

УДК 668.473

Л.И. Селянина, А.Е. Коптелов

Селянина Лира Ильинична родилась в 1939 г., окончила в 1961 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры лесохимических производств. Имеет 35 научных трудов в области исследования и интенсификации процессов и аппаратов лесохимических и гидролизных производств.



Коптелов Алексей Евгеньевич Родился в 1973 г., окончил в 1996 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры метрологии, стандартизации и сертификации. Имеет 9 печатных трудов в области исследования процессов и аппаратов лесохимических производств.



ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Показана возможность увеличения выхода и улучшения качества дистиллированного таллового масла при переработке сульфатного мыла, из которого перед разложением удалены нейтральные вещества методом их отгонки в токе водяного пара под вакуумом.

сульфатное мыло, облагораживание, талловое масло, нейтральные вещества, отгонка с водяным паром.

8*

В связи с постоянным изменением сырьевой базы сульфатно-целлюлозных предприятий и вовлечением в производство все больших объемов отходов лесопиления и лиственной древесины происходит снижение выхода и качества сульфатного мыла и получаемого из него таллового масла. Поэтому в последнее десятилетие задача совершенствования технологии переработки низкокачественного сульфатного мыла становится все более актуальной.

Основные методы улучшения качественных характеристик сульфатного мыла и продуктов его переработки заключаются в экстракции нейтральных веществ из сульфатного мыла органическими растворителями. Все эти методы связаны с использованием больших объемов растворителей, технологически сложны и требуют больших капитальных затрат. В то же время в других отраслях промышленности нашел применение метод выделения нейтральных веществ из их смеси с жирными кислотами путем отгонки нейтральных компонентов водяным паром после омыления жирнокислотной части масел [1, 2, 5, 9]. Было сделано предположение о возмож-

ности применения метода отгонки нейтральных веществ из сырого сульфатного мыла на начальной стадии подготовки его к разложению. Обезвоженное сульфатное мыло, состоящее из мыл жирных и смоляных кислот, нейтральных веществ и компонентов черного щелока, при высокой температуре можно представить как раствор нейтральных веществ в расплаве мыла. Для такой смеси может быть применен метод отгонки нейтральных веществ под вакуумом при температуре 200...230 °С. Параметры перегонки могут быть теоретически определены путем последовательного решения уравнений, описывающих закономерности процесса [6, 8]. Данный метод был опробован на различных образцах сульфатного мыла. Температурные пределы перегонки с водяным паром рассчитывали, используя метод Грабовского.

Рабочий интервал температур зависит от вида мыла, содержания нейтральных веществ в нем, среднего состава нейтральных веществ и их молекулярной массы, а так же от содержания компонентов черного щелока в сульфатном мыле. Для модельных образцов мыла этот интервал составляет 140 ... 170 °С, для хвойного мыла – 175 ... 225 °С, для лиственного мыла – 205 ... 235 °С [3, 4]. Расчет дает минимальную температуру жидкости в кубе, при которой будет протекать отгонка нейтральных веществ. Повышение температуры положительно сказывается на интенсивности процесса. Температура отгоняемых паров определяется остаточным давлением в аппарате.

Пользуясь значениями упругостей паров нейтральных веществ в полученном интервале температур, рассчитывали необходимый расход перегретого водяного пара на перегонку N_{ω} [6, 8]:

$$\frac{N_{\omega}}{N_B} = \frac{P}{P_S} \ln \frac{x_0(1-x)}{x(1-x_0)} - \frac{P-P_S}{P_S} \left(\frac{1}{1-x} - \frac{1}{1-x_0} \right),$$

где N_B – расход нелетучего компонента;

P – общее давление в системе, кПа;

P_S – упругость насыщенного пара чистых нейтральных веществ, кПа;

x_0 и x – начальная и конечная концентрации нейтральных веществ в кубе.

Минимально необходимый расход водяного пара составил 5...10 кг/кг нейтральных веществ или 1,0 ... 1,5 кг/кг сульфатного мыла влажностью 50 %. В реальных процессах степень насыщения водяного пара перегоняемым компонентом составляет 0,2 ... 0,8, т.е. относительный расход пара необходимо варьировать в интервале 1 ... 10 кг/кг сульфатного мыла.

При рассчитанных основных параметрах (температура, давление, расход пара) проводили процесс отгонки нейтральных веществ в течение 1 ... 2 ч. Остаток в кубе (облагороженное сульфатное мыло) растворяли в равном количестве воды и анализировали его основные показатели по техническим условиям на сульфатное мыло. Степень извлечения нейтральных веществ рассчитывали по их начальному и конечному содержанию в мыле. Полученное мыло разлагали серной кислотой и определяли качество таллового масла, получаемого из облагороженного сульфатного мыла. На рис. 1 показано, как изменяется массовая доля нейтральных и окисленных веществ

в получаемом талловом масле при увеличении продолжительности обработки в условиях, указанных в работах [3, 4].

Характер зависимостей (рис. 1) свидетельствует о том, что убывание концентрации нейтральных веществ в обоих случаях происходит в течение 30 ... 35 мин после начала обработки сульфатного мыла острым водяным паром. Очевидно, что отгонка нейтральных веществ из сульфатного мыла лучшего качества протекает более эффективно. Остаточное количество нейтральных веществ в мыле в первом случае составило 4 %, во втором – 8 %. Из мыла влажностью 56 % в течение 30 мин удалось извлечь до 87 % нейтральных веществ, в то время как из мыла большей влажности – всего лишь 67 %. При

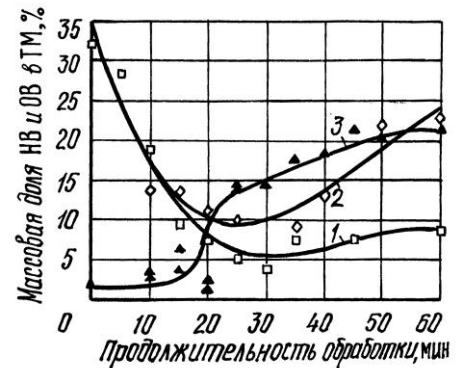


Рис. 1. Зависимость массовой доли нейтральных НВ (1, 2) и окисленных веществ ОВ (3) в талловом масле (ТМ) от продолжительности обработки сульфатного мыла водяным паром при исходной влажности мыла 56 (1) и 76 % (2)

продолжительности процесса более 30 мин наблюдается снижение коэффициента извлечения нейтральных веществ и повышение их доли в кубовом остатке вследствие образования окисленных веществ, нерастворимых в петролейном эфире (рис. 1, кривая 3).

После 20 мин обработки при высоких температурах резко возрастает скорость химических превращений компонентов сульфатного мыла, приводящих к ухудшению качества таллового масла. Необходимо отметить, что нарастание нейтральных компонентов происходит интенсивнее в мыле с большим содержанием компонентов черного щелока. Это можно объяснить тем, что лигнин, термическая деструкция которого начинается уже при 100 °С, вносит большой вклад в образование тяжелокипящих нейтральных и окисленных соединений по сравнению со спиртовой частью нейтральных веществ.

Во всех случаях облагороженное сульфатное мыло (кубовый продукт) представляло собой твердую массу темно-коричневого цвета, $\frac{3}{4}$ которой хорошо растворялось в холодной воде, остальная часть – после нагревания. Было установлено, что содержание суммы смоляных, жирных кислот и неомыляемых веществ (СЖН) в труднорастворимом остатке сульфатного мыла значительно меньше, чем в растворимой части (соответственно 69,5 и 85,4 % от сухого остатка). Количество нейтральных веществ от СЖН в обеих фракциях практически одинаково. Эти фракции отличаются содержанием лигнина (легкорастворимая фракция – до 2 %, труднорастворимая – до 18 %

от сухого остатка). Это можно объяснить тем, что в ходе термической обработки сульфатного мыла нарушаются связи сульфатное мыло – лигнин, в результате чего лигнин оседает и концентрируется у дна куба. Так как в свойствах сульфатного мыла произошли значительные изменения, поведение его при получении таллового масла должно отличаться от обычного. В литературе [7] имеются указания на то, что скорость разделения реакционной смеси зависит от вида сырья и содержания лигнина, являющегося стабилизатором эмульсии. Нейтральные вещества легко эмульгируются в растворах мыл, и изменение их содержания в смеси также должно влиять на ее поведение при разложении.

Для установления влияния продолжительности облагораживания и полноты выделения нейтральных веществ на процесс разделения реакционной смеси при гравитационном отстаивании после каждого опыта облагороженное мыло разбавляли равным количеством воды и разлагали 30 %-й серной кислотой. Объемы слоев кислой воды, таллового масла и лигноталловой эмульсии измеряли через каждые 10 мин. Температуру смеси поддерживали на уровне 90 ... 95 °С. На рис. 2 показана зависимость выхода таллового масла от продолжительности расслаивания. Кривая 1 соответствует исходному сульфатному мылу марки С, имеющему следующие показатели: содержание СЖН 51,3 %; влажность 36,1 %; общая щелочность 7,8 %; массовая доля лигнина 3,2 %.

Для выделения 80 % таллового масла требовалось не менее 80 мин. Облагороженное мыло хвойного потока расслаивалось уже в течение 10 мин (кривая 2). При расслаивании такой реакционной смеси не образовывался промежуточный слой лигниновой фазы, а лигнин выпадал в осадок из кислой воды, что приводило к резкому сокращению потерь таллового масла с лигнином. Выход таллового масла из облагороженного мыла приближался к теоретическому, при этом содержание лигнина в талловом масле снижалось в 1,5 раза против исходного. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при получении таллового масла из облагороженного мыла марки С появляется возможность применения гравитационного способа разделения реакционной смеси взамен дорогостоящих сепараторов.

При разложении листового сульфатного мыла разделение реакционной смеси часто невозможно даже с применением центробежных сепараторов. Это приводит к тому, что огромные объемы низкокачественного сульфатного мыла скапливаются на целлюлозно-бумажных предприятиях, не находя применения. В этой связи выяснение влияния облагораживания на

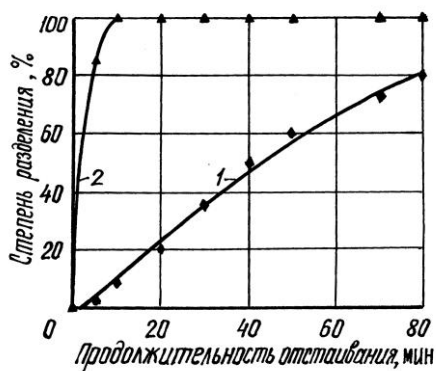


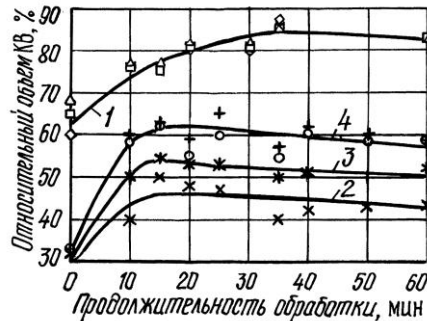
Рис. 2. График зависимости выхода ТМ от продолжительности отстаивания облагороженного (1) и исходного (2) мыла

процесс получения таллового масла из подобных образцов мыла представлялось необходимым.

Было проведено две серии опытов. Для облагораживания было взято сульфатное мыло АЦБК листовного потока различной влажности, т.е. содержащее различное количество компонентов черного щелока, растворенных в воде, в основном лигнина. В первой серии сульфатное мыло имело следующие характеристики: влажность 56 %; массовая доля лигнина 7 %; общая щелочность 5,3 %; содержание СЖН – 40 %; мыло второй серии: влажность 76 %, массовая доля лигнина 10 %, общая щелочность 5,3 %, содержание СЖН – 21 %. Каждая серия включала 10 экспериментов, отличающихся продолжительностью облагораживания. Отгонку нейтральных веществ из мыла проводили при одинаковых условиях: температура в кубе 200 ... 235 °С, температура в парах 105 ... 110 °С, давление 2 кПа, расход пара 2 кг/кг сульфатного мыла в час.

Поскольку при разложении низкокачественного сульфатного мыла не удавалось добиться выделения слоя чистого таллового масла, то об эффективности гравитационного расслаивания реакционной смеси судили по относительному объему выделившейся кислой воды. На рис. 3 показана связь между относительным объемом кислой воды, отстоявшейся при гравитационном отстаивании реакционной смеси, и продолжительностью обработки сульфатного мыла водяным паром. Разделение реакционной смеси

Рис. 3. Зависимость относительного объема кислой воды (КВ) от продолжительности обработки сульфатного мыла водяным паром: 1 – первая и вторая серии; 2 – 10 мин; 3 – 20 мин; 4 – 60...80 мин



при разложении облагороженного сульфатного мыла происходит значительно быстрее и эффективнее, чем исходного.

Кривая 1 характеризует первую серию опытов, в данном случае процесс расслаивания не зависел от того, как было проведено облагораживание. Кривые 2–4 соответствуют второй серии и отличаются продолжительностью облагораживания (от 10 до 60 мин с интервалом 10 мин). Очевидно, что с увеличением продолжительности обработки расслаивание реакционной смеси улучшается, объем отстоявшейся кислой воды возрастает до 85 %. С увеличением продолжительности обработки более 35 мин относительный объем кислой воды несколько уменьшается против максимума. Это объясняется увеличением содержания нейтральных веществ, что соответствует ранее приведенным результатам по динамике их выделения.

Отрицательное влияние лигнина на разделение реакционной смеси очевидно. При термообработке сульфатного мыла в процессе отгонки нейтральных веществ (температура 200 ... 235 °С) лигнин претерпевает химические превращения, отчасти конденсируется, теряет свои адсорбционные свойства. Часть лигнина выпадает в осадок из кислой воды, при этом так называемой лигниновой фазы между слоями кислой воды и таллового масла не образуется. С увеличением продолжительности обработки отрицательное влияние лигнина на расслаивание смеси отчасти устраняется, что приводит к более эффективному выделению кислой воды. В меньшей степени изменение доли нейтральных веществ в мыле влияет на поведение реакционной смеси и проявляется после 35 мин температурного воздействия. Во всех случаях в первые 10 мин отстаивания выделяется основная масса кислой воды.

Зависимость относительного объема кислой воды от продолжительности отстаивания показана на рис. 4. Установлено, что при увеличении продолжительности обработки сульфатного мыла водяным паром до 35 мин объем кислой воды возрастает до 85 %, но в дальнейшем начинает уменьшаться в связи с ростом содержания нейтральных веществ.

Во всех случаях относительный объем слоя чистого таллового масла без эмульгированной воды и лигнина для исходного мыла не превышал 1 %, для обработанного мыла максимальное значение составило 20 % от теоретического выхода таллового масла при продолжитель-

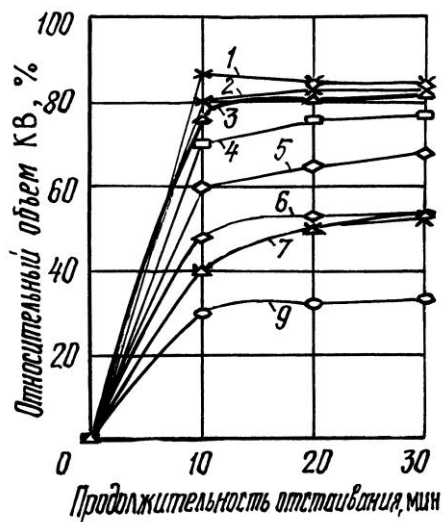


Рис. 4. Динамика выделения КВ из реакционной смеси при продолжительности облагораживания, мин: 1 – 35; 2 – 60; 3 – 30; 4 – 20; 5, 9 – исходное мыло; 6 – 10; 7 – 25; 8 – 30; 1 – 5 первая серия; 6 – 9 – вторая серия

Таблица 1

Сульфатное мыло	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления,	Неомыляемые вещества	Лигнин
			%	
Исходное марки С	116,0	123,0	22,5	3,2
Облагороженное:				
1	131,0	168,5	13,0	1,8
2	166,1	190,3	10,0	–
3	166,5	–	4,9	–
4	148,2	197,0	16,4	–
Исходное марки Л	98,5	103,5	31,2	3,6
Облагороженное:				
1	116,0	140,2	14,0	1,7

2	124,0	–	11,1	1,7
3	127,8	144,8	15,0	2,0
4	123,7	–	8,2	–

ности обработки 25 ... 30 мин. Более 80 % таллового масла находилось в составе эмульгированного слоя, содержащего 0,5 ... 1,0 % лигнина и 25 ... 30 %, а в некоторых случаях до 50 %, воды. Эта эмульсия не разделялась в течение часа.

Качественные характеристики таллового масла, полученного из исходного и обработанного сульфатного мыла, представлены в табл. 1.

Во всех случаях облагораживание сульфатного мыла приводило к существенному улучшению качества таллового масла: кислотное число возрастало на 18 ... 50 ед., массовая доля нейтральных веществ снижалась на 9 ... 17 % у хвойного таллового масла и на 16 ... 23 % у лиственного, доля лигнина уменьшалась в 1,5–2 раза и не превышала норм, установленных ТУ 13-0281078-119–89 на сырое талловое масло.

Основной задачей облагораживания сульфатного мыла является получение высококачественных талловых продуктов.

На заключительном этапе были проведены сравнительные исследования по дистилляции таллового масла, полученного из сырого и облагороженного сульфатного мыла. Для проведения разгонки подготовлено необходимое количество таллового масла (по 200 ... 400 г каждой пробы) из исходного и облагороженного сульфатного мыла марок С и Л.

В настоящее время предприятия, работающие на таком сырье, ограничиваются выпуском только одного продукта – дистиллированного таллового масла. Получение канифоли из такого сырья невозможно из-за низкой массовой доли смоляных кислот (менее 20 %). Пек, отбираемый в пековой ванне в количестве 38 ... 40 % от массы сырья, направляется на сжигание.

Из таллового масла, полученного из исходных и облагороженных образцов сульфатного мыла, отгоняли летучие компоненты при расходе водяного пара 1 кг/кг ТМ, остаточном давлении 2 кПа и температуре 260 °С в течение трех часов. Результаты разгонки таллового масла, из

Таблица 2

Показатели	Численные значения показателей процесса	
	без облагораживания	с облагораживанием
	Сырое талловое масло	
Кислотное число, мг КОН/г	116,0	131,0
Массовая доля, %:		
нейтральных веществ	27,5	10,0
лигнина	2,8	1,8
	Дистиллят	
Кислотное число, мг КОН/г	145,0	171,0
Массовая доля, нейтральных веществ %	13,0	10,7
	Пек	

Кислотное число, мг КОН/г	20,0	45,6
Температура размягчения, °С	28,0	18,5
Выход пека, %	37,0	10,9

исходного и облагороженного сульфатного мыла Соломбальского ЦБК, приведены в табл. 2.

Как показали результаты разгонки, качество дистиллята, полученного из облагороженного масла, значительно выше обычного по кислотному числу и доле нейтральных веществ. Кислотное число таллового масла возросло в результате облагораживания на 26 ед., массовая доля нейтральных веществ в нем снизилась до 10 %.

При разгонке листового облагороженного таллового масла выход пека составил 15 %, кислотное число пека – 20 мг КОН/г, температура размягчения – более 70 °С, кислотное число дистиллята – 167 мг КОН/г.

Выход пека сократился втрое. Это можно объяснить тем, что предварительно были удалены нейтральные вещества, в основном спирты, при нагревании легко вступающие в реакцию этерификации с жирными кислотами и образующие эфиры с молекулярной массой более 600, а также снижением доли лигнина в талловом масле.

Показатели качества дистиллята, полученного из пекоотделителя, и пека не отличаются от среднезаводских показателей таллового масла.

Выводы

Облагораживание сульфатного мыла методом отгонки нейтральных веществ позволяет значительно улучшить его качество, снизить содержание нейтральных веществ на 75 % без значительных эксплуатационных затрат.

Последующее разложение мыла на 50 ... 90 % сокращает потери таллового масла с лигнином при гравитационном расслаивании; улучшается качество таллового масла, уменьшается выход пека и увеличивается выход дистиллята на 15 % по сравнению с применяемыми методами переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроздов А.С. Современное состояние технологии синтетических жирных кислот и перспективы ее усовершенствования. – М.: ЦНИТЭнефтехим, 1980. – 57 с.
2. Ковалев В.Е., Некрасова В.Б. Нейтральные вещества сульфатного мыла. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1982. – С. 1–48.
3. Коптелов А.Е., Селянина Л.И. Изучение процесса выделения нейтральных веществ из сульфатного мыла методом отгонки с водяным паром. // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. / АГТУ. – 1997. – Вып. III. – С. 56–64.
4. Коптелов А.Е., Селянина Л.И. Повышение качества таллового масла путем отгонки нейтральных веществ из сульфатного мыла // Охрана окружающей сре-

ды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. / АГТУ. – 1998. – Вып. IV. – С. 80–85.

5. Пат. США 723996, кл. 260/97.6, C 09 F 8/07. Process for recovering high purity fatty acids and/or rosin acids Japan Synthetic Rubber. / *Horado Tetsuya, Guamoto Tunetasa*. (Япония) – № 3887537; Заявлено 6.09.74; Опубл. 18.09.73, Бюл. № 50 – 114492 // Реф. журн. «Химия». – 1976.

6. *Сийрде Э.К., Теаро Э.Н., Миккал В.Я.* Дистилляция. – М.: Химия, 1971. – 216 с.

7. *Славянский А.К., Медников Ф.А.* Технология лесохимических производств. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 391 с.

8. *Циборовский Я.* Процессы химической технологии / Пер. с польск. под ред. П.Г. Романкова. – Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1958. – 636 с.

9. *Koebner A.* Separation of tall oil head fraction into fatty acids and unsaponifiables // *J. Wood. Chem.* – 1983. – 3 (4), 413 – 20; *Chemical Abstracts.* – 1984. – 101, 87509.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 30.01.01.

L. I. Selyanina, A.E. Koptelov

Steam Distillation - Effective Method of Regulating Tall Oil Quality

The possibility of increasing the output and improving the quality of distilled tall oil is demonstrated during sulfate soap processing from which neutral substances are removed before decomposition by the method of their distillation in the water steam flow under vacuum.
