

УДК 668.473

***С.И.Третьяков***

Третьяков Сергей Иванович родился в 1946 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет около 70 печатных трудов в области химической переработки древесины.



### **ВЫДЕЛЕНИЕ ТАЛЛОВОГО МАСЛА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА**

Определены оптимальные условия разделения реакционной смеси с использованием ультразвуковой обработки в процессе выделения таллового масла при разложении сульфатного мыла.

сульфатное мыло, талловое масло, разложение, отстаивание, ультразвуковая обработка.

Существующая на сульфатно-целлюлозных предприятиях России технология переработки сульфатного мыла с получением таллового масла, жирных и смоляных кислот оправдала себя недостаточно; технологические операции и оборудование не отвечают современным требованиям; отмечено плохое разделение на составляющие образовавшейся реакционной смеси талловое масло–солевой раствор–лигнин; имеет место большое количество нежелательных примесей в сыром талловом масле; значительны потери таллового масла со шламом; велики расходы химикатов; загрязнены стоки; газозовые выбросы содержат сероводород, меркаптаны.

К настоящему времени назрела необходимость принципиально новых решений в технологии сбора и переработки сульфатного мыла. С учетом возможного применения нетрадиционных методов для осуществления более полного отделения таллового масла от солевого раствора реакционной смеси (кислой воды) нами предложено использовать поле ультразвуковых колебаний (УЗК). Вопросам применения ультразвука в различных технологических процессах посвящен ряд монографий [1, 3, 5, 6].

По своей природе УЗК частотой свыше 10 кГц не отличаются от упругих колебаний слышимого диапазона частот и инфразвука с частотой ниже 10 кГц. При превышении некоторого предельного для данной среды значения частоты ультразвука в ней возникают новые физические явления: давление излучения, акустические потоки, акустическая кавитация – разрыв сплошности жидкости и возникновение отрицательного (растягивающего) давления, приводящего к образованию пузырьков. При прохождении акустической волны пузырек схлопывается, происходит локальное концентрирование

ние кумулятивной энергии высокой плотности. При этом внутри пузырька температура мгновенно повышается до 3400 ... 4000 К, давление достигает около 30 МПа, на его поверхности накапливается электрический заряд, создающий электрическое поле напряженностью до  $10^{11}$  В/м. Продолжительность жизни пузырька равна  $10^{-8}$  с.

УЗК могут инициировать физические, физико-химические, химические и биологические явления. В частности, в устойчивых эмульсиях размывается поверхность раздела фаз, изменяются уровень и знак поверхностных электрических зарядов. Возникающие струи приводят к кавитационному движению частиц неоднородной среды. Длина кавитационных струй зависит от вязкости жидкости и частоты УЗК и определяется по формуле

$$l = (v / y)^{0.5},$$

где  $l$  – длина кавитационной струи, м;

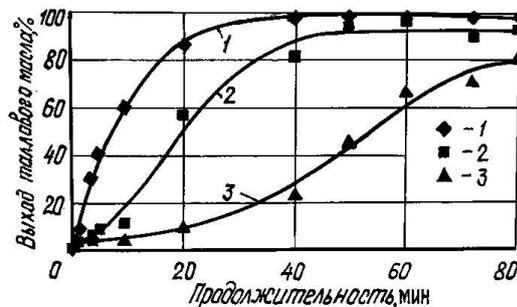
$v$  – кинематическая вязкость жидкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$y$  – частота УЗК, Гц ( $\text{с}^{-1}$ ).

Экспериментальные исследования проводили на лабораторной установке, включающей реактор для разложения сульфатного мыла серной кислотой, дегазатор, помещенный в ультразвуковую (УЗ) ванну УМ-2 с частотой 25 кГц и мощностью 140 Вт и отстойник реакционной среды [2, 4]. Установка позволяла моделировать условия работы промышленной системы периодического и непрерывного действия.

Результаты изучения динамики разделения реакционной смеси представлены на рис. 1. В отсутствие УЗК отделение кислой воды происходило почти равномерно в течение 1 ч. Выделение таллового масла отмечено через 30 мин после начала отстаивания. Количество неразделившейся эмульсии составило 40 % от объема реакционной смеси. В опыте с открытым дозревателем наблюдалось достаточно быстрое оседание сильно замутненной кислой воды, практически прекратившееся через 15 мин. Конечный объем водной фазы был несколько больше, чем в предыдущем опыте. При доотстаивании в делительной воронке водный слой осветлился за счет оседания шлам-лигнина. Индукционный период на кривой выделения таллового масла равен периоду ультразвуковой (УЗ) обработки, продолжительность стадии выделения снизилась незначительно, а выход масла несколько возрос. По этой причине объем неразделившейся смеси составил около 25 %, при-

Рис. 1. Динамика выделения таллового масла из реакционной смеси: 1 – ультразвуковая обработка смеси, полученной без дегазации; 2 – ультразвуковая обработка частично дегазированной смеси; 3 – контрольный опыт без ультразвука



чем она содержала меньше влаги. При наложении ультразвукового поля наблюдалось хаотичное перемещение пузырьков газа в объеме пробы, сопровождаемое интенсивным их выделением. В течение 3 мин происходило формирование водного и масляного слоев. В данном опыте наблюдалось наиболее полное фазовое разделение реакционной смеси.

Полученный эффект можно объяснить явлением ультразвуковой кавитации. В возникающей под действием кавитации ударной волне развиваются большие местные мгновенные давления, приводящие к механическому разрушению адсорбционного слоя лигнина, в результате чего коалесценция капель и их отделение из эмульсии происходит быстрее, чем в отсутствие ультразвука. Явлением кавитации объясняется и усиление ультразвукового воздействия на смесь, полученную без дегазации. В этом случае в системе находится больше центров образования кавитационных полостей, поэтому кавитационный эффект более ярко выражен.

Для проверки правильности вывода о роли реакционных газов в процессе разделения реакционной смеси проведен эксперимент по изучению динамики дегазации системы. В случае, когда центрами образования кавитационных полостей являются пузырьки газа, кавитация сопровождается интенсивной дегазацией системы. Результаты определения газосодержания реакционной смеси представлены на рис. 2.

При отсутствии ультразвука пузырьки газа передвигаются в жидкости медленно, и дегазация протекает равномерно в течение длительного времени. В акустическом поле скорость перемещения пузырьков возрастает, поэтому дегазация происходит интенсивнее и заканчивается быстрее. Причем, под действием ультразвука из смеси выделяется газов больше, чем в контрольных опытах. Скорость дегазации смеси, полученной в открытом реакторе, почти не изменяется; конечная величина газонасыщения смеси при ее УЗ обработке и в контрольном опыте совпадает со значениями для смеси из закрытого реактора. Однако количество выделившихся газов в данном случае гораздо меньше, так как большая их часть удаляется из смеси непосредственно в момент образования в ходе реакции разложения. Таким образом, на эффективность ультразвукового воздействия влияет газосодержание поступающей реакционной смеси.

Для установления оптимального режима процесса отстаивания исследовано влияние на эффективность УЗ обработки следующих режимных



Рис. 2. Зависимость газосодержания реакционной смеси от продолжительности дегазации: 1, 2 — ультразвуковая дегазация; 1', 2' — контрольный опыт без ультразвука; 1, 1' — смесь из закрытого реактора; 2, 2' — смесь из открытой емкости

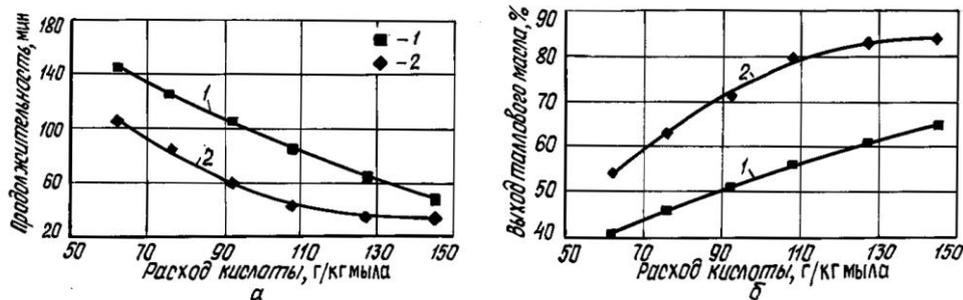


Рис. 3. Влияние расхода кислоты на продолжительность стадии всплывания таллового масла: (а) и его выход из эмульсии (б): 1 – контрольный опыт, 2 – ультразвуковая обработка

параметров процесса разложения: расход серной кислоты, степень разбавления подаваемого сульфатного мыла, содержание в нем лигнина. Исследовано также влияние температуры и продолжительности ультразвуковой обработки реакционной смеси на выход, состав и продолжительность выделения из эмульсии продуктов разложения.

Влияние относительного расхода кислоты на продолжительность разделения реакционной смеси и выход продуктов ее разрушения представлено на рис. 3. В ультразвуковом поле как на стадии отделения кислой воды, так и на стадии всплывания масла минимальное значение продолжительности разделения наблюдалось при стехиометрическом расходе кислоты (рис. 3, а). При уменьшении количества подаваемой кислоты смесь разделялась значительно хуже. Это происходило по той причине, что непрореагировавшее мыло оказывало дополнительное стабилизирующее действие на образующуюся при разложении эмульсию.

Доказательством подобного заключения может служить и наблюдающееся снижение выхода таллового масла как в ультразвуковом поле, так и в его отсутствие (рис. 3, б). При подаче на разложение избытка кислоты происходило увеличение продолжительности отделения кислой воды в ультразвуковом поле, поскольку с ростом плотности реакционной смеси интенсивность проходящих УЗК снижается.

Во второй серии опытов изменяли влажность подаваемого на разложение раствора сульфатного мыла. Результаты УЗ обработки (рис. 4) показывают, что повышенная продолжительность разделения смеси при малом разбавлении сульфатного мыла связана с изменением вязкости среды, отрицательно влияющей на все энергетические составляющие УЗК.

Особенно это проявляется при УЗ обработке, так как все основные энергетические составляющие УЗК (звуковое давление, интенсивность, амплитуда колебаний) имеют обратно пропорциональную связь с вязкостью

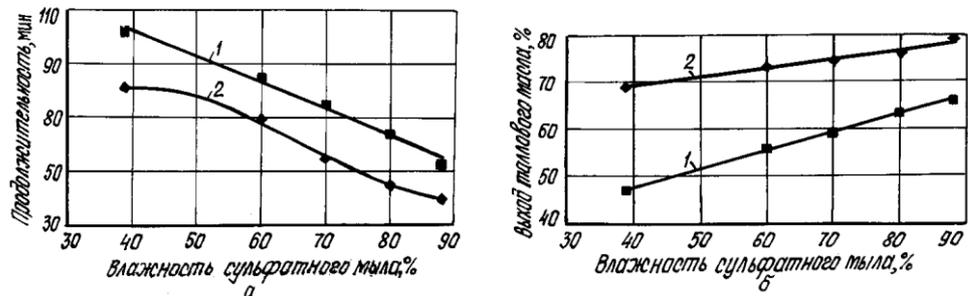


Рис. 4. Влияние влажности сульфатного мыла на продолжительность стадии всплывания таллового масла (а) и его выход из эмульсии (б) (см. обозначения на рис. 3)

среды. Эта зависимость выражена коэффициентом поглощения акустических колебаний средой:

$$a = \frac{bf^2}{2\rho c^2},$$

где  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;

$x$  – коэффициент, учитывающий теплоемкость среды;

$c$  – скорость звука, м/с;

$\mu$  – динамический коэффициент вязкости, МПа·с;

$b$  – диссипативный коэффициент,  $b = x + \frac{5}{3}\mu$ ;

$f$  – частота акустических колебаний, кГц.

Поэтому при малом разбавлении сульфатного мыла затухание УЗК в среде проходит достаточно быстро. В результате вязкость среды оказывает двойное отрицательное действие на разделение: снижает эффект ультразвукового воздействия и ухудшает гравитационное отстаивание (снижает скорость оседания воды из эмульсии). Рост продолжительности первой стадии при сильном разбавлении мыла объясняется общим свойством всех эмульсий – повышением стабильности вследствие увеличения количества дисперсионной среды (воды). Возникающие при этом пространственные затруднения для коалесценции капель масла менее заметны из-за большей подвижности дисперсной фазы в ультразвуковом поле. Поэтому, в отличие от контрольных опытов, рост продолжительности не столь значителен. Продолжительность всплывания масла (рис. 4, а) снижается во всем интервале роста влажности мыла.

Выход таллового масла (рис. 4, б) от влажности мыла зависит мало, так как совокупное влияние всех факторов почти компенсируется. Причем, выход масла в контрольных опытах изменяется более круто, так как повышенное содержание газов ухудшает гравитационное отстаивание. В целом степень разделения смеси имеет линейную зависимость от влажности мыла при гравитационном осаждении и несколько отклоняется от прямой при УЗ обработке.

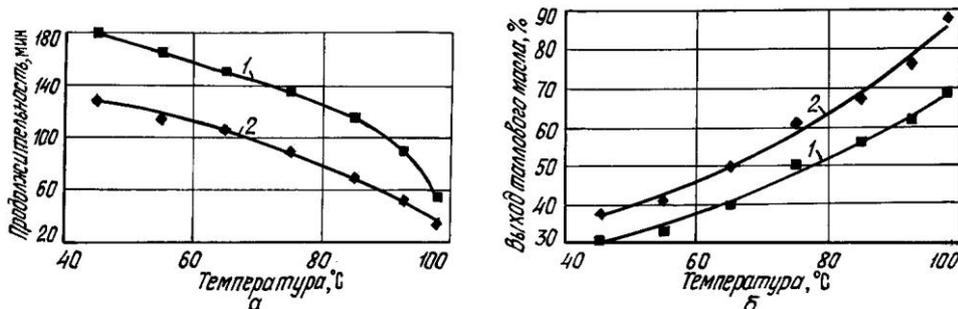


Рис. 5. Влияние температуры отстаивания на продолжительность стадии всплывания таллового масла (а) и его выход из эмульсии (б) (см. обозначения на рис. 3)

В третьей серии опытов изучено влияние температуры на процесс разделения. Результаты эксперимента (рис. 5) показывают, что данный фактор оказывает весьма значительное воздействие на процесс отстаивания и, особенно, на выход таллового масла (рис. 5, б). В контрольных опытах процесс зависит от десорбции лигнина с поверхности раздела фаз и перехода его в водный слой, а также от дегазации, способствующей снижению количества масла, удерживаемого в лигниновом слое. На отстаивание УЗ обработанной смеси влияет еще и усиление кавитации, а следовательно, и количество перешедшего в водный слой лигнина. Таким образом, в положительном плане кавитация на стадии всплывания масла сказывается только при отстаивании смеси.

В целом можно утверждать, что изменение температуры влияет, в первую очередь, на скорость отстаивания реакционной смеси (особенно на стадии отделения таллового масла), а также на конечную степень разделения эмульсии, тогда как на качестве продуктов данный фактор сказывается не столь значительно.

В четвертой серии изучено влияние содержания лигнина в сульфатном мыле. Очевидно, что содержание стабилизатора должно оказывать весьма сильное воздействие на процесс отстаивания.

Продолжительность отстаивания (рис. 6, а) возрастала с увеличением содержания лигнина как в опытах с ультразвуком, так и в контрольных. Наблюдается рост начального объема лигнинового слоя, т.е. все большее число фаз участвовало в формировании исходной эмульсии. В опытах с ультразвуком продолжительность резко возрастала при содержании в мыле около 4 % лигнина, что соответствует критической толщине структурно-механического барьера на поверхности капель масла.

Выход таллового масла (рис. 6, б) зависел от количества лигнина не меньше, чем продолжительность отстаивания. В опытах с ультразвуком при содержании 4 % лигнина наблюдается перегиб кривой, подтверждающий недостаток интенсивности акустических колебаний.

Анализ продуктов разделения показал, что с ростом содержания лигнина в смеси его распределение между разделившимися слоями меняется

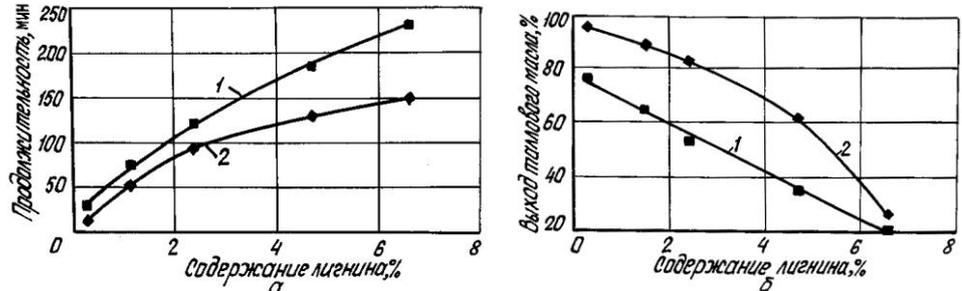


Рис. 6. Влияние содержания лигнина в сульфатном мыле на продолжительность стадии всплывания таллового масла (а) и его выход из эмульсии (б) (см. обозначения на рис. 3)

мало и концентрирования его в какой-либо из фаз не происходит, изменяется, главным образом, соотношение объемов слоев.

В пятой серии опытов исследовано поведение реакционной смеси при длительном наложении ультразвукового поля. Это было необходимо для выяснения поведения разделившейся масляной эмульсии в ходе УЗ обработки в большом временном интервале.

Изучение продолжительности УЗ обработки показало, что на первой стадии по достижении конечного значения степени отделения кислой воды (через 3 мин после начала обработки) в течение последующих 30 мин изменения высоты водного слоя не происходило. Затем высота водного слоя начинала медленно падать, граница раздела с лигнином размывалась.

Объяснить это можно тем, что в системе развивался обратный процесс: ультразвук начинал оказывать диспергирующее действие на отстающую эмульсию, вызывая концентрирование ее по содержанию дисперсной фазы.

Собственно в ультразвуковом поле (рис. 7) масло отделялось от эмульсии хуже, чем при гравитационном отстаивании. Хотя кавитация способствовала освобождению поверхности капель масла от эмульгатора, сопровождающие ее ударные волны затрудняли отделение масла, провоцируя диспергирование капель. Отрицательное действие в данном случае оказывала и дегазация системы.

Поднимающиеся пузырьки газа разбивали формирующуюся границу раздела между отстающим маслом и эмульсией, перемешивая слои. Однако выход масла в первые 50 мин все же возрастал, так как коалесценция и всплывание подавлялись ультразвуком не полностью. Затем выход начинал

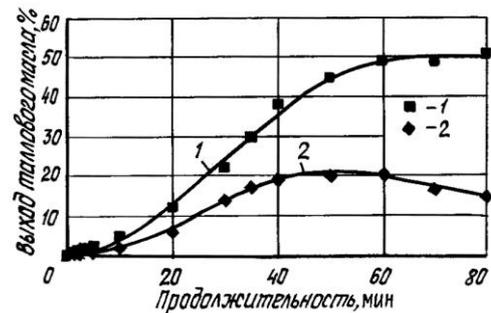


Рис. 7. Динамика отстаивания таллового масла из эмульсии: 1 – в ультразвуковом поле, 2 – в гравитационном поле

падать, что подтверждает вывод об эмульгировании системы при длительном озвучании.

Проведенные в данной серии эксперименты доказывают необходимость отстаивания реакционной смеси после УЗ обработки (особенно это важно для стадии всплывания масла), а также позволяют сделать вывод, что длительная УЗ обработка (около 1 ч и более) может провоцировать нежелательный процесс эмульгирования.

В шестой серии опытов изучено влияние продолжительности предварительной УЗ обработки. От данного фактора, при постоянстве прочих параметров ультразвука (частота, интенсивность колебаний, мощность излучателя), зависит количество подводимой энергии для процесса разделения.

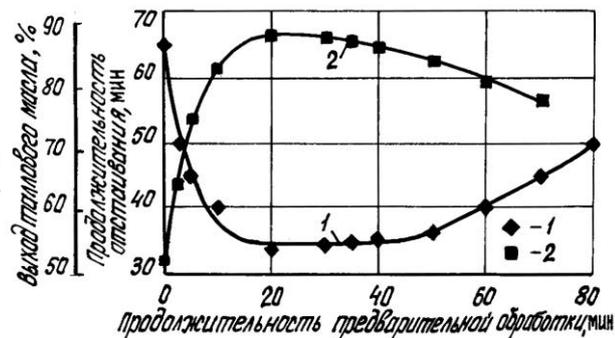
При увеличении периода УЗ обработки до 20 мин продолжительность всплывания масла (рис. 8, кривая 1) в процессе отстаивания снижалась. В интервале обработки 20 ... 40 мин она оставалась практически неизменной, а при действии ультразвука на смесь более 40 мин начинала возрастать. Причем угол наклона кривой к оси абсцисс на данном участке меньше, чем в интервале 0 ... 20 мин (более низкая скорость процесса).

Снижение продолжительности отстаивания при малой продолжительности УЗ обработки обусловлено ростом количества подводимой энергии. По этой причине уменьшается содержание лигнина в неразделившейся эмульсии сразу после обработки, т. е. освобождается поверхность раздела фаз.

Выход таллового масла (рис. 8, кривая 2) изменялся соответственно продолжительности отстаивания. При увеличении продолжительности обработки он сначала возрастал, поскольку сказывалось деэмульгирующее действие ультразвука, а при длительной обработке – снижался вследствие преобладания в системе процесса диспергирования масла и перехода его и кислой воды обратно в эмульсию. На кривой выхода масла заметен явный максимум, соответствующий УЗ обработке в течение 20 мин.

По результатам, полученным в данной серии, можно заключить, что оптимальной следует считать продолжительность УЗ обработки эмульсии около 20 мин.

Рис. 8. Влияние продолжительности предварительной ультразвуковой обработки на продолжительность стадии всплывания таллового масла (1) и его выход из эмульсии (2)



В заключении для выяснения значимости влияния технологических параметров на отстаивание реакционной смеси был проведен дисперсионный анализ, который показал, что все изученные факторы значимо влияют на процесс ультразвуковой интенсификации деэмульгирования. В исследованном интервале варьирования наиболее значимо на продолжительность разделения смеси и выход таллового масла влияет содержание лигнина в исходном сульфатном мыле. Расход кислоты, влажность мыла и температура отстаивания, судя по значению критерия Фишера, сильнее влияют на продолжительность процесса, тогда как содержание лигнина и продолжительность УЗ обработки – на выход таллового масла.

С учетом результатов дисперсионного анализа проведена оптимизация условий процесса ультразвуковой интенсификации выделения таллового масла. Поиск оптимальных значений технологических параметров осуществляли по методу последовательных симплекс-планов. Оптимальные условия процесса: продолжительность УЗ обработки – 10 мин; температура 80 °С; расход серной кислоты 100 кг/т мыла; влажность мыла 75 %.

На основании анализа полученных результатов можно предложить следующий механизм интенсифицирующего воздействия ультразвукового поля на разрушение эмульсии талловое масло – кислая вода.

Реакционная смесь быстро переходит в прямую эмульсию, стабилизированную лигнином, частицы которого, сорбируясь на поверхности капель масляной, образуют структурно-механический барьер на границе раздела фаз. Реакционная смесь содержит большое количество газов, образующихся в ходе побочных реакций. В обычных условиях данная эмульсия устойчива, как и большинство систем, стабилизированных твердыми неионогенными эмульгаторами.

При наложении ультразвукового поля в реакционной смеси возникает кавитационный эффект, обусловленный сильной загазованностью смеси и вызывающий формирование ударных волн. Под действием микротечений среды, образующихся вследствие сложного характера распространения ультразвуковых волн, происходит активное перемещение капель масла, которые концентрируются в верхнем слое, образуя лигно-масляный слой. Этому способствуют и всплывающие газовые пузырьки. Одновременно формируется и нижний водный слой. Под действием ударных волн происходит десорбция частиц лигнина с поверхности раздела и их переход за счет разности плотностей в кислую воду, т. е. разрушается структурно-механический барьер, препятствующий коалесценции капель масляного слоя. Такие изменения претерпевает смесь на первой стадии обработки.

При отстаивании смеси в процессе концентрирования эмульсии и разрушения адсорбционного слоя эмульгатора капли масла могут подходить друг к другу достаточно близко, преодолевая силы отталкивания (возникающие вследствие наличия на их поверхности двойного электрического слоя), коагулировать и всплывать.

Оседающие хлопьевидные частицы лигнина обладают развитой поверхностью и за счет этого могут уносить на себе в отстаившийся водный

слоей пленку масла, что увеличивает потери последнего. Однако при ультразвуковом воздействии вследствие разности скоростей распространения ультразвука в жидкости (масло) и твердом теле (лигнин) происходит отрыв части масляной пленки с поверхности частиц лигнина. Поэтому количество масла, унесенного в водную фазу, невелико. Лигнин под действием высокой температуры коагулирует и оседает из водного слоя, формируя шлам-лигнин.

На основании проведенных исследований разработан новый способ интенсификации разделения реакционной смеси при получении талового масла, определены оптимальные условия и предложен механизм осуществления процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. – М.: Иностран. лит., 1956. – 220 с.
2. Глуханов А.А., Третьяков С.И. Ультразвуковая обработка реакционной смеси при получении талового масла // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. – Архангельск, 1997. – Вып. III. – С. 25–33.
3. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
4. Третьяков С.И., Глуханов А.А. Интенсификация выделения талового масла с применением ультразвука // Менеджмент экологии: Материалы конф. «Экология-99» (Вологда, 12-14 мая, 1999 г.) – Вологда, 1999. – С. 54–57.
5. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура. – М.: Машиностроение, 1967. – 212 с.
6. Эльпинер И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. – М.: Изд-во физико-математ. лит., 1963. – 420 с.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 28.01.02

*S.I. Tretyakov*

#### **Liberation of Tall Oil at Soap Decomposition Using Ultrasound**

The optimal conditions of reactive mixture separation are determined using the ultrasonic treatment in the process of sulphate soap liberation.

---