко К. И., Кежаев Н. Ю., Липин В. А., Пошвина Т. А. Флотация апатит-нефелиновой руды различными способами / К. И. Пономаренко и др. Неделя науки-2020: Сборник тезисов X научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки "NAUKA 0+" (с международным участием), Санкт-Петербург, 01–03 апреля 2020 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2020. – С. 193.

99. Потери экстрактивных веществ при хранении щепы в кучах// Реф. Информ. Лесохимия и подсочка – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1978, вып.3, с.7.

100. Применение воздуха и химических реагентов для увеличения выхода сульфатного мыла // Экспресс-информация по зарубежным источникам: Лесохимия и подсочка. Заруб. опыт. М: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. №6. С.2-11.

101. Прманова, Ж. К. Мицеллообразование в бинарных смесях компонентов сульфатного мыла лиственных пород / Ж. К. Прманова, Е. Ю. Демьянцева, О. С. Якубова // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: Материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург, 23 ноября 2020 года. Том II. – Санкт-Петербург: Высшая школа технологии и энергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна", 2021. – С. 53-55.

102. Прманова, Ж. К. Мицеллообразование в водно-щелочных растворах основных компонентов сульфатного мыла лиственных пород древесины / Ж. К. Прманова, Е. Ю. Демьянцева, О. С. Андронович // Физическая химия - основа новых технологий и материалов: Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина, Санкт-Петербург, 18 ноября 2020 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2020. – С. 49-50.

103. Прманова, Ж. К. Формирование адсорбционного слоя в водно-щелочных растворах компонентов сульфатного лиственного мыла / Ж. К. Прманова, Е. Ю. Демьянцева // Современные тенденции развития химической технологии, промыш-

ленной экологии и техносферной безопасности: Всероссийская научно- практическая конференция студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 09–10 апреля 2020 года / Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. Том Часть 1. – С.-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, 2020. – С. 211-213.

104. Пугаев, В. С. Влияние сульфтаного лигнина на состав извлекаемого сульфатного мыла из черного щелока / В. С. Пугаев, О. С. Якубова, Е. Ю. Демьянцева // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности: Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 22–23 апреля 2021 года. – Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2021. – С. 113-114. – EDN UTQFHC.

105. Пугаев, В. С. Дисперсный состав водных растворов сульфатного мыла / В. С. Пугаев, О. С. Андранович, Е. Ю. Демьянцева // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности: Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 09–10 апреля 2020 года / Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. Том Часть 1. – С.-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, 2020. – С. 220-221.

106. Пути увеличения выхода сырого таллового масла [Текст] // Экспресс- информ. Лесохим. и подсочка. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986. – №4. – С. 6-11.

107. Роцин В.И., Ковалев В.Е., Демченко Л.Г., Некрасова В.Б. Смолистые вещества древесины некоторых сибирских пород и продуктов их сульфатной варки. 1. групповой состав смолистых веществ древесины // Химия древесины. -1978. - №2. С.37- 41.

108. Свиридов В.В., Гомзиков А.И., Скрылев Л.Д., Узлов Г.А. Влияние ПАВ катионного типа на выделение сульфатного мыла из черных щелоков // Бумажная промышленность, 1978. №9. С 11-12.

109. Свиридов В.В., Гомзилов А.И., Тагильцева В.С., Скрылев Л.Д., Узлов Г.А. Влияние технологических факторов на выделение сульфатного мыла из щелоков // Бумажная промышленность, 1980, №1, с. 22-24.
110. Севастьянова Ю. В., Топтунов Е. А., Щербак Н. В., Солнцев П. В. Исследование свойств отработанного щелока от варки лиственной полуцеллюлозы при различном соотношении зеленого и белого щелоков / Ю. В. Севастьянова, Е. А. Топтунов, Н. В. Щербак, П. В. Солнцев // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2020. – № 233. – С. 246-258. – DOI 10.21266/2079- 4304.2020.233.246-258. – EDN ARYUGH.
111. Селянина Л.И. Переработка низкокачественного сульфатного мыла: моногр. / Л.И. Селянина, С.Б. Селянина. - Архангельск: Арханг.гос.техн.ун-т, 2008. 208с.
112. Селянина Л.И., Селянина Л.А., Кутакова Н.А. Технология сульфатных щелоков: Методические указания к выполнению лабораторных работ – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. - 37.
113. Селянина С. Б., Макаревич Н. А., Тельтевская С. Е., Афанасьев Н. П., Селиванова Н. В. Влияние адсорбции лигносульфонатов на сульфатном лигнине (в присутствии таллового масла) на процесс разделения водно-талловой эмульсии// Ж. прикл. химии. 2002, 75, № 11, с. 1910-1914.
114. Селянина С.Б. Влияние состава сульфатного мыла на процесс его промывки // Тез.докл.науч.-практ.конф. - Сыктывкар, 1994. - С.23.
115. Селянина С.Б. Изучение межфазовых взаимодействий в системах, содержащих смолистые вещества черного щелока [Текст] / С.Б. Селянина, Н.И. Афанасьев, Б.Д. Богомолов, Н.Ж. Янглева // Проблемы химии древесины и лесохимии: Труды Коми научного центра УрО Российской АН, № 156, - Сыктывкар, - 1997.
116. Селянина С.Б. Совершенствование технологии переработки экстрактивных смолистых веществ сульфатного черного щелока // Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. - Архангельск. - 1998. - 18 с.
117. Селянина С.Б., Афанасьева Н.И., Макаревич Н.А. Агрегативная устойчивость водно-талловой эмульсии. //Ж. прикл. химии. 2000, 73, №12, с. 1986-1991.
118. Селянина С.Б., Боголицин К.Г., Янглева Н.Ж. Роль лигнина в устойчивости лигниновой фазы // Лесн.журн.2000. №3. С.123-129.

119. Селянина С.Б., Жукова И.П., Косарев Ю.Н. Влияние совместной регенерации черного и красного щелоков на выход и качество сульфатного мыла // Тез.докл. на Всесоюз. совещ. «Получ. нов. прод. на осн. компл. перераб. пред- гидролизатов, от- раб. щелоков и сульфатного мыла». - Горький, 1988. - С.10
120. Селянина С.Б., Селиванова Н.В. Гидрофильно-олеофильные свойства сульфатного лигнина // Журнал прикладной химии, 2007, т.80, № 7. сс 170-1175.
121. Селянина С.Б., Шварев П.О. Влияние промывки сульфатного мыла на процесс получения таллового масла // Лесн.журн. - 1996. - N 1-2. с.157-161.
122. Сладков, Д. Ю. Использование побочных продуктов сульфат-целлюлозного производства для синтеза эмульгаторов / Д. Ю. Сладков, А. О. Пивень, А. А. Носкова // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XX Между-народной научно- практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студен-тов и молодых ученых, Томск, 20–23 мая 2019 года. – Томск: Национальный исследо-вательский Томский политехнический университет, 2019. – С. 477-478.
123. Собашникова А. С., Ивахнов А. Д., Скребец Т. Э., Богданов М. В. Обес-смоливание древесины березы сверхкритическим диоксидом углерода / А. С. Собаш-никова, А. Д. Ивахнов, Т. Э. Скребец, М. В. Богданов // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых, Архангельск, 29 июня – 01 2020 года. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2020. – С. 105-108. – EDN NOVJQS.
124. Старжинская Е.В. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного произ-водства: технологическая необходимость и дополнительная прибыль/ Старжинская Е.В., Кряжев А.М., Селянина С.Б. //Целлюлоза. Бумага. Картон, 2016, №5, с. 54-58.
125. Старжинская, Е. В. Оптимизация процесса выделения сульфатного мыла из черного щелока / Е. В. Старжинская, С. И. Третьяков // Актуальные проблемы мет-рологического обеспечения научно-практической деятельности: Материалы III Всерос-сийской научно-технической конференции с международным участием, Архан-гельск, 25–27 ноября 2019 года. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2019. – С. 355-358. – EDN PSDPTT.

126. Старостенко Н.П., Сапунова Н.А., Сиваченко Т.В. Влияние продолжительности хранения березовой щепы на состав экстрактивных веществ древесины // Химия древесины, 1976, №6, с. 63-69.

127. Столярова В.А. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть II - СПб: «АНО НПО «Профессионал», 2005. - 1142 с. [Feigus, E.I., Khramenkov B.A., Collection of sulphate soap and the operation of evaporation plants in a closed system of water consumption // Cellulose Paper Cardboard, 1994, no. 11-12, p.16-18.]

128. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Том 1 (Часть 1), СПб.: изд-во Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии, 2002, 420 с.

129. Тожевски Б., Адамски З. Влияние условий щелочной варки на смолистые вещества сосновой древесины // Бумажная промышленность, 1980, №1, с.11-14.

130. Третьяков С.И. Новое в технологии и оборудовании получения и переработки лесохимических продуктов сульфатно-целлюлозного производства // Материалы международной конференции «Физикохимия лигнина». Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2005. С 119-122.

131. Третьяков С.И., Глуханов А.А., Оптимизация промывки сульфатного мыла кислой водой и оценка соответствия качества, получаемого таллового масла требованиям стандартов // Лесн.журн. 2018, № 3. с 149-160.

132. Труфанова М.В., Селянина С.Б Влияние минеральных компонентов на процесс утилизации отработанных варочных растворов сульфат-целлюлозного производства / Международный молодежный экологический форум стран Баренц- региона, материалы форума, Архангельск, 2-5 июля 2001г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. - 2001. с.167-168.

133. ТУ 13-0281078-28-118-88. Мыло сырое сульфатное. Технические условия. Введ. 21.03.1988, - Горький: ЦНИЛХИ, 1988. -10 с.

134. ТУ 13-0281078-28-119-89. Масло таловое сырое. Технические условия. Введ. 01.01.1989, - Горький: ЦНИЛХИ, 1989. -22 с.

135. ТУ13-02810078-28-118-88 «Мыло сырое сульфатное».

136. Узлов Г.А., Трофимов А.Н., Чашин А.М. Состояние и задачи дальнейшего развития производства лесохимических продуктов на сульфатно-целлюлозных предприятиях в XI-XII пятилетках // Исследование и использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства: Тез. докл. Всесоюз. научно-практ. конф. – Архангельск, 1983. С.72-73.

137. Федотова, В. В. Стерины: источники, способы получения и пути медицинского применения / В. В. Федотова // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств. – 2023. – № 4(42). – С. 85-92. – DOI 10.34907/JRQAI.2023.46.57.011.

138. Фейгус Э.И., Змачинская Н.Е. Выделение и сбор сульфатного мыла // Обзорн. информ. - Лесохимия и подсочка. -М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1990.- вып.9. С 49.

139. Фейгус Э.И., Чашникова Г.С., Малова Т.В. Исследование древесины лесосырьевой базы острова Сахалин // Обзорная информация. Лесохимия и подсочка. М.: ВНИПИЭИЛеспром. -1981. - №7. - С.16.

140. Фейгус Э.И., Чашникова Г.С., Малова Т.В. Смолистость древесного сырья лесосырьевой базы проектируемого Чунского целлюлозного завода // Обзорн.информ. Лесохимия и подсочка. – М.: ВНИПИЭИЛеспром. - 1981. -№7. - С.12-13.

141. Фейгус Э.И., Матюшина Н.Н. Снижение потерь таллового масла с отходами разложения сульфатного мыла // Обзорн. информ. Лесохимия и подсочка. - М.: ВНИПИЭИЛеспром. - 1991. - 36 с.

142. Фейгус, Э.И., Храменков, Б.А., Сбор сульфатного мыла и работа выпарных станций в условиях замкнутой системы водопотребления// Целлюлоза Бумага Картон, 1994, вып. 11-12, с.16-18.

143. Филиппов Б.С. Влияние состава смолистых веществ на выделение сульфатного мыла //Известия высш. учебн. завед. Лесной журнал. -1971, №5, с.114-117.

144. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник для вузов. Ленинград: Изд-во Химия. -1974. - 350 с.

145. Харламова А.Н., Демьянцева Е.Ю. Исследование смешанных мицелл неионогенного и катионного ПАВ в водных растворах // Вестник молодых ученых СПГУТД. 2018. №1. С 8-12.

146. Худовеков В. Д. Сульфатное мыло и таловое масло. -М: Гослесбумиздат, 1952.-87 с.

147. Цветков А.А., Богданович Н.И., Селянина С.Б. Извлечение сульфатного мыла, как способ увеличения эффективности работы предприятия ЦБП //Целлюлоза Бумага Картон, 2014, №7, с. 58-61.

148. Чернышева Т. В., Черная Н. В., Герман Н. А., Дашкевич С. А. Влияние способов варки и породы древесины на компонентные составы целлюлозных масс и черных щелоков / Т. В. Чернышева, Н. В. Черная, Н. А. Герман, С. А. Дашкевич // Технология органических веществ: Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 2023 года / Отв. за издание И.В. Войтов. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. – С. 34-39.

149. Экстрактивные вещества древесины и их значение в целлюлозно-бумажном производстве. Под ред. Хиллиса В.Э.М.: Изд-во Лесная промышленность, 1965.506 с.

150. Эффективность промывки сульфатного мыла различными растворами // Реф. информ. Лесохимия и подсочка. - М.: ВНИПИЭИлеспром. - 1975. - №8. - С.5.

151. Якубова О. С., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А., Деркачева О. Ю. Влияние состава композиций ПАВ на содержание неомыляемых веществ в черных щелоках сульфат- целлюлозного производства / О. С. Якубова и др. // Современная целлюлозно - бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: Материалы IV Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург, 14–15 ноября 2022 года / Отв. редактор О.В. Фёдорова. – Санкт- Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2023. – С. 103-107.

152. Якубова, О. С. Оптимальные параметры выделения сульфатного мыла из отработанных растворов сульфатцеллюлозного производства / О. С. Якубова, Е. Ю. Демьянцева, Р. А. Смит // Физикохимия растительных полимеров : Материалы X международной конференции (26–29 июня 2023 г.), Архангельск, 26–29 июня 2023 года / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», Российская академия наук, Уральское отделение РАН, Федеральный исследовательский центр

комплексного изучения Арктики УрО РАН. – RUS: Северный, 2023. – С. 263-265. – EDN BKUCAF.

153. Якубова, О. С. Проблемы извлечения сульфатного мыла из отработанных растворов после варки древесины лиственных пород / О. С. Якубова, Е. Ю. Демьянцева, В. С. Пугаев // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: Материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург, 23 ноября 2020 года. Том II. – Санкт-Петербург: Высшая школа технологии и энергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна", 2021. – С. 77-80.

154. Якубова, О. С. Разработка оптимальной технологии извлечения сульфатного мыла, обогащенного биологически активными веществами из отработанных щелоков / О. С. Якубова, Р. А. Смит, Е. Ю. Демьянцева // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности: Материалы II Всеросс. науч.-практ. конф. студ-в и мол. уч., Санкт-Петербург, 22–23 апреля 2021 года. – Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2021. – С. 272-274.

155. Якубова, О. С. Термодинамика мицеллообразования компонентов сульфатного мыла / О. С. Якубова, Е. Ю. Демьянцева, Р. А. Смит // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых, Санкт-Петербург, 07–08 апреля 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – С. 311-313. – EDN MVQUVB.

156. Яровцова, М. М. Влияние на мицеллообразующие свойства облагороженного сульфатного мыла неионогенного поверхностно - активного вещества / М. М. Яровцова, О. С. Андранович // Динамика взаимоотношений различных областей науки в современных условиях: сборник статей Международной научно-практической конференции, Тюмень, 04 февраля 2019 года. Том Часть 2. – Тюмень: Общество с ограниченной ответственностью "ОМЕГА САЙНС", 2019. – С. 27-31.

157. Ярунов, А.С., Экономическое обоснование проектных решений [Текст] / Я.С. Ярунов, М.Д. Каргополов: Методическое пособие для выполнения выпускных квалификационных работ для студентов технических вузов. - Арх-ск: изд-во АГТУ, 2004. -116 с.
158. Aro, T., & Fatehi, P. (2017). Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, 175, 469–480. doi:10.1016/j.seppur. 2016.10.027.
159. Bajpai, P. (2018). Alternative Chemical Recovery Processes. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 453–464. doi:10.1016/b978-0-12-814240-0.00018-5
160. Bajpai, P. (2018). Kraft Spent Liquor Recovery. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 425–451. doi:10.1016/b978-0-12-814240-0.00017-3
161. Bohannon, J., Evaluation of soap recovery efficiency from black liquor - analytical tools. *TAPPI J.* 22(4): 234(2023). <https://doi.org/10.32964/TJ22.4.234>
162. Drew, J. and Propst, M., "Tall Oil", *Pulp Chemicals Association*, New York, p. 22-34, 1981
163. Foran D.C. Union Camp optimizes black liquor soap recovery oil kraft pulp mills// *Pulp and Paper*, 1984. P.104-108.
164. Foran C.D. Tall Oil Soap Recovery. *Arizona Chemical Company*, Savannah, GA 31402, 2008. 49 p.
165. Foran C.D. Tall Oil Soap Recovery. *Tappi recovery short course*, Jun 17-20, 2005, Tampa, FL, USA, section 4.3-1-4.3-21.
166. Gupta J. //Increasing crude tall oil yield/ *TAPPI Journal*, 1983, v.56, p.41-43
167. Holmbom, B., Avela, E. Method for refining of soaps using solvent extraction, *US Patent 3,965,085* (1976).
168. Howard T.E. and Walden C.C., *Tappi*, 48 (3), 1965, pp 136-141
169. Hupa, M., Frederick, W.J. "Combustion of Black Liquor Droplets" // *Kraft Recovery Operations Shortcourse Notes*. TAPPI, January 7–10, 2002, Orlando, FL.
170. Johansson A. Purification of sulphate soap // *Internat. Tall Oil Symposium*. - Imatra, Finland. - 1983. p. 99-109.
171. Koebner, A. Separation of tall oil head fraction into fatty acids and unsaponifiables/ *A. Koebner– J. Wood. Chem.*, 1983, 3 (4), 413 – 20; *Chemical Abstracts*, 1984, 101, 87509.

172. Kong, F., Parhiala, K., Wang, S., & Fatehi, P. (2015). Preparation of cationic softwood kraft lignin and its application in dye removal. *European Polymer Journal*, 67, 335–345. doi:10.1016/j.eurpolymj. 2015.04.004
173. Morgan, M.C. "The Effect of Soap Recovery on Boiler Capacity" // Recovery Committee Meeting, Pulp Chemicals Association. April, 1986.
174. Nogueira J. M., Castanho, M. A. R. Crude tall-oil sodium salts micellization in aqueous solutions studied by static and dynamic light scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, № 191(3). p.263–268.
175. P. Fernandes, J.M.S. Cabral, Review «Phytosterols: and recovery methods». Av. Campo Grande 376, 1749-024 Lisboa, Portugal.
176. Panda H., Handbook on Tall Oil Rosin Production Processing and Utilization. New Dehli: Asia Pacific Business Press Inc, 2013. 425 p.
177. Pat. 10041020 USA CIC C11B 13/00, B03D 1/14. Process for recovering crude tall oil/ Foran C. D. (US) - № 10041020/ Publ. 5.10.2017
178. Pat. 3575952 USA CIC C09F 1/00, D21C 11/00. Tall oil recovery/ Morris Charles W, Watkins Gerald S. - № 3575952, Publ. 20.04.1972.
179. Pat. 7504478 USA C11B 13/00. Additives for increasing the separation yield of tall oil soap from black liquors/ James J. Svarz et al. (US); assign. Nalco Company (Naperville, IL). – appl. № 11/627,607; filed January 26, 2007; Publ. March 17, 2009.
180. Pat. 9719048 USA CIC C11B 13/00, D21C 11/00, C11B 13/02. Method and arrangement for the separation of tall oil products from black liquor / Hofstedt A. G. (Linkoping, SE) - № 9719048, Publ. 29.09.2016.
181. Pat. № WO2003/031545 C11B 13/00 (2006.01), D21C 11/00 (2006.01) BRINE SEPARATION IN TALL SOAP OIL PREPARATION/ KJELLBERG, Nils; SE - № 031545, publ. 17.04.2003.
182. Pat. № WO98/29524 C11B 13/00 (2006.01), D21C 11/00 (2006.01) PROCESS AND APPARATUS FOR THE CLEANING OF CRUDE TALL OIL SOAP/ LEINO, Hannu, Juhani; FI - № 29524, publ. 09.07.1998.
183. Pat.№ 3562096 USA Int.cl. D11C 11/00. Recovery of soap fraction from recycle impregnating cooking liquor in a continuous rapid pulping system/ Tourtellotte John F. (US): - assign.The Lummus company (NY). - appl. № 632,578, filed April 21, 1967; Publ.Feb.9, 1971.

184. Per Birkestad, CFD Simulations of Soap Separation, FS Dynamics Sweden AB, 2010, 55 p.
185. Pirttinen E, Stenius P., Vuorinen T., Kovasin K., Ala-Kaila K. A new method to improve soap separation in black liquor by adding extracted neutrals of tall oil, 2004 Engineering, Pulping, and PCE&I Conference.
186. Pletnev, M. Y. (2001). 1. Chemistry of surfactants. Surfactants - Chemistry, Interfacial Properties, Applications, 1–97.doi:10.1016/s1383-7303(01)80062-4.
187. Rousková M. Extraction of phytosterols from tall oil soap using selected organic solvents [Text]/ M. Rousková et al.// Chemical Papers-2011. - № 65(6)– p. 805–812.
188. Sundberg A. Weakening of Paper Strength by wood resin/ A. Sundberg., B. Holmbom, S. Willfor, A. Pranovich // Nordic Pulp and Paper Research Journal. -2000.- Vol.15.-P. 46-53.
189. TAPPI Test method T 625 CM-1985 Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor, [ТАППИ Метод испытания Т 625 СМ-1985 Анализ черного щелока содовой и сульфатной варки].
190. Tappi, 56 (5), 1973, pp. 16
191. Tikka P., Chemical pulping part II. Recovery of chemicals and energy, 2nd edition, Paper Engineers' Association, Finland 2008. 387 p.
192. Tikka P., Kovasin, K., Laxen, T., Solving soap turpentine related process problems in softwood kraft mills. Pulp and paper Canada 106(6) p. T149-154, (June 2002).
193. Uloth, V., van Heek, R., and Watson, P., “Effect of pulping mountain pine beetle-killed wood on tall oil soap recovery,” TAPPI Eng., Pulping Environ. Conf., TAPPI Press, Atlanta, 2008.

Список иллюстративного материала

Рисунок 1 - Строение древесины	12
Рисунок 2 - Растворимость сульфатного мыла, % от а.с.в. ЧЩ в зависимости от остаточной эффективной щелочи при различном соотношении ЖК:СК	22
Рисунок 3 - Схематическое изображение молекулы ПАВ	24
Коллоидные ПАВ в черном щелоке проявляют следующие свойства [144]:	24
Рисунок 4 - Схема движения чёрных щелоков и сбора сульфатного мыла на Усть-Илимском ЛПК.....	29
Рисунок 5 - Общий вид бака - отстойника для отделения сульфатного мыла чёрных щёлоков (а-стандартный; б-модифицированный)	29
Рисунок 6- Варианты расположения перегородок в баке-отстойнике	30
Рисунок 7 - Интенсивность колебания (%) турбулентной скорости относительно средней скорости в резервуаре с перегородками без (слева) и с (справа) направляющими	30
Рисунок 8 - Пример моделирования резервуара типа С	34
Рисунок 9 - Вид сверху имитируемого мыльного резервуара североамериканской модели в разрезе (Стрелка показывает основной путь потока щелока)	36
Рисунок 10 - Разрез и вид сверху моделируемого резервуара типа В.....	36
Рисунок 11 - Секция резервуара типа С для смешанного щелока	37
Рисунок 12 - Схема периодической установки разложения сульфатного мыла:	44
Рисунок 13 - Схема непрерывного разложения сульфатного мыла на Котласском ЦБК.....	46
Рисунок 14 - Зависимость относительного изменения содержания щёлока в мыле от.....	48
Рисунок 15 - Номограмма для продолжительности определения доотстаивания сульфатного мыла, где С _{нач} и С _{кон} – начальное и конечное содержание щёлока в мыле.....	49
Рисунок 16 - Поступление смолистых веществ с древесным сырьём в варочный цех и их прохождение по стадиям технологического процесса в пересчёте на ТМ.	70
Рисунок 17 - Сезонные изменения смолистости щепы для варки полуцеллюлозы из лиственных пород с примесью хвойных	71
Рисунок 18 - Сезонные изменения выхода таллового масла.....	71
Рисунок 19 - Изменение содержания групповых компонентов в смеси щелоков до и после съема.....	75
Рисунок 20 - Хроматограмма нейтральных веществ сульфатного мыла, снятого со смеси щелоков	77
Рисунок 21 – Структуры нейтральных соединений сульфатного мыла из смеси щелоков	79
Рисунок 22 - Выход сульфатного мыла из смеси слабых щелоков в результате добавки.....	86
Рисунок 23 - Применение анионного ПАВ «Рэлен»	89
Рисунок 24 - Взаимосвязь содержания СМ и поверхностного натяжения ЧЩ.....	89
Рисунок 25 - Продолжительность отстаивания жидкости из смеси ПР с СМ после промывки при различной температуре и расходе промывного раствора, % от объема мыла, взятого для промывки. Температура промывки: рис. 27, а – 20 °С, рис. 27, б – 40 °С, рис. 27, в – 60 °С, рис. 27, г – 80 °С.....	92
Рисунок 26 - Влияние температуры промывки на качество сульфатного мыла и выход.....	94
Рисунок 27 - Влияние режимных параметров промывки на характеристики таллового масла	96
Рисунок 28 - Динамика промывки сульфатного мыла от варки смешанных пород древесины при различном расходе промывного раствора	97
Рисунок 29 - Изменение содержания лигнина (а) и выхода таллового масла (б) в.....	99

Рисунок 30 - Характеристики таллового масла, полученного из промытого мыла	100
Рисунок 31 - Щелочность промытого мыла	101
Рисунок 32 - Изменение содержания лигнина в результате промывки	102
Рисунок 33 - Оптимальная концентрация щелочи в ПР	103
Рисунок 34 - Поверхности отклика для эффективности промывки в зависимости от высоты слоя отстаивания и интенсивности вращения мешалки (а), высоты слоя отстаивания и продолжительности отстаивания (б), интенсивности вращения мешалки и продолжительности отстаивания щелока (в).	105
Рисунок 35 - Снижение расхода парогазов, поступающих на очистку из цеха разложения сульфатного мыла в результате промывки	106
Рисунок 36 - Технологическая схема промывки сульфатного мыла щелочными растворами	109
Рисунок 37 - Блок-схема до совершенствования.....	110
Рисунок 38 - Блок-схема после совершенствования	110
Рисунок 39 - Финансовый профиль проекта при норме дисконта $E=7\%$	116

Таблица 1 - Показатели ЭХТММ и отработанного щелока	13
Таблица 2 – Состав экстрактивных веществ в древесном сырье на различных предприятиях.....	15
Таблица 3 - Групповой состав экстрактивных смолистых веществ древесины побегов березы, полученных экстракцией петролейным (ПЭ) и диэтиловым (ДЭ) эфирами [22]...	16
Таблица 4 - Компонентный состав кислотной фракции побегов березы	16
Таблица 5 - Компонентный состав нейтральных веществ побегов березы	17
Таблица 6 - Влияние строения молекул коллоидных ПАВ, состава сульфатного мыла на способность к мицеллообразованию [19].....	18
Таблица 7 - Влияние различных факторов на солюбилизацию	18
Таблица 8 – ККМ сульфатного мыла и его компонентов, моль/м ³	19
Таблица 9 – Средняя величина массовой доли экстрактивных смолистых веществ.....	20
Таблица 10 - Оптимальные условия выделения сульфатного мыла из сульфатных чёрных щелоков	21
Таблица 11 – Параметры смешанного черного щелока (производственные данные ООО «Техсервис»)	26
Таблица 12 – Зависимость скорости всплытия мицелл от радиуса [96]	27
Таблица 13 - Доля капель мыла, которые проходят к выпускному отверстию, не собираясь в слое мыла	34
Таблица 14 – Получение сырого таллового масла на установках периодического и непрерывного действия	47
Таблица 15 - Характеристика лигниновой фазы, образующейся при разложении непромытого мыла	47
Таблица 16 – Параметры производственных образцов щелока	72
Таблица 17 – Параметры производственного черного щелока, смешанного со щелоком от варки нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы	73
Таблица 18 - Групповой состав экстрактивных веществ из смеси щелоков и мыла из смеси щелоков от варки различных пород древесины (ель, береза, осина)	74
Таблица 19 – Состав жирных кислот СЭВ щепы для варки полуцеллюлозы	75
Таблица 20 – Показатели качества таллового масла, полученного из мыла, снятого со смеси щелоков	76
Таблица 21 – Групповой состав нейтральных веществ	77
Таблица 22 – Компонентный состав исследуемых образцов НВ	77
Таблица 23 - Состав стериновых компонентов нейтральных веществ сульфатного мыла, полученных методом экстракции.....	79
Таблица 24 – Состав стериновых компонентов кристаллической части НВ сульфатного мыла из смеси щелоков и остатка от однократной перекристаллизации	80
Таблица 25 - Состав стериновых компонентов кристаллической части НВ, полученной трехкратной перекристаллизацией	80
Таблица 26 - Характеристика исходных щелоков.....	81
Таблица 27 - Значение и интервалы факторов эксперимента	82
Таблица 28 - Характеристики смешанного щелока, отобранного до и после отстаивания в баках выпарной станции	85
Таблица 29 - Влияние добавки электролита на остаточное содержание СМ в укреплённой смеси щелоков	85
Таблица 30 – Размеры частиц мыла в смеси щелоков до и после отстаивания.....	86

Таблица 31 - Содержание остаточного сульфатного мыла в слабом щелоке.....	87
Таблица 32 - Содержание остаточного сульфатного мыла в полуупаренном смешанном щелоке, кг/т а. с. в. щелока	87
Таблица 33 - Содержание остаточного сульфатного мыла в полуупаренном смешанном щелоке, кг/т а. с. в. щелока	88
Таблица 34 - Характеристики сульфатного мыла листовного потока до и после промывки	90
Таблица 35 - Состав минеральной части сульфатного мыла до и после промывки НКВ.....	90
Таблица 36 - Характеристика исходного сульфатного мыла и промывного раствора (НКВ) до и после промывки	93
Таблица 37 – Характеристики СМ из смешанных пород древесины до и после промывки	98
Таблица 38 – Состав минеральной части сульфатного мыла до и после промывки.....	98
Таблица 39 – Содержание натрия в щелочных растворах.....	100
Таблица 40 - Показатели мыла при промывке растворами различной концентрации.....	102
Таблица 41 - Характеристика исходного сульфатного мыла	104
Таблица 42 - Значение и интервалы факторов эксперимента	104
Таблица 43 - Расчет дохода от реализации проекта	111
Таблица 44 - Стоимость основного оборудования и материалов	112
Таблица 45 - Расчет капитальных вложений	112
Таблица 46 - Расчет амортизационных отчислений.....	113
Таблица 47 - Текущие затраты	113
Таблица 48 - Расчет амортизационных отчислений.....	114
Таблица 49 - Текущие затраты	114
Таблица 50 – Выходные показатели проекта.....	115

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Акт испытаний по увеличению выхода сульфатного мыла из смеси щелоков

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Техсервис»

Середикин А.Ю.
(подпись)
20.04.2020



АКТ

испытаний по увеличению выхода сульфатного мыла из черного щелока
смешанных пород древесины

Настоящий акт составлен комиссией в составе замдиректора по развитию Кряжева А.М., главного инженера Шадрина Е.Д., начальника цеха Воронцова Е.Г., инженера-технолога Старжинской Е.В. о том, что в период с 21.12.2019 по 19.04.2020 года в лаборатории ООО «Техсервис» были проведены испытания по промывке сульфатного мыла из смешанных пород древесины разбавленными отработанными щелочными растворами.

Проверяли действие различных добавок на выход сульфатного мыла из слабого черного щелока, смеси слабого сульфатного и нейтрально-сульфитного щелоков от варки хвойной небеленой целлюлозы и полуупаренной смеси сульфатного и нейтрально-сульфитного щелоков от варки хвойной небеленой целлюлозы.

Для увеличения выхода сульфатного мыла со слабого щелока были испытаны добавки: Nalco 74-418 – неионогенное ПАВ, Gradochem-100 – комбинированная добавка и Gradochem -200 – дестабилизатор эмульсии мыла. Расход варьировался от 30 до 60 г/м³.

Добавки Nalco и Gradochem-200 при расходе 45 г/м³ позволили снять на 15% больше мыла, чем при обычном отстаивании. Gradochem – 100 при расходе химиката – 45 г/м³ дополнительно позволил снять – 7%.

Использование добавок Nalco 74-418 и Gradochem-200 на полуупаренном щелоке при оптимальной дозировке 45 г/м³ позволило

Акт лабораторных испытаний по промывке сульфатного мыла из смеси щелоков

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Техсервис»

Сервадкин А.Ю.



(Подпись)

30.12.2020

АКТ

испытаний по промывке сульфатного мыла из смешанных пород древесины

Настоящий акт составлен комиссией в составе замдиректора по развитию Кряжева А.М., главного инженера Шадрина Е.Д., начальника цеха Воронцова Е.Г., инженера-технолога Старжинской Е.В. о том, что в период с 30 октября по 30 декабря 2020 года в лаборатории ООО «Техсервис» были проведены испытания по промывке сульфатного мыла из смешанных пород древесины разбавленными отработанными щелочными растворами.

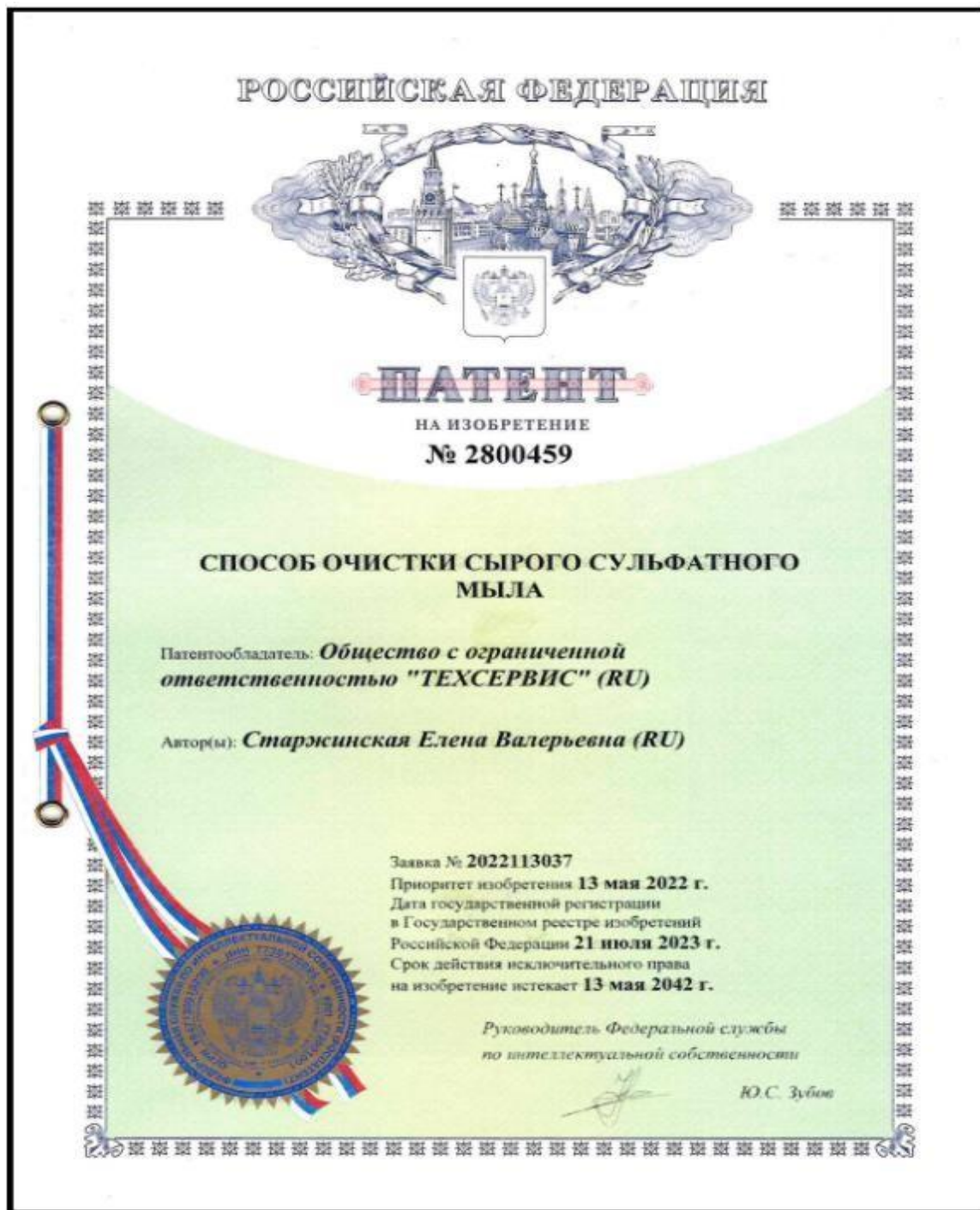
Промывку мыла вели отработанным раствором каустической соды различной концентрации. Для этого пробу мыла нагревали до 80°C и смешивали с промывным раствором в количестве 20, 30 и 40 % от объема мыла в делительной вороне объемом 1л. Смешение проводили с помощью пропеллерной мешалки с частотой 200 об/мин и оставляли на ночь в термостате при температуре 60°C.

После отстаивания промывной раствор с черным щелоком сливали из нижней части делительной воронки, измеряли объем отстоявшейся жидкости.

Мыло до и после промывки анализировали по следующим показателям: влажность, сумма смоляных, жирных кислот и неомыляемых веществ, содержание щелочи и лигнина.

В результате испытаний были получены следующие результаты:
Оптимальная концентрация щелочи в промывном растворе - 110-140 г $\text{Na}_2\text{O}/\text{г}$.

Патент на изобретение «Способ очистки сырого сульфатного мыла»



Акт о внедрении в технологическую схему получения таллового масла узла промывки
МЫЛА

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Техсервис»

Середкин А.Ю.



(подпись)

30.01.2021

АКТ

О внедрении в технологическую схему процесса получения таллового масла узла промывки смешанного сульфатного мыла. Эффективность промывки сульфатного мыла разбавленным отработанным раствором каустической соды подтверждена в лабораторных условиях. Промывка позволяет улучшить показатели сульфатного мыла – снижается влажность, содержание общей щелочи и лигнина и увеличивает долю СЖН, что способствует экономии кислоты, снижению потерь таллового масла с кислой водой при разложении серной кислотой.

Мы, нижеподписавшиеся, в составе: замдиректора по развитию Кряжева А.М., главного инженера Шадрин Е.Д., начальника цеха Воронцова Е.Г., инженера-технолога Старжинской Е.В. удостоверяем, что в технологическую схему получения таллового масла внедрен узел промывки сульфатного мыла разбавленным отработанным раствором каустической соды. Внедрение позволило улучшить показатели сульфатного мыла и снизить потери таллового масла.

Замдиректора по развитию _____ Кряжев А.М.

(подпись)

Главный инженер _____ Шадрин Е.Д.

(подпись)

Начальник цеха _____

Воронцов Р.Н.

(подпись)

Инженер-технолог _____

Старжинская Е.В.

(подпись)