

ISSN 2079-8199

# ВЕСТНИК

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА ТЕХНОЛОГИИ И ДИЗАЙНА

научный журнал

Серия 1  
ЕСТЕСТВЕННЫЕ  
И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

№ 4

2016

УДК 676:661.728.1

О. В. Федорова, П. В. Луканин, В. Г. Казаков, К. О. Субботина, Д. Е. Самойленко

Высшая Школа Технологии и Энергетики СПбГУПТД  
198095 РФ, Санкт-Петербург, Ивана Черных, 4**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ  
ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

© О. В. Федорова, П. В. Луканин, В. Г. Казаков, К. О. Субботина, Д. Е. Самойленко, 2016

Определены оптимальные технологические параметры извлечения органических соединений из растворов черного щелока при производстве сульфатной целлюлозы ■

**Ключевые слова** ■ черный щелок, сульфатная целлюлоза, регрессионное уравнение, оптимальные параметры, выход органических веществ.

По химическому составу раствор черного щелока является смесью многих компонентов. Он в основном состоит из 57–63% (массовая доля в % от сухих веществ) органической части и 37–43% минеральной части.

Органическая часть представлена следующими веществами, %:

- лигнин 30–32;
- продукты деструкции лигнина 4–5;
- продукты разрушения углеводов 22–24;
- древесины (оксикислоты, нейтральные вещества,
- лактоны, летучие кислоты), остатки экстрактивных веществ 1–2;
- зольность сухого остатка 44–50%.

Кроме того, органическая часть содержит смолистые вещества, содержание которых может достигать до 5% от абсолютно сухой части древесины [1].

В настоящей работе органическая часть черного щелока рассматривается как объект использования его в качестве топлива.

В действующем технологическом процессе органическая часть черного щелока подвергается деструкции, при этом выделяются экологически вредные газы. На последнем этапе концентрированный черный щелок сжигают в содорегенерационном котле.

Таким образом, процесс производства целлюлозы является экологически опасным, начиная от варки технологической щепы до ее сжигания в энерготехнологическом котле. Органические соединения при выпаривании растворов осаждаются на теплообменных поверхностях выпарных аппаратов. Образующиеся газы при гидролизе черного щелока в процессе выпаривания создают дополнительное термическое сопротивление теплопередаче. Производительность выпарной станции составляет часто 50–70% от проектной, что является «узким» местом предприятия по выпуску целлюлозы.

Решение проблемы возможно при выделении из черного щелока органических соединений перед процессом упаривания раствора [2].

Известны работы [3] по выделению лигнина из растворов черного щелока путем подкисления серной кислотой. Выделение лигнина из раствора определяется реакцией:



В черном щелоке растворенный сульфатный лигнин содержится в виде химического соединения с натрием — фенолята или соли лигнокислоты. При обработке щелока серной кислотой в макромолекуле высвобождаются фенольные гидроксилы, карбоксилы, и нерастворимая часть лигнина выпадает в осадок.

Так как серная кислота является сильной, это позволяет более полно осадить лигнин. В работе [4] рекомендуются оптимальные значения параметров процесса осаждения лигнина: температура щелока 60–65 °С, pH реакционной смеси на выходе из реактора 4,0–4,5. Однако рекомендуемые параметры процесса не удовлетворяют предъявляемым требованиям по выходу органических соединений, в связи с этим требуются дополнительные исследования.

**Экспериментальная часть**

Для постановки эксперимента мы выбрали ротатбельный центральный композиционный план [5]. Целевой функцией является выход органических веществ. В качестве объекта исследования был взят слабый раствор черного щелока после варки, концентрацией 10% а. с. в. ЗАО «Интернешнл Пейпер». Катализатором процесса осаждения органических веществ мы выбрали антрахинон.

Нами в качестве варьируемых параметров приняты:

- расход серной кислоты (концентрация 83%), г/дм<sup>3</sup>;
- время реакции, мин;
- концентрация антрахинона, ppm.

Определялись истинные значения параметров для кодируемых переменных.

**Таблица 1.** Уровни варьирования факторов

Факторы	Кодовое обозначение	Звездные точки $x_i = -1,682$	Нижний уровень $x_i = -1$	Основной уровень $x_i = 0$	Верхний уровень $x_i = +1$	Звездные точки $x_i = +1,682$
Расход серной кислоты	$x_1$	84	100	123	146	162
Концентрация антрахинона, мг/л	$x_2$	0	65	160	255	320
Время, мин	$x_3$	2	12	27	42	52

**Таблица 2.** План эксперимента в кодированных значениях переменных

	Номер опыта	Матрица плана			Извлечение органики, %
		X1	X2	X3	
Ядро плана	1	-1	-1	-1	81,05
	2	+1	-1	-1	65,40
	3	-1	+1	-1	90,10
	4	+1	+1	-1	73,90
	5	-1	-1	+1	86,50
	6	+1	-1	+1	79,50
	7	-1	+1	+1	85,80
	8	+1	+1	+1	66,70
Звездные точки	9	-1,682	0	0	88,40
	10	+1,682	0	0	75,18
	11	0	-1,682	0	56,00
	12	0	+1,682	0	70,80
	13	0	0	-1,682	78,60
	14	0	0	+1,682	72,53
Центр плана	15	0	0	0	78,40
	16	0	0	0	78,00
	17	0	0	0	77,90
	18	0	0	0	79,70
	19	0	0	0	78,50
	20	0	0	0	79,50

**Таблица 3.** План эксперимента в действительных значениях переменных

	Номер опыта	Матрица плана			Извлечение органики, %
		X1	X2	X3	
Ядро плана	1	100	65	12	81,05
	2	146	65	12	65,40
	3	100	255	12	90,10
	4	146	255	12	73,90
	5	100	65	42	86,50
	6	146	65	42	79,50
	7	100	255	42	85,80
	8	146	255	42	66,70
Звездные точки	9	84	123	27	88,40
	10	162	160	27	75,18
	11	123	0	27	56,00
	12	123	320	27	70,80
	13	123	160	2	78,60
	14	123	160	52	72,53
Центр плана	15	123	160	27	78,40
	16	123	160	27	78,00
	17	123	160	27	77,90
	18	123	160	27	79,70
	19	123	160	27	78,50
	20	123	160	27	79,50

В качестве нулевого уровня:

$x_0^{(1)} = 123$  г/л — расход серной кислоты для нейтрализации черного шелока;

$x_0^{(2)} = 160$  ppm — концентрация антрахинона в слабом черном шелоке;

$x_0^{(3)} = 27$  минут — время реакции;

Уровни варьирования факторов приведены в табл. 1.

План эксперимента и целевые значения выхода органических веществ приведены в табл. 2.

Выход органических веществ установлен путем определения его в трех точках каждого опыта.

При обработке результатов эксперимента получено регрессионное уравнение для извлечения органических соединений ( $\eta$ ) из черного шелока в виде полинома второго порядка.

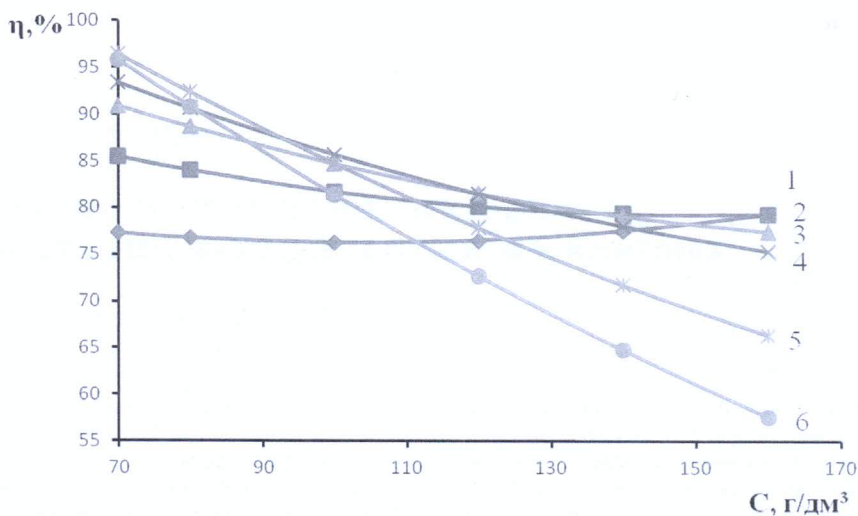
$$\eta = 89,5154 + 0,3115x_1 - 1,4681x_2 + 3,5280x_3 - 2,6192x_1^2 + 0,5875x_1x_2 + 2,9125x_1x_3 - 0,3741x_2^2 + 4,215x_2x_3 - 0,6392x_3^2$$

где  $x_1, x_2$  и  $x_3$  — варьируемые факторы в кодированных значениях (см. табл. 1 и 2).

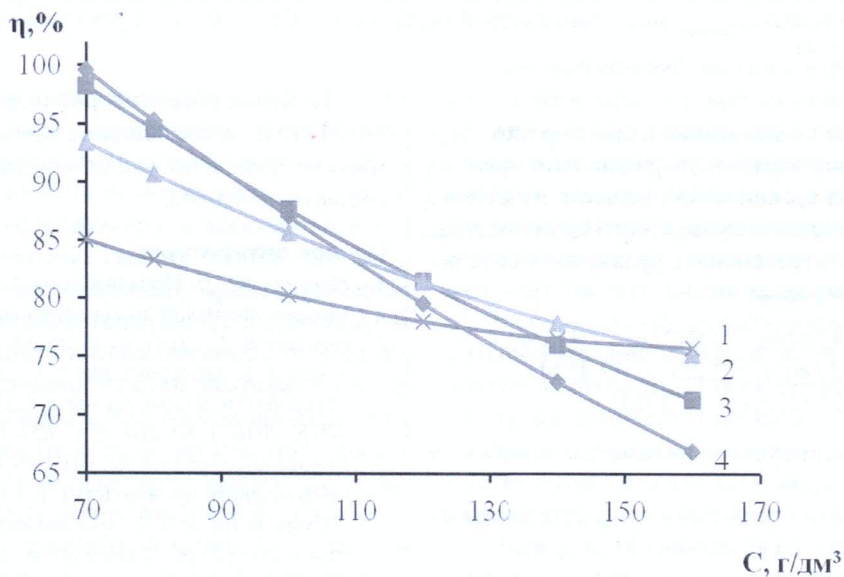
**Обсуждение результатов**

Анализ результатов плана эксперимента в действительных значениях переменных (табл. 3) показывает, что наилучшими результатами являются 3, 5 и 9 опыт. Причем в опыте 3 достигается максимальный выход органических веществ при расходе серной кислоты 100 г/дм<sup>3</sup>, концентрации антрахинона 255 ppm и времени реакции 12 мин.

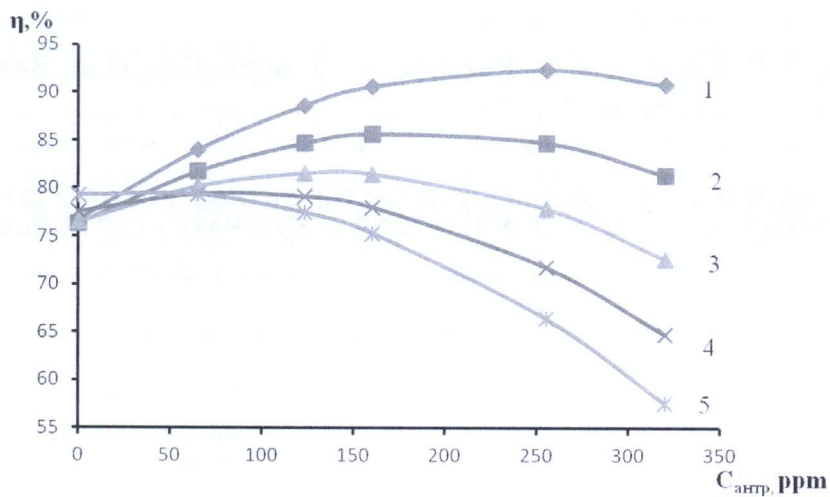
Рассмотрено влияние отдельных переменных на выход органических веществ. На рис. 1 максимальный выход органических веществ достигается при концентрации антрахинона 255 ppm, расходе серной кислоты, примерно 70 г/дм<sup>3</sup> и времени реакции 1 мин. В отсутствие антрахинона, (рис. 2) наибольшее извлечение органических веществ достигается при минимальном времени реакции. С увеличением концентрации антрахинона, (рис. 3) выход органических веществ увеличивается, и максимальное значение наблюдается при расходе серной кислоты 80 г/дм<sup>3</sup>. Наибольший выход органических веществ при концентрации антрахинона 123 ppm, времени реакции 27 мин и расходе серной кислоты 60 г/дм<sup>3</sup> (рис. 4). Зависимость выхода органических веществ от времени реакции показывает, что наибольшее значение достигается при расходе серной кислоты 80 г/дм<sup>3</sup> и времени реакции 2 мин в отсутствие антрахинона.



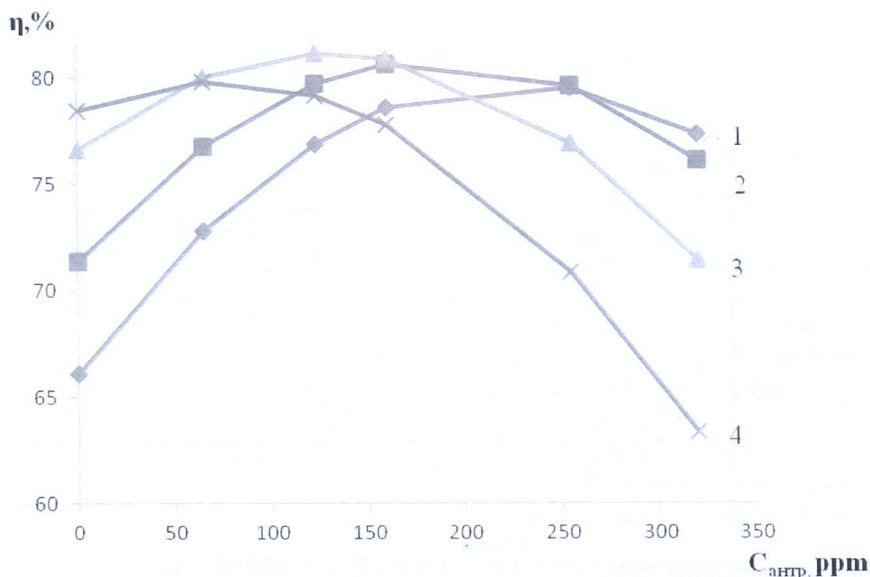
**Рис. 1.** Зависимость выхода органических веществ  $\eta$  (%) от расхода серной кислоты  $C$  (г/дм<sup>3</sup>) при различных значениях антрахинона ( $C_{\text{антр.}}$ , ppm). Время реакции ( $t_{\text{реакции}}$ , мин) — 1 мин. Концентрация антрахинона ( $C_{\text{антр.}}$ , ppm): 1 — 0, 2 — 65, 3 — 123, 4 — 160, 5 — 255, 6 — 320



**Рис. 2.** Зависимость выхода органических веществ  $\eta$  (%) от расхода серной кислоты  $C$  (г/дм<sup>3</sup>) при различном времени реакции. Концентрация антрахинона ( $C_{\text{антр.}}$ , ppm) — 0 ppm. Время реакции ( $t_{\text{реакции}}$ , мин): 1 — 42, 2 — 27, 3 — 12, 4 — 2



**Рис. 3.** Зависимость выхода органических веществ  $\eta$  (%) от концентрации антрахинона ( $C_{\text{антр.}}$ , ppm) при различных расходах серной кислоты  $C$  (г/дм<sup>3</sup>). Время реакции ( $t_{\text{реакции}}$ , мин) — 1 мин. Расход серной кислоты  $C$  (г/дм<sup>3</sup>): 1 — 80, 2 — 100, 3 — 120, 4 — 140, 5 — 160



**Рис. 4.** Зависимость выхода органических веществ  $\eta$  (%) от концентрации антрахинона ( $C_{\text{антр}}$ , ppm) при различных значениях времени реакции ( $t_{\text{реакции}}$ , мин). Расход серной кислоты  $C$  (г/дм<sup>3</sup>), — 60 г/дм<sup>3</sup>. Время реакции ( $t_{\text{реакции}}$ , мин): 1 — 12, 2 — 12, 3 — 27, 4 — 42

### Выводы

1. Проведены исследования влияния расхода серной кислоты, концентрации антрахинона и времени реакции на выход органических веществ из слабого раствора черного щелока сульфатного производства.

2. Получено регрессионное уравнение в виде полинома второго порядка:

$$\eta = 80,9034 - 4,2816x_1 - 1,5422x_2 - 1,4255x_3 + 0,4986x_1^2 - 3,06x_1x_2 + 2,25x_1x_3 - 2,4324x_2^2 - 2,9525x_2x_3 - 1,72023x_3^2,$$

связывающее варьируемые параметры с выходом органических веществ.

3. В эксперименте установлены оптимальные параметры извлечения органических веществ:

- расход серной кислоты (83%) составляет 100 г/дм<sup>3</sup>;
- концентрация антрахинона 255 ppm;
- время реакции 12 минут.

4. При снижении расхода серной кислоты до 70 г/дм<sup>3</sup> и сокращении времени реакции до 12 минут позволяет увеличить выход органических веществ до 92,5%.

### Список литературы

1. Непенин Ю. Н. Производство сульфатной целлюлозы. Москва: Лесная промышленность, 1990. 600 с.
2. Казаков В. Г., Луканин П. В., Федорова О. В., Самойленко Д. Е. Модернизация технологического процесса переработки черных щелоков сульфатной целлюлозы // ЖПХ. 2016. Т. 89, вып. 5. С. 654–659
3. Справочные материалы: ВНИИБ Технология целлюлозно-бумажного производства. Т. 1 Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. Санкт-Петербург: Политехника, 2003, 265 с.
4. Демин В. А. Химия и технология сульфатных щелоков. Сыктывкар: СЛИ, 2013. 96 с.
5. Сидняев Н. И., Вилисова Н. Т. Введение в теорию планирования эксперимента. М.: МГТУ им. Баумана, 2001. 32 с.

## О. V Fedorova, P. V. Lukanin, V. G. Kazakov, K. O. Subbotina, D. E. Samoilenko

High School of Technology and Energy of SPSUITD  
198095 Russia, Ivan Chernykh str., 4

### INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM SOLUTIONS OF BLACK LIQUOR IN SULPHATE PULP PRODUCTION

The optimal process parameters for extracting organic compounds from black liquor solutions in the manufacture of sulphate pulp are explored ■

**Key words** ■ black liquor, sulphate pulp, the regression equation, the optimal parameters, the output of organic substances.

### References

1. Nepenin Yu. N. Production of kraft pulp. Moscow: Forestry. 1990. 600 p. (in russ.).
2. Kazakov V. G., Lukanin P. V., Fedorova O. V., Samoilenko D. E. Modernization of the technological process of black liquor from sulfate pulp production recycling // GAC. 2016. V. 89. part. 5. P. 654–659 (in russ.).
3. References VNIIB Technology of pulp and paper production. V. 1 Raw materials and semi-finished production. Part 2. Semi-finished goods. — Manufacturing. St. Petersburg: Politekhnik, 2003. P. 265 (in russ.).
4. Demin V. A. Chemistry and Technology of sulfate liquor. Syktyvkar: SFI. 2013. P. 96.
5. Sidnyaev N. I., Vilisova N. T. Introduction to experimental design. M.: MSTU Bauman, 2001. P. 32 (in russ.).