

УДК 630*864

СНИЖЕНИЕ РАСХОДА ХИМИКАТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАЛОЗОЛЬНОГО СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

П. П. ТИРАНОВ

Архангельский лесотехнический институт

Сульфатный лигнин является основным компонентом черного щелока, получаемого в процессе сульфатной варки целлюлозы. В щелоке он находится в растворенном состоянии в виде химического соединения с натрием — натриевой соли, при разложении которой кислотами лигнин становится нерастворимым. Это свойство положено в основу большинства предложенных способов его выделения и освобождения от сопутствующих примесей [5]. В качестве кислотных реагентов для осаждения лигнина наиболее широко применяют диоксид углерода и серную кислоту, что позволяет возвращать получаемые при выделении соду и сульфат натрия в цикл регенерации химикатов целлюлозного производства.

Повышенный интерес вызывают безреагентные методы выделения лигнина, которые основаны на ультрафильтрации и обратном осмосе [2, 6, 7, 9]. В Финляндии процесс осаждения лигнина методом ультрафильтрации освоен в 1983 г. на промышленной установке, состоящей из четырех модулей общей площадью 168 м². Годовая производительность установки 2 тыс. т очищенного лигнина в год. Полученный ультрафильтрацией лигнин используют в качестве проклеивающего вещества при производстве фанеры.

Однако, как показали исследования [8], с экономической и технологической точек зрения кислотное осаждение сульфатного лигнина является предпочтительным. Так, при кислотном осаждении капитальные затраты и текущие расходы соответственно в 1,7 и 2,2 раза ниже, чем при ультрафильтрации. Поэтому метод ультрафильтрации, вероятно, найдет ограниченное применение, например для выделения лигнина определенной молекулярной массы. При использовании серной кислоты для подкисления черного щелока без нарушения баланса по сере может быть выделено 10...15 % лигнина. Если извлекается более 15 % лигнина, то в целях предотвращения нарушения баланса по сере для подкисления щелока необходимо использовать диоксид углерода либо дымовые газы.

Использование дымовых газов в производстве очищенного от посторонних примесей лигнина неприемлемо. Подкисление же щелока чистым диоксидом углерода целесообразно проводить под давлением, что значительно усложняет технологию получения лигнина. Кроме того, с помощью диоксида углерода удается подкислить щелок лишь до рН 9 и выделить лигнин в виде натриевой соли, которая имеет высокие зольность и остаточное содержание маточного раствора. Для снижения зольности натриевую соль лигнина дополнительно обрабатывают серной кислотой, полученный при этом лигнин в виде свободной кислоты отделяют от жидкой фазы и многократно промывают водой.

Применение серной кислоты предполагает осаждение лигнина из черного щелока как в виде соли при рН 9, так и в виде свободной кис-

лоты при рН 3...5*. В первом случае дальнейшая обработка и очистка лигнина осуществляются аналогично описанному выше углекислотному способу получения малозольного продукта. Во втором случае отпадает необходимость в дополнительной обработке лигнина кислотой, проводят лишь его отделение от маточного раствора и промывку, что упрощает технологию получения малозольного лигнина. По данному варианту освоено производство сульфатного лигнина на Соломбальском ЦБК [3].

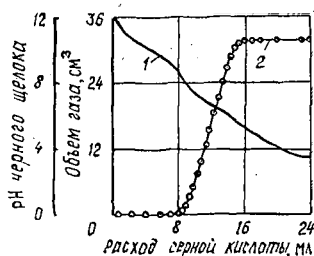
Процесс производства малозольного сульфатного лигнина связан с выделением парогазов, содержащих высокотоксичный компонент — сероводород, который образуется в результате взаимодействия содержащегося в щелоке сульфида натрия с серной кислотой. В целях снижения токсичности выделяющихся парогазов было предложено [4] для получения лигнина использовать окисленный черный щелок. При благоприятных условиях проведения процесса (окисление в пленочном режиме, увеличение поверхности и продолжительности контакта с окислителем, УФ-облучение, использование кислорода или озона, повышение кратности обмена окислителя и т. д.) можно достичь практически полного отсутствия сульфида натрия в окисленном щелоке.

Однако на большинстве сульфатно-целлюлозных предприятий окисление черного щелока не проводится либо из-за отсутствия окислительных установок, либо по причине их неработоспособности. Даже при наличии действующей окислительной установки обработанный в ней щелок будет содержать некоторое количество сульфида натрия, поскольку для достижения его полного окисления требуются большие затраты.

Ввиду того, что черный щелок, включая окисленный, содержит сульфид натрия, в процессе получения лигнина при обработке щелока серной кислотой до низких рН выделяется сероводород. Наряду с сероводородом, при подкислении черного щелока образуется углекислый газ, что обусловлено присутствием в щелоке карбоната натрия. Поэтому технология производства сульфатного лигнина должна предусматривать специальную операцию улавливания и обезвреживания токсичных парогазов. Как показали проведенные нами исследования, выделение газообразных веществ в процессе подкисления щелока происходит в интервале рН от 8,7 до 5,2 (рис. 1). Для эксперимента использован производственный полуупаренный щелок после приготовления из него 20 мл водного раствора с содержанием сухого остатка 8,4 %.

Для установления оптимального значения рН осаждения сульфатного лигнина проведена серия экспериментов по определению выхода лигнина, осаждаемого из полуупаренного (плотность 1,22 г/см³) черного щелока при различных значениях рН (рис. 2). Осажденный лигнин отделяли и отмывали от маточного раствора. Во избежание растворения лигнина, осажденного в виде натриевой соли, для промывки осадка

Рис. 1. Зависимость рН раствора черного щелока (1) и объема выделяющихся при его подкислении газообразных продуктов (2) от расхода 0,5 н. раствора серной кислоты



* Часть сильно кислых групп лигнина при данных значениях рН остается связанной с натрием.

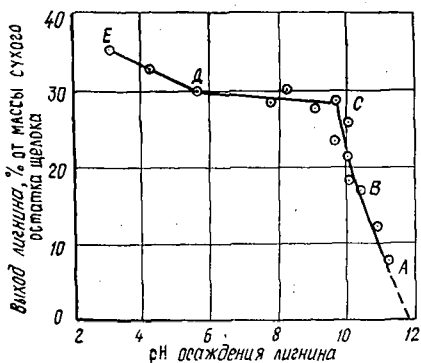


Рис. 2. Зависимость выхода лигнина от pH при его осаждении из полуупаренного черного щелока

от остатков маточного раствора использовали специальный нейтральный промывочный раствор (НПР). После такой обработки натриевую соль лигнина переводили в Н-форму, полученный осадок промывали водой и определяли выход абс. сухого лигнина в процентах от массы сухого остатка черного щелока.

Как видно из рис. 2, основная часть лигнина (27,7 %) осаждается при pH 9,5 (точка С) и лишь небольшая часть (5,1 %) — при снижении до pH 4. При этом общий выход лигнина составляет 32,8 %. На рис. 3 приведена кривая подкисления щелока до pH 3, которая разделена на отрезки, соответствующие отрезкам на рис. 2. Из анализа рис. 1—3 следует, что лигнин начинает осаждаться при pH 11,5... 12,0, т. е. после связывания присутствующего в щелоке свободного гидроксида натрия. (Начальное значение pH щелока равно 12,15.) Отрезки АВ и ВС на рис. 2, 3 соответствуют осаждению лигнина в виде натриевой соли, ДС — разложению присутствующих в щелоке карбоната и сульфида натрия, ДЕ — осаждению дополнительного количества более низкомолекулярного лигнина [1].

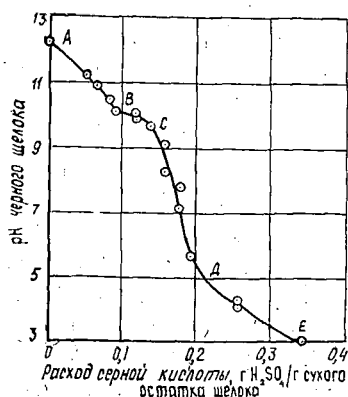


Рис. 3. Кривая титрования неразбавленного полуупаренного черного щелока

Расход кислоты (г H_2SO_4 /г абс. сухого остатка щелока) на связывание свободного гидроксида натрия составил 0,02; на осаждение натриевой соли лигнина $0,14 - 0,02 = 0,12$; на разложение минеральных солей $0,20 - 0,14 = 0,06$; на дополнительное осаждение лигнина (при снижении pH от 9,5 до 4,0) $0,27 - 0,20 = 0,07$. Если учесть, что выход лигнина при pH 9,5 и 4,0 составляет соответственно 27,7 и 32,8 % от массы сухого остатка щелока, то удельный расход кислоты на подкисление щелока будет равен соответственно 0,50 и 0,82 г H_2SO_4 /г осажденного и промытого лигнина. Следовательно, с точки зрения экономии

кислоты и во избежание разложения карбоната и сульфида натрия, сопровождающихся выделением токсичных парогазов, наиболее целесообразно осуществлять осаждение из щелока и промывку лигнина при рН 9...10.

Однако лигнин, выделенный в виде натриевой соли, имеет повышенную растворимость в воде, что не позволяет промывать его водой. Поэтому при получении малозольного продукта осажденную и отделенную от маточного раствора соль лигнина обычно предварительно промывают кислотой для перевода лигнина в свободную от натрия и нерастворимую в воде Н-форму. Поскольку сырой непромытый лигнин содержит значительное количество маточного раствора, то на стадии кислотной обработки осадка также неизбежно выделение сероводорода. Расход кислоты и количество выделяющегося сероводорода зависят от полноты отделения маточного раствора.

С целью снизить расход кислоты и исключить выделение сероводорода на стадии подкисления и промывки лигнинового осадка нами предложено использовать НПР, приготовленный из имеющихся на сульфатно-целлюлозных предприятиях компонентов.

С использованием НПР смоделирована технологическая схема получения малозольного сульфатного лигнина, исключающая образование сероводорода и не требующая специального узла для улавливания и обезвреживания токсичных парогазов. Данная схема включает следующие операции: а) подкисление черного щелока серной кислотой либо диоксидом углерода до рН 9...10; б) отделение лигнинового осадка; в) промывка осадка с помощью НПР; г) обработка освобожденного от маточного раствора осадка кислотой до рН 4; д) отделение от лигнина жидкой фазы и его окончательная промывка водой. Результаты моделирования представлены на рис. 4 и в таблице (вариант 3), где для сравнения приведены также результаты получения малозольного лигнина путем подкисления щелока до рН 4 с последующей промывкой лигнина водой (вариант 1) и до рН 10 с дальнейшей промывкой кислотой и водой (вариант 2).

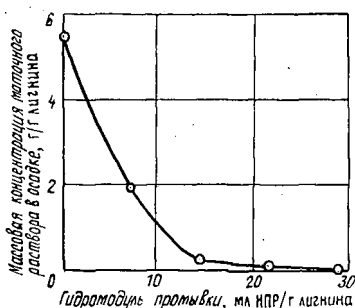


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания маточного раствора в лигниновом осадке от расхода нейтрального промывочного раствора

Как видно из таблицы, при переходе от варианта 1 к варианту 3 выход лигнина из щелока несколько снижается. Это обусловлено тем, что, во-первых, при рН 10 (варианты 2 и 3) из черного щелока осаждается часть лигнина от осаждаемого при рН 4 (вариант 1), во-вторых, при отделении осадка лигнина от маточного раствора значительная часть последнего удерживается в твердой фазе. В случае последующей обработки осадка кислотой (вариант 2) из удержанного в осадке маточного раствора осаждается дополнительное количество лигнина. В случае промывки осадка с помощью НПР (вариант 3) маточный раствор практически полностью удаляется из твердой фазы. Поэтому в варианте 3 по сравнению с вариантом 2 хотя и несколько ниже выход лигнина, но в то же время намного ниже и расход кислоты на подкисление лиг-

Основные показатели процесса получения разными способами малозольного сульфатного лигнина из черного щелока

Показатели	Значения показателей для вариантов		
	1	2	3
Выход лигнина, % от массы сухого остатка черного щелока	27,7	25,1	21,4
Расход кислоты, г H ₂ SO ₄ /г:			
на нейтрализацию NaOH	<u>0,02</u> 0,10	<u>0,02</u> 0,11	<u>0,02</u> 0,13
на осаждение лигнина	<u>0,23</u> 0,80	<u>0,07</u> 0,25	<u>0,07</u> 0,29
на подкисление лигнинового осадка	0,00	<u>0,09</u> 0,35	<u>0,02</u> 0,08
общий	<u>0,25</u> 0,90	<u>0,18</u> 0,71	<u>0,11</u> 0,50
Масса выделившегося сероводорода, г H ₂ S/г	<u>0,010</u> 0,038	<u>0,005</u> 0,021	Следы

Примечание. Расход кислоты и масса выделившегося сероводорода приведены в расчете на 1 г сухого остатка черного щелока (числитель) и на 1 г абс. сухого лигнина (знаменатель).

нинового осадка. При получении лигнина по варианту 3, в отличие от вариантов 1 и 2, не происходит выделение сероводорода и соответственно в 1,8 и 1,4 раза снижается общий расход кислоты в расчете на единицу абс. сухой массы получаемого продукта, а расход кислоты на подкисление лигнинового осадка снижается в 4,4 раза по сравнению с вариантом 2.

Из рис. 4 видно, что процесс промывки лигнина с помощью НПР, который осуществлялся в слое осадка, наиболее эффективно протекает в начальный период, при увеличении гидромодуля до 15. При этом остаточное содержание маточного раствора в лигнине по сравнению с непромытым лигнином сокращается в 20 раз. При дальнейшем увеличении гидромодуля промывки эффективность удаления маточного раствора снижается. На практике промывку лигнина целесообразно производить при гидромодуле не выше 21, поскольку при этом содержание маточного раствора в лигнине достигает следового количества.

Таким образом, вышеприведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что в производственных условиях реализация технологической схемы получения сульфатного лигнина по варианту 3 даст следующие преимущества:

исключается необходимость в специальном узле обезвреживания парогазов, поскольку они практически не будут содержать высокотоксичных веществ, каким является сероводород; улучшатся санитарно-гигиенические условия производства;

существенно снизятся удельный расход кислоты и расход каустика, используемого для нейтрализации маточного раствора и промывных вод в процессе их последующей утилизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Исследование лигнинов черного щелока и очищенной сточной воды сульфатцеллюлозных предприятий / П. П. Тиранов, Б. Д. Богомолов, Н. А. Маркова, Н. С. Абакумова // Химия древесины.— 1988.— № 3.— С. 76—79. [2]. Коган Л. В., Соколова В. В., Курган Ф. Б. Мембранная фильтрация сульфатного щелока // Бум. пром-сть.— 1989.— № 6.— С. 9—10. [3]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий, О. М. Соколов и др.— М.: Лесн.