

УДК 630*864

*П. П. ТИРАНОВ, Е. В. ШУЛЬГИНА, Т. Г. ШЕСТАКОВА***ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
СУЛЬФАТНОГО ЩЕЛОКА И ЛСТ К ДЕЙСТВИЮ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Приведены результаты исследования агрегативной устойчивости растворов черного щелока, технических лигносульфонатов (ЛСТ) и их смесей (соотношения 1:1 и 1:2) к действию электролитов; определены пороговые значения рН растворов при концентрациях электролитов от близкой к нулю до насыщения.

The results of investigations are given on aggregate resistance of black liquor solutions, technical lignosulphonates and their mixtures (ratio 1:1 and 1:2) to the action of electrolytes. Threshold values are determined for pH solutions at the electrolytes concentration ranging from zero to saturation.

Агрегативная устойчивость сульфатных черных щелоков и технических лигносульфонатов (ЛСТ) является важной производственной характеристикой. В литературе недостаточно сведений по исследованию агрегативной устойчивости этих щелоков и ЛСТ [1–5]. Практически отсутствуют данные по установлению пороговых зависимостей перехода их из состояния истинных растворов в двухфазное состояние, что затрудняет выбор оптимальных технологических параметров при разработке новых и совершенствовании существующих процессов.

С целью установить зависимости изменения агрегативного состояния черного щелока и ЛСТ нами проведены исследования агрегативной устойчивости их при разных рН к действию электролитов, взятых в широком диапазоне концентраций (от близкой к 0 до насыщенных растворов). В качестве электролитов использовали хлорид и сульфат натрия. Для проведения этих исследований нами разработана и использована методика, основанная на совмещенном фотометрическом и потенциометрическом титровании исследуемых растворов.

Приготовленный для исследования раствор объемом 80 мл заливали в титровальную ячейку и проводили титрование 0,2 н. раствором соляной кислоты, в которой концентрация электролита соответствовала его концентрации в титруемом растворе. В процессе титрования с помощью двух самописцев отдельно вели автоматическую регистрацию значений рН и оптической плотности исследуемого раствора. Подачу титранта осуществляли перистальтическим насосом со скоро-

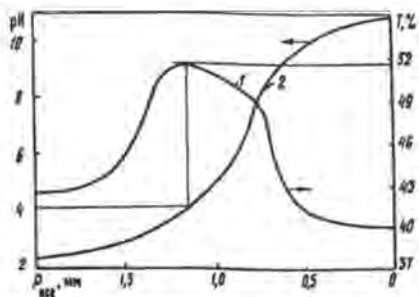


Рис. 1. Кривые совмещенного фотометрического (1) и потенциометрического (2) титрования раствора упаренного черного щелока с содержанием сухих веществ 0,02 % (концентрация NaCl – 0,2 экв/л; P_{HCl} – расход 0,2 н. HCl; T – пропускание)

стью 0,2 мл/мин. Максимум на кривой фотометрического титрования (рис. 1, кривая 1) соответствует началу перехода истинного раствора в двухфазную систему. По кривой потенциометрического титрования (2) определяли значение pH раствора, соответствующее максимуму на кривой фотометрического титрования. Таким образом определяли пороговое значение pH (pH_p) каждого из исследованных растворов при различных концентрациях электролитов.

Для подтверждения соответствия максимума на кривой фотометрического титрования началу перехода истинного раствора в гетерогенную

систему проведено дополнительное исследование упаренного черного щелока (содержание СВ – 51 %) с введением в рабочие растворы хлорида натрия в количестве 0,2 экв/л. Для него пороговое значение pH, определенное по вышеприведенной методике, составило 4,02 при расходе титранта 1,15 мл. Готовили ряд растворов, полностью идентичных между собой и подобных предыдущему, и подкисляли их добавлением HCl в количестве 0,70, 0,80, 0,90, 1,00, 1,15 и 1,30 мл. Затем периодически проводили наблюдение за агрегативным состоянием растворов. По истечении 10 мин ни в одном из растворов визуально не наблюдали образования осадка, но в последнем растворе (1,30 мл кислоты) отмечен эффект Тиндаля. Через 1 сут в нем образовался осадок, а в предпоследнем растворе (1,15 мл) был зафиксирован эффект Тиндаля. Через 7 сут в этом растворе появился хлопьевидный осадок. В остальных растворах образования осадка и эффекта Тиндаля не обнаружено, что свидетельствует об их агрегативной устойчивости. Из полученных результатов следует, что определенное при непрерывном титровании количество кислоты, равное 1,15 мл, действительно соответствует достижению порогового значения pH, так как с этого момента наблюдается образование двухфазной системы.

С применением вышеописанной методики определены пороговые значения pH и по ним построены кривые агрегативной устойчивости ряда образцов черного щелока (ЧЩ) от варки целлюлозы из лиственной древесины (рис. 2, 3), ЛСТ и их смесей, взятых в соотношениях 1:1 и 2:1 (рис. 4).

Из рис. 2 видно, что образцы черного щелока, отобранные с разных стадий технологического процесса регенерации химикатов, несколько различаются между собой по агрегативной устойчивости к действию хлорида натрия. Наиболее устойчивы растворы крепленого

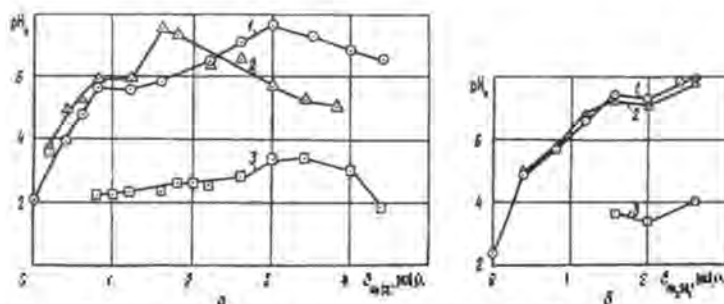


Рис. 2. Зависимость пороговых значений pH_n черных щелочей от содержания S в них $NaCl$ (а) и Na_2SO_4 (б): 1 – ЧЩУ; 2 – ЧЩН; 3 – ЧЩК

щелока (ЧЩК, содержание СВ – 23 %). Кривые агрегативной устойчивости растворов неупаренного (ЧЩН, содержание СВ – 11 %) и упаренного (ЧЩУ, содержание СВ – 51 %) щелочей имеют однотипный характер в области концентраций хлорида натрия 0,0...1,2 экв/л, где наблюдается повышение порогового значения pH_n от 2,0 до 5,7...6,0. Максимальные пороговые значения pH_n (около 7,5) имеют растворы ЧЩН и ЧЩУ при концентрациях $NaCl$ соответственно 1,6 и 3,0 экв/л. При дальнейшем увеличении концентрации соли пороговые значения pH_n растворов несколько снижаются.

Из рис. 2, б, где приведены кривые агрегативной устойчивости образцов черного щелока к действию сульфата натрия, видно, что наибольшую устойчивость (как и к действию хлорида натрия) имеют ЧЩК. Кривые агрегативной устойчивости ЧЩН и ЧЩУ практически совпадают. Для них при увеличении концентрации Na_2SO_4 от 0,0 до 2,6 экв/л (почти насыщенный раствор) пороговое значение pH_n постепенно повышается от 2,4 до 8,0.

С целью проанализировать действие различных анионов натриевых солей на агрегативную устойчивость щелочей на рис. 3 сопоставлены пороговые кривые для растворов ЧЩУ, содержащих Na_2SO_4 и $NaCl$. Как видно из рис. 3, эти кривые практически совпадают при концентрации электролитов 0,0...1,0 экв/л. При дальнейшем повышении концентрации электролита пороговое значение pH_n несколько выше в присутствии сульфат-ионов.

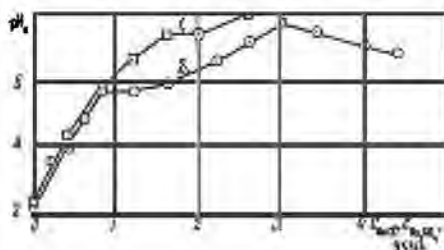


Рис. 3. Зависимость пороговых значений pH_n растворов ЧЩУ от содержания в нем электролитов: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – $NaCl$

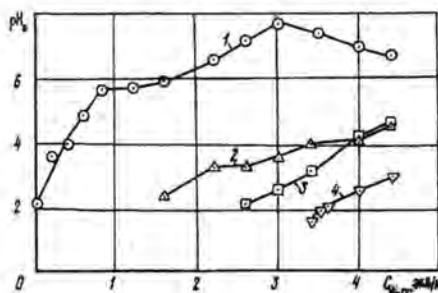


Рис. 4. Зависимость пороговых значений pH исследуемых растворов от содержания в них NaCl: 1 – ЧЩУ; 2 – ЧЩУ + ЛСТ (1:1); 3 – ЧЩУ + ЛСТ (1:2); 4 – ЛСТ

Пороговые кривые агрегативной устойчивости ЧЩУ, ЛСТ и их смесей к действию NaCl приведены на рис. 4, из которого видно, что наибольшую устойчивость проявляет ЛСТ. Для них пороговые значения pH колеблются в пределах 1,6...3,0 при высоких концентрациях соли (3,4...4,4 экв/л). Пороговые кривые агрегативной устойчивости смесей ЧЩУ и ЛСТ занимают промежуточное положение между соответствующими кривыми ЧЩУ и ЛСТ. Причем при увеличении в смешанном растворе доли ЛСТ агрегативная устойчивость раствора повышается. Так, например, при одинаковом значении pH растворов, равном 3,0, пороговые концентрации NaCl в ЧЩУ, в смесях ЛСТ и ЧЩУ с соотношением 1:1 и 2:1 и в ЛСТ составляют соответственно 0,2; 2,0; 3,3 и 4,4 экв/л.

Повышение агрегативной устойчивости черного щелока к действию электролитов при введении в щелок ЛСТ можно, по-видимому, объяснить следующим образом. В смешанном растворе присутствуют сульфатный лигнин и лигносульфонаты, состояние которых определяет агрегативную устойчивость данного раствора. Макромолекулы сульфатного лигнина образуют ассоциаты с макромолекулами лигносульфонатов. Образующиеся ассоциаты, благодаря присутствию в их структуре макромолекул лигносульфонатов, обладают повышенной лиофильностью, что препятствует дальнейшему объединению ассоциатов до образования крупных агрегатов и перехода раствора в двухфазную систему.

Выводы

1. Агрегативная устойчивость черного щелока к действию электролитов зависит от концентрации щелока, концентрации и природы электролита и pH.
2. ЛСТ по агрегативной устойчивости намного превосходит черный щелок.
3. Введение ЛСТ в черный щелок резко повышает его агрегативную устойчивость к действию электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. – М.: Лесн.