



ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ И ПРОИЗВОДСТВО
ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Научная статья

УДК 676.082:676.085.2

DOI: 10.37482/0536-1036-2022-6-178-192

**Выделение сульфатного мыла из щелоков
от варки смешанных пород древесины**

Е.В. Старжинская¹, инж.-технолог; ResearcherID: [E-2862-2019](https://orcid.org/0000-0002-4989-264X)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4989-264X>

А.М. Кряжев², д-р техн. наук, гл. технолог;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3287-6387>

С.И. Третьяков³, канд. техн. наук, проф.; ResearcherID: [S-2192-2019](https://orcid.org/0000-0003-1783-5349)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1783-5349>

А.А. Глуханов³, канд. техн. наук, доц.; ResearcherID: [AAM-4805-2021](https://orcid.org/0000-0002-0775-9613)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0775-9613>

¹ООО «Техсервис», ул. Мельникова, д. 1, г. Новодвинск, Архангельская обл., Россия, 164900; Lesochimik-lena@mail.ru

²ООО «Адвис Плюс», наб. Обводного канала, д. 150, корп. 363, оф. 232, Санкт-Петербург, Россия, 191011; kryazhev@advisplus.com

³Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; s.tretyakov@narfu.ru, a.gluhanov@narfu.ru

Поступила в редакцию 15.01.22 / Одобрена после рецензирования 19.04.22 / Принята к печати 22.04.22

Аннотация. На процесс выделения сульфатного мыла из черного щелока влияет большое число факторов: породный состав древесины, физические свойства и состав компонентов щелока. Основы процесса достаточно широко изучены, но влияние некоторых факторов требует дополнительных исследований. Вместе с тем в связи с разнообразием породного состава перерабатываемой древесины и различными условиями варки состав и свойства щелока могут значительно отличаться и выделение мыла на разных предприятиях не всегда подчиняется установленным исследованиями закономерностям. Целью работы стало определение оптимальных параметров для выделения сульфатного мыла из полуупаренного черного щелока от варки смешанных пород древесины, а также подбор расхода добавок, позволяющих увеличить выход сульфатного мыла. Исследование построено на принципах математического моделирования процессов и проведено в лабораторных условиях. Для получения математической модели процесса съема мыла в зависимости от выбранных переменных и определения оптимальных значений параметров процесса использовали метод планированного эксперимента в виде ротатабельного композиционного равномерного плана второго порядка. В ходе эксперимента варьировали следующие факторы: температуру, продолжительность отстаивания мыла и плотность щелока. По итогам эксперимента определены



оптимальные значения этих факторов для выделения сульфатного мыла из щелока, построена математическая модель процесса, найдены оптимальные параметры для эффективного отстаивания сульфатного мыла. Приведение производственных условий съема мыла к оптимальным может увеличить съем мыла с полуупаренных щелоков на 20 %. В результате оценки влияния добавок поверхностно-активных веществ различной природы в черный щелок разной плотности на полноту выделения сульфатного мыла подобраны их оптимальные дозировки, дающие наибольший положительный эффект – прирост съема мыла на 15 %.

Ключевые слова: регенерация сульфатных щелоков, сульфатное мыло, черный щелок, талловое масло, планированный эксперимент, параметры отстаивания, добавки для коагуляции

Для цитирования: Старжинская Е.В., Кряжев А.М., Третьяков С.И., Глуханов А.А. Выделение сульфатного мыла из щелоков от варки смешанных пород древесины // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 6. С. 178–192. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-6-178-192>

Original article

Sulphate Soap Separation from Wood Mixture Cooking Black Liquor

*Elena V. Starzhinskaya*¹, Process Engineer; ResearcherID: [E-2862-2019](https://orcid.org/0000-0002-4989-264X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4989-264X>

*Anatoly M. Kryazhev*², Doctor of Engineering, Chief Technologist;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3287-6387>

*Sergey I. Tret'yakov*³, Candidate of Engineering, Prof.; ResearcherID: [S-2192-2019](https://orcid.org/0000-0003-1783-5349),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1783-5349>

*Anatoliy A. Gluhanov*³, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [AAM-4805-2021](https://orcid.org/0000-0002-0775-9613), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0775-9613>

¹OOO “Tekhservis”, ul. Mel’nikova, 1, Novodvinsk, 164900, Russian Federation;

Lesochimik-lena@mail.ru

²OOO “Advis Plus”, nab. Obvodnogo kanala, 150, korp. 363, of. 232, Saint Petersburg,

191011, Russian Federation; kryazhev@advisplus.com

³Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy

Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; s.tret'yakov@narfu.ru[✉],

a.gluhanov@narfu.ru

Received on January 15, 2022 / Approved after reviewing on April 19, 2022 / Accepted on April 22, 2022

Abstract. The sulphate soap separation from black liquor is influenced by a large number of factors: wood species composition, physical properties and composition of liquor components. The bases of the process are widely researched, but the influence of some factors requires additional research. Meanwhile, due to the diversity of the processed wood species composition and different cooking conditions, the composition and properties of the liquor may differ significantly, and the soap separation at different mills does not always follow the patterns established in previous studies. The purpose of this research is to determine the optimal parameters for the sulphate soap separation from semi-steamed black liquor from the mixed wood cooking, as well as the consumption of additives to increase the sulphate soap yield. The research is based on the principles of mathematical modeling of processes and was



carried out in laboratory conditions. We used the method of a planned experiment in the form of a second-order rotatable compositional uniform plan in order to obtain a mathematical model of the soap skimming process, depending on the chosen variables and to determine the optimal values of the process parameters. In the experiment, the following factors were varied: temperature, soap settling time and liquor density. The optimal values of these factors for sulphate soap separation from black liquor were determined, a mathematical model of the process was developed, and the optimal parameters for the effective sulphate soap settling were determined as results of the experiment. Adjusting the soap skimming production conditions to the optimal can increase soap skimming from semi-steamed liquors by 20 %. As a result of evaluating the effect of adding surfactants of different nature to black liquor of different density on the completeness of sulphate soap separation, we have found their optimal dosages, which give the maximum positive effect – an increase in soap yield by 15 %.

Keywords: sulphate liquor regeneration, sulphate soap, black liquor, tall oil, planned experiment, settling parameters, additives for coagulation

For citation: Starzhinskaya E.V., Kryazhev A.M., Tret'yakov S.I., Gluhanov A.A. Sulphate Soap Separation from Wood Mixture Cooking Black Liquor. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2022, no. 6, pp. 178–192. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-6-178-192>

Введение

Выделение сульфатного мыла (СМ) из черного щелока (ЧЩ) – это неотъемлемая и необходимая часть регенерации химикатов при производстве сульфатной целлюлозы. От полноты протекания процессов выделения и сбора мыла зависит производительность оборудования для регенерации и даже выход готовой продукции, если имеются ограничения по работе содорегенерационного котла.

По окончании сульфатной варки ЧЩ отделяют от целлюлозной массы. Основной поток промывных вод поступает вместе с отработанным щелоком на выпарку. ЧЩ содержит омыленные экстрактивные вещества, лигнин и другие растворенные органические и минеральные вещества и имеет следующие параметры: плотность 1,03–1,06 г/см³, содержание сухих веществ (СВ) 7–15 %. В процессе концентрирования ЧЩ на выпарной станции создаются условия для выделения СМ путем отстаивания щелока в несколько стадий: после укрепления слабого щелока крепким до плотности 1,08–1,09 г/см³ и после первой очереди упаривания до 1,18–1,20 г/см³ [4, 5].

В основе выделения и сбора СМ лежит процесс мицеллообразования, зависящий от различных сырьевых и технологических факторов. При понижении температуры и отстаивании ЧЩ молекулы смолистых веществ агрегируются в мицеллы и выделяются из ЧЩ, всплывая в виде мыла. Размеры частиц в момент выделения мыла равны 0,3–0,4 мкм. Они очень быстро группируются в хлопья со средним размером 2–60 мкм и затем в более крупные агрегаты, которые, всплывая на поверхность ЧЩ, образуют рыхлую пену плотностью 0,2–0,6 г/см³ [5, 11, 14].

СМ является ценным побочным продуктом, который может быть переработан в талловое масло с целью получения смоляных и жирных кислот, необходимых для различных отраслей промышленности. Съем мыла – не только экономически целесообразный, но и технологически необходимый процесс подготовки щелоков к регенерации: при увеличении плотности щелока более

12–13 кг/м³ возникают нежелательные явления: например, вспенивание щелоков, нагар на трубках выпарных аппаратов, что вызывает отложения буркита (растворимого минерала, состоящего из солей сульфата и карбоната натрия), и продолжительность работы выпарной станции между промывками сокращается [7, 14, 16, 18]. Проблемы, возникающие при регенерации сульфатных щелоков, приводят к дополнительным затратам [16, 21, 22].

При отстаивании в отстойниках и мылоотделителях с ЧЩ можно снять до 60 % СМ, однако на практике удается получать только 40–50 % [4]. Есть различные способы повышения выхода мыла до 60–70 %: введение в ЧЩ катионоактивных или анионоактивных поверхностно-активных веществ (ПАВ) или гидрофобных низкомолекулярных соединений, флоатция, электрофлоатция, окисление ЧЩ, добавка электролитов [9, 10, 12, 15, 16, 19, 20, 23].

Несмотря на большое количество вариантов технических решений, проблема низкого съема мыла остается актуальной. В последние годы появились и успешно применяются добавки для варки древесины, которые положительно влияют на процессы получения целлюлозы, но негативно сказываются на выделении смолистых веществ из ЧЩ. Например, солюбилизаторы – вещества, которые растворяют частички смолы, препятствуя ее налипанию на сетку бумагоделательной машины и размольную аппаратуру, но в то же время затрудняют мицеллообразование, так как при солюбилизации часть смолистых веществ переходит в раствор и в формировании частиц мыла не участвует, образующиеся частицы имеют меньший размер и на их всплывание требуется больше времени [6, 8].

Еще одной причиной ухудшения съема СМ может служить увеличение объемов варки целлюлозы и, соответственно, количества ЧЩ при сохранении прежнего числа баков для отстаивания. В этом случае время на отстаивание сокращается и часть мыла не успевает всплывать на поверхность. Также имеет место смешение щелоков от варки целлюлозы и полуцеллюлозы. Последние характеризуются более низким содержанием сухих веществ и отличаются составом минеральной и органической части от первых, что в свою очередь влияет на конечный состав смеси щелоков и условия выделения мыла.

Исследователями определены оптимальные условия для выделения СМ из ЧЩ [1, 4, 5, 13]. Изучены были преимущественно щелока от варки высокосмолистых пород древесины. В работе [4] пробы щелока получены от варки низкосмолистой древесины – смолистость сырья составляла менее 2 %. Отбор проб производился в холодный период – с ноября по март. Содержание экстрактивных смолистых веществ в сырье в этот период достигает максимума (по данным предприятия). Однако выход мыла на предприятии наблюдался неудовлетворительный.

В последнее время большое распространение получает применение в целях повышения выхода СМ добавок ПАВ различных природы и состава [2, 9, 19]. Для щелоков разных предприятий наиболее эффективными оказываются разные добавки, т. е. для условий конкретного предприятия необходим подбор определенного продукта. В настоящем исследовании проведена оценка влияния на съем СМ добавок нескольких ПАВ-содержащих продуктов из числа ранее себя зарекомендовавших.

Цель исследования – определение оптимальных параметров для выделения СМ из полуупаренного ЧЩ от варки смешанных пород древесины, а также подбор расхода добавок, позволяющих увеличить выход СМ.

Для достижения цели были определены следующие задачи:

разработать полиномиальную модель процесса выделения СМ из полуупаренного ЧЩ от варки смешанных пород древесины путем постановки факторного эксперимента на примере щелоков Архангельского ЦБК;

найти оптимальные значения параметров отстаивания СМ из смешанного полуупаренного ЧЩ, построив поверхности отклика по разработанной полиномиальной модели процесса;

оценить влияние различных добавок (электролиты, ПАВ) на процесс выделения СМ из ЧЩ различной плотности на примере щелоков Архангельского ЦБК;

подобрать оптимальную дозировку добавок для повышения выхода СМ из укрепленных и полуупаренных ЧЩ от варки смешанных пород древесины.

Объекты и методы исследования

Определение оптимальных параметров выделения СМ из полуупаренных ЧЩ смешанных пород древесины. В качестве объекта исследования в планированном эксперименте был взят полуупаренный ЧЩ Архангельского ЦБК от сульфатной варки еловой древесины с примесью ($\approx 10\%$) березовой. Для достижения необходимой концентрации СВ использовали добавку слабого либо плотного ЧЩ. В исходном щелоке определяли содержание СВ, остаточной эффективной щелочи в пересчете на Na_2O ($\text{Ш}_{\text{эфф}}$), плотность, а также содержание остаточного таллового масла ($\text{ТМ}_{\text{ост}}$) [17].

ЧЩ был отобран из производственных линий с 3 точек (табл. 1): слабый щелок до отстаивания, полуупаренный щелок до отстаивания и плотный щелок на сжигание.

Таблица 1

Характеристика исходного ЧЩ Characteristics of the original black liquor

Точка отбора	СВ, %	$\text{Ш}_{\text{эфф}}$, г Na_2O /л	Плотность, г/см ³	$\text{ТМ}_{\text{ост}}$, кг/т а.с.в. ЧЩ*
Слабый	14	2,9	1,046	19,5
Полуупаренный	30	8,6	1,155	13,2
Плотный	58	7,7	1,320	7,7

*Абсолютно сухое вещество ЧЩ.

Исходя из данных табл. 1 по $\text{ТМ}_{\text{ост}}$ на I стадии отстаивания (со слабых щелоков) было снято 32 % от исходного содержания мыла в ЧЩ и 28 % – на II стадии (с полуупаренных 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 [3]. В ходе эксперимента варьировали следующие факторы (табл. 2): температуру отстаивания щелока (x_1), его плотность (x_2) и продолжительность отстаивания (x_3).

Таблица 2

Значения и интервалы варьирования факторов эксперимента
The value and intervals of experimental factors variation

Фактор	Значение фактора при уровне					Интервал варьирования
	-1,682	-1	0	1	1,682	
Температура, °С	55	65	80	95	105	15
Плотность, г/см ³	1,143	1,150	1,160	1,170	1,176	10
Продолжительность отстаивания, ч	3,2	3,5	4,0	4,5	4,8	0,5

В качестве выходного параметра Y был выбран выход СМ, %, от его исходного содержания в исследуемом ЧЩ, определяемый по формуле

$$B_{\text{см}} = \frac{TM_0 - TM_1}{TM} \cdot 100,$$

где 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 СМ 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 (табл. 3) в термостате при температуре, соответствующей условиям опытов. По истечении заданного времени 200 см³ щелока сливали из нижней части емкости и измеряли в отобранной пробе остаточное содержание таллового масла TM_1 .

Определение эффективности добавок для выделения СМ из щелоков от варки смешанных пород древесины. Чтобы испытать эффективность добавок для выделения СМ из слабого ЧЩ от варки смешанных пород древесины, образцы отбирали из производственных линий щелока Архангельского ЦБК.

В табл. 3 показаны данные о составе ЧЩ до и после съема мыла на I стадии (со слабых щелоков) в производственных условиях без добавок. Выход СМ, найденный по приведенной выше формуле, в пересчете на талловое масло составил 4,5 кг/т а.с.в. ЧЩ, или 31 % от содержания таллового масла в щелоке.

Таблица 3

Характеристики сульфатного щелока, отобранного до и после отстаивания
в баках выпарной станции

Characteristics of sulphate liquor collected before and after settling
in the evaporation station tanks

Точка отбора	Плотность, г/см ³	Щ _{эфф} , г/л	СВ, %	TM _{ост} , кг/т а.с.в. ЧЩ
Слабый ЧЩ (до съема СМ)	1,047	3,1	10,5	14,4
Полуупаренный ЧЩ (после съема мыла*)	1,135	3,5	26,0	10,0

*Параметры полуупаренного щелока здесь и далее приведены после съема мыла со слабых и укрепленных щелоков, но до снятия с полуупаренных щелоков.

В целях проверки эффективности добавок для выделения СМ из полуупаренного ЧЩ от варки смешанных пород древесины образцы отбирали из производственных линий щелока Архангельского ЦБК в 3 точках: укрепленная смесь черного сульфатного щелока от варки хвойной небеленой целлюлозы и нейтрально-сульфитного щелока от варки лиственной полуцеллюлозы, полуупаренная смесь щелоков, упаренная смесь щелоков. Характеристики взятых проб щелока приведены в табл. 4.

Таблица 4

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

Characteristics of mixed liquor collected before and after settling in the evaporation station tanks

Точка отбора	Плотность, г/см ³	Щ _{эфф} , г/л	СВ, %	ТМ _{ост} , кг/т а.с.в. ЧЩ
Смесь укрепленных щелоков (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 щелок (на сжигание)	1,335	14,4	54,7	11,4

Данные из табл. 4 показывают, что в производственных условиях без добавок на I стадии было снято 33 % СМ и 9 % – на II стадии. Общая производительность баков по съему СМ составила 42 % в пересчете на талловое масло.

Хранение отобранных на производстве проб осуществляли в плотно закрытой таре. Перед взятием проб непосредственно для испытаний весь объем ЧЩ нагревали до 90 °С, после чего усредняли пробу перемешиванием в течение 5 мин с частотой 500 об./мин. Далее отбирали 1,5 дм³ вещества, перемешивали в течение 1 мин и делили на 3 пробы по 0,5 дм³ (2 параллельных пробы и 1 холостая). В 2 пробы добавляли химикат в определенном количестве и перемешивали каждую из 3 проб в течение 3 мин при частоте 500 об./мин. Готовую пробу помещали в сосуд с нижним сливом в термостат при температуре 80 °С и выдерживали в течение 4 ч. По прошествии заданного времени отбирали часть ЧЩ через нижнее отверстие в количестве 200 см³ и определяли в нем остаточное содержание таллового масла, эффективной щелочи, сухих веществ и плотность [17, 18].

Эффективность добавок оценивали по выходу СМ в пересчете на талловое масло по приведенной выше формуле.

Результаты исследования и их обсуждение

Оптимальные параметры выделения СМ из полуупаренных ЧЩ смешанных пород древесины. Результаты проведенного факторного 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 ЧЩ:

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

В соответствии с уравнением в установленном интервале варьирования большее влияние на выделение мыла оказывает температура, причем ее влияние отрицательно, продолжительность и плотность воздействуют на процесс в меньшей степени. Положительный знак при коэффициенте b_{23} и его высокое значение, равное 4,20, указывают на значительное влияние фактора x_2 на отклик и усиление этого влияния при увеличении уровня фактора x_3 . Применительно к процессу выделения СМ можно сказать, что для повышения его выхода необходимо снижать температуру, а плотность и продолжительность увеличивать, причем чем больше плотность, тем больше продолжительность отстаивания.

Значимость коэффициентов оценивали 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 СМ из полуупаренного ЧЩ [3].

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

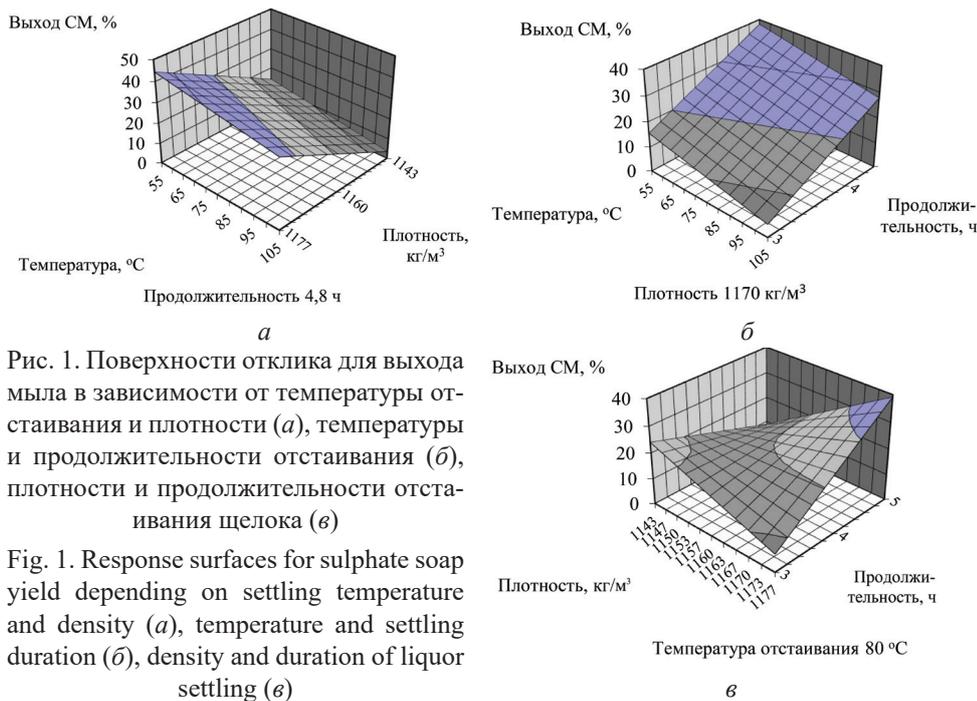


Рис. 1. Поверхности отклика для выхода мыла в зависимости от температуры отстаивания и плотности (а), температуры и продолжительности отстаивания (б), плотности и продолжительности отстаивания щелока (в)

Fig. 1. Response surfaces for sulphate soap yield depending on settling temperature and density (a), temperature and settling duration (б), density and duration of liquor settling (в)

Выявлены следующие закономерности. При продолжительности отстаивания 4,8 ч выход мыла увеличится при плотности 1160 кг/м³ и более. Температура отстаивания может варьироваться, при этом ее повышение требует увеличения плотности ЧЩ (рис. 1, а). При 105 °С плотность необходимо поддерживать на уровне не ниже 1,173 г/см³. При такой достаточно высокой плотности мицеллы мыла хорошо агрегируются, снижение температуры также способствует лучшей коагуляции частиц мыла, но вместе с тем увеличивается вязкость щелока, что не способствует быстрому всплыванию агрегатов.

При плотности 1,170 г/см³ с ростом температуры увеличивается время на отстаивание. Для достижения выхода более 30 % при температуре 95 °С необходимо, чтобы время отстаивания составило не менее 4,6 ч (рис 1, б), при температуре 55 °С потребуется 4,1 ч. Повышение температуры увеличивает время отстаивания, так как растёт скорость поступательного и колебательного движения молекул, что в свою очередь не способствует коагуляции мыла.

При температуре отстаивания 80 °С (рис. 1, в) на выделении мыла положительно сказывается рост плотности от 1,167 г/см³, время отстаивания при этом составит больше 5 ч. Увеличение плотности до 1,173 г/см³ снижает время отстаивания до 4,6 ч. Повышение плотности способствует сближению частиц, поэтому они быстрее коагулируют и всплывают, при этом уменьшается время отстаивания щелока.

В производственных условиях максимальный выход СМ из полуупаренного ЧЩ составил 28 % от исходного содержания СМ и был получен при следующих условиях выделения СМ: плотность ЧЩ – 1,157 г/см³, температура и продолжительность отстаивания – 85 °С и 5–12 ч соответственно. 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 °С.

Оптимальными условиями для отстаивания полуупаренного ЧЩ от варки смешанных пород древесины можно считать температуру 80–85 °С, плотность 1,167–1,170 г/см³, продолжительность отстаивания при этом составит не менее 5 ч, максимальная продолжительность в ходе эксперимента не установлена. Полученные оптимальные параметры отстаивания подтверждают результаты исследований других авторов, однако съём мыла по-прежнему неудовлетворительный. В щелоке остается значительное количество коллоидного и молекулярно-растворенного мыла, извлечь которое можно путем использования добавок.

Определение эффективности добавок для выделения СМ из щелоков от варки смешанных пород древесины. Во второй части исследования проверяли эффективность воздействия различных ПАВ и электролитов на выход СМ из черных и смешанных щелоков различной плотности. Положительное действие добавок для выделения СМ связано с понижением ζ-потенциала коллоидных частиц мыла и их флокуляцией.

Для увеличения выхода мыла из слабого щелока (см. табл. 3) были испытаны добавки Nalco 74-418 – неионогенное ПАВ, Gradochem-100 – комбинированная добавка и Gradochem-200 – дестабилизатор эмульсии мыла. Испытания проводили на слабом щелоке, как это рекомендовано производителями добавок. Расход варьировался от 30 до 60 г/м³. Результаты представлены в табл. 5 и на рис. 2.

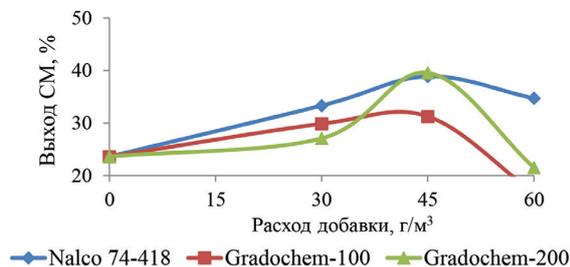
Таблица 5

Содержание остаточного таллового масла до и после отстаивания слабого щелока и отстаивания с добавками, кг/т а.с.в. ЧЩ

The residual tall oil content before and after settling of weak liquor and settling with additives, kg/t of black liquor absolute dry matter

До отстаивания	После отстаивания без добавки	После применения добавки								
		Nalco 74-418			Gradochem-100			Gradochem-200		
		при расходе добавки, г/м ³								
		30	45	60	30	45	60	30	45	60
14,4	11	9,6	8,8	9,4	10,1	9,9	12	10,5	8,7	11,3

Рис. 2. Сравнение добавок для увеличения съема мыла
Fig. 2. Comparison of additives to increase sulphate soap yield



В лабораторных условиях все добавки положительно влияют на съем мыла. Отстаивание без химиката позволяет снять 24 % СМ от его исходного содержания. При использовании добавок Nalco74-418 и Gradochem-200 выход мыла немного больше, чем при использовании Gradochem-100. Добавка Nalco 74-418 хорошо работает при всех дозировках, максимальный выход мыла – 39 % – был получен при расходе химиката 45 г/м³. Gradochem-200 при расходе 45 г/м³ также показал хороший результат – 31 % снятого мыла. С помощью добавок со слабых щелочей можно дополнительно получить 7–15 % СМ в пересчете на талловое масло на I стадии съема. Эти же добавки были протестированы на полуупаренном щелоке при оптимальной дозировке 45 г/м³. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

Таблица 6

Содержание остаточного таллового масла до и после отстаивания полуупаренного щелока и отстаивания с добавками, кг/т а.с.в. ЧЩ
The residual tall oil content before and after settling of semi-steamed liquor and settling with additives, kg/t of black liquor absolute dry matter

До отстаивания	После отстаивания без добавки	После применения добавки	
		Nalco 74-418	Gradochem-200
10,0	9,9	8,6	7,7

По данным табл. 6 видно, что добавки позволяют снять большее количество мыла по сравнению с обычным отстаиванием. Использование добавок Nalco 74-418 и Gradochem-200 позволило увеличить выход соответственно на 9 и 15 % от исходного содержания СМ в ЧЩ (рис. 3).



Рис. 3. Выход СМ из полуупаренного ЧЩ

Fig. 3. Sulphate soap yield from semi-steamed black liquor

Далее испытывали смесь слабого сульфатного и нейтрально-сульфитного щелоков от варки хвойной небеленой целлюлозы и полуупаренной смеси сульфатного и нейтрально-сульфитного щелоков от варки хвойной небеленой целлюлозы (см. табл. 4). Смесь имеет низкую концентрацию щелочи. Снижение концентрации происходит вследствие смешения сульфатного щелока, который после варки содержит остаточной эффективной щелочи 2,3 г/л в пересчете на Na_2O , с нейтрально-сульфитным, не содержащим активной щелочи, так как процесс не предполагает ее использования. Растворимость мыла в щелоке минимальна при содержании эффективной щелочи 8–10 г/л [17], соответственно, чем ближе значение к этому диапазону, тем лучше съем мыла.

В данной серии опытов нами предложено повышать концентрацию электролитов в слабом щелоке путем добавления NaOH , Na_2SO_4 и упаренного ЧЩ, который содержит больше электролитов, в том числе NaOH .

Электролит добавляли в количестве 3, 5 и 7 г/л. NaOH и упаренный ЧЩ вводили в виде растворов, Na_2SO_4 – в сухом виде. Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Влияние добавки электролита на остаточное содержание таллового масла в смеси щелоков, кг/т а.с.в. ЧЩ

The effect of electrolyte addition on the tall oil residual content in the liquor mixture, kg/t of black liquor absolute dry matter

До отстаивания	После отстаивания без добавки	После применения добавки							
		NaOH			Na_2SO_4			Упаренный ЧЩ	
		при расходе электролита (в ед. Na_2O), г/л							
		3	5	7	3	5	7	3	5
19,8	11,5±0,5	10,8	10,5	10,5	11,4	9,7	9,6	9,8	7,7

Добавка электролитов в виде NaOH , Na_2SO_4 и упаренного ЧЩ положительно повлияла на выход мыла (рис. 4). С ростом концентрации выход СМ повышался. Применение сульфата натрия и гидроксида натрия эффективно при расходе 3 и 5 г/л, при увеличении расхода электролитов до 7 г/л значительного роста выхода не наблюдалось. Добавка упаренного ЧЩ также положительно отразилась на выходе СМ из ЧЩ.

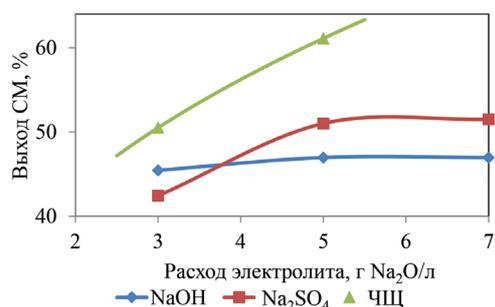


Рис. 4. Влияние добавки электролита на выход СМ

Fig. 4. The effect of electrolyte addition on the sulphate soap yield

Съем мыла со смешанного укрепленного щелока можно увеличить на 14 % от исходного содержания при использовании гидроксида натрия в количестве 5 г/л щелока. Сульфат натрия при том же расходе позволяет повысить выход мыла на 18 % – добавка электролитов в виде упаренного ЧЩ в количестве 5 г/л – на 28 % от исходного содержания.

Полуупаренный ЧЩ содержит достаточное количество остаточной эффективной щелочи, после всплытия крупных мицелл в щелоке остаются коллоидно-растворенные мыла. Для увеличения съема СМ с полуупаренного ЧЩ испытали добавку фирмы «Релен», которая представляет собой водный раствор анионных ПАВ. Результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты испытания химиката «Релен» на полуупаренном смешанном щелоке.

Содержание таллового масла, кг/т а.с.в. ЧЩ

The test results of the chemical “Relen” with semi-steamed mixed liquor.

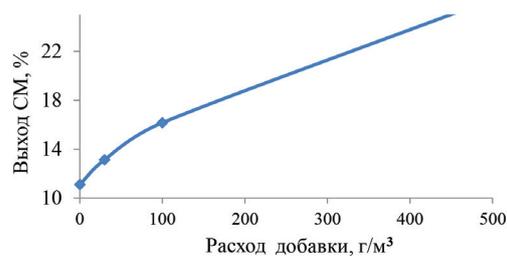
The tall oil content, kg/t of black liquor absolute dry matter

До отстаивания	После отстаивания	После применения добавки в количестве, г/м ³		
		30	100	500
13,2±0,2	11,0±0,2	10,6±0,3	10±1	8±0,5

Применение добавки «Релен» показало хорошие результаты. Увеличение расхода добавки повышает выход СМ. Максимальный выход мыла (рис. 5) наблюдался при расходе добавки 500 г/м³ и составил 26 %, что на 15 % больше, чем при обычном отстаивании.

Рис. 5. Влияние добавки «Релен» на выход СМ

Fig. 5. The effect of “Relen” addition on the sulphate soap yield



Выводы

1. В ходе эксперимента разработана полиномиальная модель процесса выделения сульфатного мыла из полуупаренного черного щелока от варки смешанных пород древесины.

2. Определены оптимальные условия для выделения мыла из полуупаренного черного щелока: продолжительность отстаивания – 4,8–5 ч, плотность щелока – 1,160–1,173 г/см³, температура отстаивания – 80–85 °С.

3. Добавки химикатов Nalco 74-418 и Gradochem-200 при дозировке 45 г/м³ позволяют увеличить выход сульфатного мыла из слабого черного щелока на 9–15 %.

4. При низком содержании электролитов добавка NaOH, Na₂SO₄ и плотного черного щелока к укрепленным смешанным щелокам увеличивает съем сульфатного мыла (для исследованных щелоков – соответственно на 14, 18 и 28 % от содержания мыла в исходном черном щелоке).

5. Добавка химиката «Релен» к полуупаренным смешанным щелокам в количестве от 30 до 500 г/м³ также позволяет увеличить выход СМ от его исходного содержания в щелоке на 2–15 %. Причем выход мыла возрастает пропорционально повышению расхода химиката.

6. Результаты эксперимента могут быть применены предприятиями, производящими сульфатную целлюлозу из смешанных низкосмолистых пород

древесины и имеющими проблемы недостаточности извлечения сульфатного мыла. Величина достигнутых эффектов в производственных условиях может отличаться от значений, полученных в данном лабораторном исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Алферова Л.А. Выделение сульфатного мыла из черных щелоков // Лесохимия и подсочка. 1972. № 2. С. 16–17.

Alferova L.A. Sulphate Soap Separation from Black Liquors. *Lesokhimiya i podsochka*, 1972, no. 2, pp. 16–17. (In Russ.).

2. Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю., Филиппов А.П., Смит Р.А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неионогенного поверхностно-активного вещества // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 6. С. 224–232.

Andranovich O.S., Demiantseva E.Yu., Filippov A.P., Smit R.A. Sulphate Soap Demulsifying with Addition of Non-Ionic Surfactant. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2019, no. 6, pp. 224–232. (In Russ.). <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.6.224>

3. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И. Расчеты в планировании эксперимента. Архангельск: АГТУ, 2008. 124 с.

Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Tret'yakov S.I., Zhabin V.I. *Calculations in Planning an Experiment*. Arkhangelsk, ASTU Publ., 2008. 124 p. (In Russ.).

4. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М., Соколова А.А., Филиппов Б.С., Мариев А.А., Тиранов П.П., Третьяков С.И., Новозhilов Е.В., Гельфанд Е.Д., Селянина Л.И., Борисов Г.В. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с.

Bogomolov B.D., Sapotnitskiy S.A., Sokolov O.M., Sokolova A.A., Filippov B.S., Mariyev A.A., Tiranov P.P., Tret'yakov S.I., Novozhilov E.V., Gelfand E.D., Selyanina L.I., Borisov G.V. *Processing of Sulphate and Sulfite Liquors*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 360 p. (In Russ.).

5. Головин А.И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А., Жукова И.П., Киприанов А.И., Прохорчук Т.И., Ковалев В.Е. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 288 с.

Golovin A.I., Trofimov A.N., Uzlov G.A., Zhukova I.P., Kiprianov A.I., Prokhorchuk T.I., Kovalev V.E. *Wood Chemical Products of Sulphate Pulp Production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 288 p. (In Russ.).

6. Личутина Т.Ф., Сажинов А.А., Краснова О.М. Совершенствование технологии выделения сульфатного мыла с применением поверхностно-активных веществ // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1985. № 4. С. 18–20.

Lichutina T.F., Sazhinov A.A., Krasnova O.M. Improving the Sulphate Soap Separation Technology with the Use of Surfactants. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'*, 1985, no. 4, pp. 18–20. (In Russ.).

7. Маслов В.А., Колобов Ю.В., Личутина Т.Ф. и др. Потери компонентов древесины в процессе открытого кучевого хранения щепы // Бумаж. пром-сть. 1974. № 3. С. 14–15.

Maslov V.A., Kolobov Yu.V., Lichutina T.F. et al. Loss of Wood Components during Open Pile Storage of Wood Chips. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1974, no. 3, pp. 14–15. (In Russ.).

8. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II / под ред. В.А. Столярова. СПб.: Профессионал, 2005. 1142 с.

New Handbook of Chemist and Technologist. Raw Materials and Products of the Industry of Organic and Inorganic Substances. Part II. Ed by V.A. Stolyarov. Saint Petersburg, Professional Publ., 2005. 1142 p. (In Russ.).

9. Парфенова А.В., Демьянцева Е.Ю. Коагуляция органических веществ древесины в отработанных щелоках целлюлозно-бумажного производства // Инновационные технологии в науке и образовании: сб. ст. X Междунар. науч.-практ. конф. Пенза: Наука и Просвещение, 2019. С. 19–21.

Parfenova A.V., Demyantseva E.Yu. Coagulation of Wood Organic Substances in Waste Liquors of Pulp and Paper Production. *Innovative Technologies in Science and Education: Collection of Academic Papers of the 10th International Scientific and Practical Conference.* Penza, Nauka i Prosveshcheniye Publ., 2019, pp. 19–21. (In Russ.).

10. Патент 2570710 С2 РФ, МПК С11В 13/02. Способ выделения концентрированных порций продукта, состоящего из мыла таллового масла, из смеси черного щелока и продукта, состоящего из мыла таллового масла, и устройства для этого концентрированного продукта, состоящего из мыла таллового масла, и/или отделенного черного щелока: № 2012131912/13: заявл. 28.12.2010; опубл. 10.12.2015 / А.Г. Хофстедт (Швеция).

Khofstedt A.G. *Extraction of Concentrated Portions of Product Consisting of Tall Oil Soap, of Mix of Black Alkali Liquor and Product Consisting of Tall Oil Soap, and Device for This Concentrated Product Consisting of Tall Oil Soap and/or Separated Black Alkali Liquor.* Patent RF no. RU 2 570 710 C2, 2011. (In Russ.).

11. Полубояринов О.И., Зарудная Г.И. Лесосырьевая база России // Технология целлюлозно-бумажного производства. Т. 1, ч. 1. СПб.: Политехника, 2002. С. 13–25.

Poluboyarinov O.I., Zarudnaya G.I. Forest Raw Material Base of Russia. *Technology of Pulp and Paper Production.* Vol. 1, part 1. Saint Petersburg, Politekhnik Publ., 2002, pp. 13–25. (In Russ.).

12. Свиридов В.В., Гомзииков А.И., Тагильцева В.С., Скрялев Л.Д., Узлов Г.А. Влияние технологических факторов на выделение сульфатного мыла из щелоков // Бумаж. пром-сть. 1980. № 1. С. 22–24.

Sviridov V.V., Gomzikov A.I., Tagil'tseva V.S., Skrylev L.D., Uzlov G.A. Influence of Technological Factors on Sulphate Soap Separation from Liquors. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1980, no. 1, pp. 22–24. (In Russ.).

13. Селянина Л.И., Селянина С.Б. Переработка низкокачественного сульфатного мыла: моногр. Архангельск: АГТУ, 2008. 208 с.

Selyanina L.I., Selyanina S.B. *Recycling of Low-Quality Sulphate Soap*: Monograph. Arkhangelsk, ASTU Publ., 2008. 208 p. (In Russ.).

14. 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.

Feigus E.I., Khramenkov B.A. Collection of Sulphate Soap and Operation of Evaporation Plants in a Closed System Water Consumption. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1994, iss. 11-12, pp. 16–18. (In Russ.).

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

Kharlamova A.N., Demyantseva E.Yu. Investigation of Mixed Micelles of Nonionic and Cation Surfactants in Aqueous Solutions. *Vestnik molodykh uchenykh SPGUTD*, 2018, no. 1, pp. 8–12. (In Russ.).

16. 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.

Tsvetkov A.A., Bogdanovich N.I., Selyanina S.B. Sulphate Soap Extraction as a Way to Increase the Efficiency of the Pulp and Paper Enterprise. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2014, no. 7, pp. 58–61. (In Russ.).

17. *Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor*. Test Method T 625 CM-1985. TAPPI, 1985. 7 p.

18. Foran C.D. *Tall Oil Soap Recovery*. Savannah, Arizona Chemical Company, 2008. 49 p.

19. 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. *Proceedings of the Engineering, Pulping, and PCE&I Conference*. Atlanta, GA, TAPPI, 2004.

20. Svarz J.J., Duggirala P.Y., Worley G.E. *Additives for Increasing the Separation Yield of Tall Oil Soap from Black Liquors*. Patent US no. US 7,504,478 B2, 2009.

21. Tikka P. *Chemical Pulping. Part 2. Recovery of Chemicals and Energy*. Finland, Paperi ja Puu Oy, 2008. 383 p.

22. Tikka P., Kovasin K., Laxen T. Solving Soap and Turpentine Related Process Problems in Softwood Kraft Mills. *Pulp & Paper Canada*, 2002, vol. 103(6), pp. T149–T154.

23. Tourtellotte J.F. *Recovery of Soap Fraction from Recycle Impregnating Cooking Liquor in a Continuous Rapid Pulping System*. Patent US no. 3,562,096, 1971.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article