УДК 676:661.728.1

О.В. Федорова, В.Г. Казаков, П.В. Луканин

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БИОМАССЫ ДРЕВЕСИНЫ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Введение. Минеральный остаток черного щелока состоит из натриевых соединений. Меньшую часть его составляют свободный гидроксид натрия (1…2% от сухого остатка) и натриевые соли – сульфид (1…3%), сульфат (3…5%), карбонат (7…10%) и некоторые другие, а большую часть представляет собой натриевая щелочь, химически связанная с органическими веществами (20…25% в единицах Na_2O). Органическая часть сухого остатка включает главным образом лигнин (30…35% от массы сухого остатка) и продукты разрушения углеводов – органические кислоты и др. (30…35%).

В классическом способе переработки черных щелоков производства сульфатной целлюлозы минеральный остаток после сжигания органической составляющей черного щелока в содорегенерационном котле представляет собой карбонат натрия и сульфат натрия [Аким, 2016; Демин, 2013; Федорова и др., 2016; Cardoso et al., 2009; Gioia et al., 1967]. Затем содовый раствор обрабатывают известью, поступающей из цеха декарбонизации и получают раствор каустической щелочи, который в дальнейшем используют для варки целлюлозы в составе белого щелока [Пат. 2696636].

По предлагаемой авторами схеме модернизация технологического процесса переработки черных щелоков сульфатной целлюлозы (рис. 1) состоит из следующих технологических операций:

– окисление черного щелока серной кислотой с выделением органической части;

– регенерация каустической щелочи с получением сульфата калия;

– регенерация сульфида натрия из черного щелока, путем абсорбции сероводорода каустическим раствором щелочи.

Для переработки черного щелока сульфатного производства предложен кислотно-щелочной способ [Федорова и др., 2016; Пат. 2617569 РФ, 2019;

Muryantoa et al.,, 2015; Wertz et al., 2018]. Суть этого метода состоит в нейтрализации слабого черного щелока серной кислотой. В результате подкисления черного щелока выделяется органическая часть. Подробно результаты исследования выделения органических веществ из черного щелока опубликованы [Непенин, 1990; Федорова и др., 2016].

В настоящей работе приведены результаты исследования регенерации каустической щелочи из сульфатных растворов, образующихся после подкисления черного щелока серной кислотой. Объектом исследования является слабый черный щелок 11–16% а.с.в., полученный после варки технологической щепы хвойных пород древесины по сульфатному способу. Основные параметры исследованного черного щелока представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные физико– химические характеристики сульфатного черного щелока

Basic physical and chemical characteristics of sulphate black liquor

№ п/п	Физико–химические характеристики	Черный щелок ЦБК
1	Относительная вязкость	1,161
2	Плотность г/см^3	1,124
3	Поверхностное натяжение, мН/м	58
4	Общая щелочность, ммоль/дм^3	0,80
5	Содержание органических веществ, % а.с.в.	71
6	Содержание минеральных веществ, % а.с.в.	29
7	pH раствора	12,45

При выпаривании раствора сульфата натрия образуются два продукта: насыщенный сульфатный раствор и твердый осадок сульфата натрия. Полученный твердый осадок обрабатывают раствором едкого калия. В результате обменной реакции между сульфатом натрия и раствором калийной щелочи по уравнению:

$$(Na_mK_n)SO_4 + mKOH \rightarrow K_2SO_4 + mNaOH$$

образуются два продукта: твердый сульфат калия и раствор натриевой щелочи. При переработке твердого осадка путем его конверсии с раствором

KOH натриевую щелочь направляют на вторую стадию регенерации щелочей, после чего возвращают в процесс как белый щелок на варку технологической щепы. Исходный раствор сульфата калия возвращают на вторую стадию выпаривания. Твердый продукт является ликвидным, в виде удобрения сульфата калия.

Материалы и методика исследования. В настоящей работе определены оптимальные технологические параметры выделения сульфата калия из сульфатных растворов, а также исследовано влияние отдельных технологических параметров на выход сульфата калия в осадке.

В эксперименте варьируемыми параметрами были приняты:

– молярная доля калийной щелочи от суммы щелочей калия и натрия в суспензии, (далее молярная доля калийной щелочи), %;

– массовое соотношение Ж/Т в суспензии (массовое соотношение жидкой и твердой фаз в суспензии);

– продолжительность реакции, мин.

Целевой функцией эксперимента являлся выход сульфата калия по K_2O, % (далее выход сульфата калия) из исходного раствора органических веществ.

Для постановки эксперимента выбран ротатабельный центральный композиционный план [Сидняев, Вилисова, 2001]. Уровни варьирования факторов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уровни варьирования факторов

Levels of factor variation

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 $x_i = +1{,}682$
молярная доля калийной щелочи от суммы щелочей калия и натрия в суспензии, %	x1	43	50	60	70	77
массовое соотношение Ж/Т в суспензии	x2	1,3	2	3	4	4,7
Продолжительность, мин	x3	43	50	60	70	77

Рис. 1. Принципиальная технологическая схема кислотно-щелочного способа регенерации химикатов из растворов черного сульфатного щелока

Fig. 1. Schematic diagram of the acid-base method for the recovery of chemicals from solution of black sulfate liquor

Таблица 3

План эксперимента в кодовых и действительных значениях переменных

Experiment plan in code and real values of variables

	Номер опыта	Матрица плана в кодовых значениях			Матрица плана в действительных значениях			Выход сульфата калия по K_2O, %
		X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	
Ядро плана	1	–1	–1	–1	50	2	50	48,37
	2	+1	–1	–1	70	2	50	43,14
	3	–1	+1	–1	50	4	50	54,11
	4	+1	+1	–1	70	4	50	55,32
	5	–1	–1	+1	50	2	70	53,27
	6	+1	–1	+1	70	2	70	52,66
	7	–1	+1	+1	50	4	70	50,74
	8	+1	+1	+1	70	4	70	52,91
Звездные точки	9	–1,682	0	0	43	3	60	55,56
	10	+1,682	0	0	77	3	60	53,63
	11	0	–1,682	0	60	1,3	60	41,78
	12	0	+1,682	0	60	4,7	60	57,12
	13	0	0	–1,682	60	3	43	56,40
	14	0	0	+1,682	60	3	77	52,18
Центр плана	15	0	0	0	60	3	60	52,42
	16	0	0	0	60	3	60	52,12
	17	0	0	0	60	3	60	52,34
	18	0	0	0	60	3	60	52,11
	19	0	0	0	60	3	60	52,87
	20	0	0	0	60	3	60	53,01

При обработке результатов эксперимента получено регрессионное уравнение для выхода сульфата калия (η, %) в виде полинома второго порядка:

$$\eta = 52,5262 - 0,4178 \cdot X_1 + 3,0343 \cdot X_2 + 0,1130 \cdot X_3 + 0,4357 \cdot X_1^2 +$$
$$+ 1,1 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,6975 \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,3833 \cdot X_2^2 - 2,5250 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,327 \cdot X_3^2,$$

где x_1, x_2 и x_3 – варьируемые факторы в кодированных значениях (см. табл. 1, 2 и 3).

Оценка значимости коэффициентов уравнения проверялась по критерию Стьюдента, коэффициенты являются значимыми. Адекватность модели проверялась по критерию Фишера, модель адекватна.

Анализ проб проводился методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени (для калия – пропановом). Пробы разбавлялись 0,1 М раствором азотной кислоты в 500 000 раз, для устранения мешающих влияний добавляли спектроскопический буферный раствор нитрата цезия. Величина оптического поглощения для калия измерялась при длине волны равной 771,0 нм.

Оценка результатов табл. 3 позволяет сделать следующие выводы, что в опыте 12 и 13 наибольший выход сульфата калия, соответственно 57,12% и 56,40%. Рассмотрим влияния отдельных параметров на выход сульфата калия.

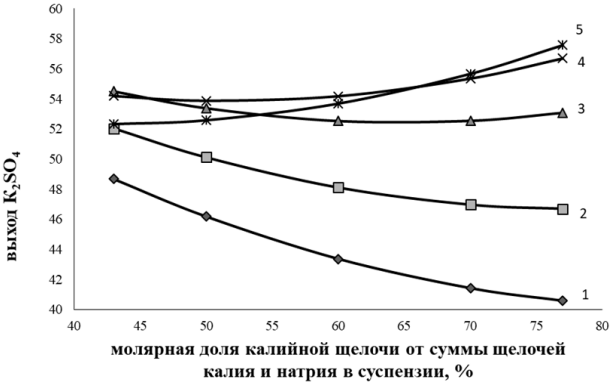

Рис. 2. Зависимость выхода K_2SO_4 от молярной доли калийной щелочи в суспензии, % при различных массовых соотношениях Ж/Т в суспензии, продолжительность реакции – 60 мин. Массовое соотношение Ж/Т в суспензии: 1-1,3; 2-2; 3-3; 4-4; 5-4,7

Fig. 2. Dependence of the K_2SO_4 yield on the mole fraction of potassium alkali in the suspension, % at various weight ratios of L/S in the suspension, the reaction time is 60 min. Weight ratio L/S +in suspension: 1-1,3; 2-2; 3-3; 4-4; 5-4,7

Из рис. 2 видно, что максимальный выход K_2SO_4 достигается при массовом соотношении Ж/Т в суспензии 4,7, молярной доли калийной щелочи в суспензии 77% и продолжительности реакции 60 мин.

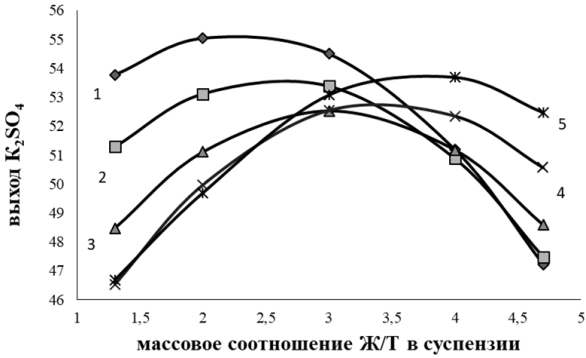

Рис. 3. Зависимость выхода K_2SO_4 от массового соотношения Ж/Т в суспензии при различных соотношения молярных долей калийной щелочи в суспензии, %, продолжительность реакции – 60 мин. Молярная доля калийной щелочи в суспензии, %: 1-43; 2-50; 3-60; 4-70; 5-77

Fig. 3. Dependence of the yield of K_2SO_4 on the weight ratio of L/S in the suspension at different ratios of the mole fractions of potassium alkali in the suspension, %, reaction time – 60 min. Molar fraction of potassium alkali in suspension, %: 1-43; 2-50; 3-60; 4-70; 5-77

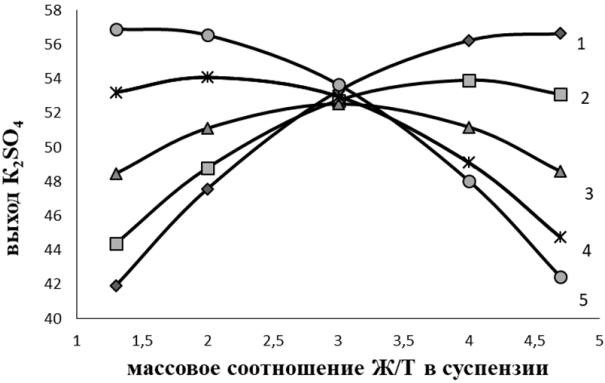

Рис. 4. Зависимость выхода K_2SO_4 от массового соотношения Ж/Т в суспензии при различной продолжительности реакции, мин, молярная доля калийной щелочи в суспензии, % – 60. Продолжительность реакции: 1-43; 2-50; 3-60; 4-70; 5-77

Fig. 4. Dependence of K_2SO_4 yield on the weight ratio of L/S in suspension at different reaction times, min, mole fraction of potassium alkali in suspension, % – 60. Reaction time: 1-43; 2-50; 3-60; 4-70; 5-77

Из рис. 3 можно сделать выводы, что наибольший выход K_2SO_4 получается при массовом соотношении Ж/Т в суспензии 2 и молярной доли калийной щелочи в суспензии 43%, продолжительность реакции 1 мин. Также при молярной доли калийной щелочи в суспензии 43%, но продолжительности реакции 77 мин и массовом соотношении Ж/Т в суспензии 1,3 достигается максимальный выход K_2SO_4 (см. рис. 3).

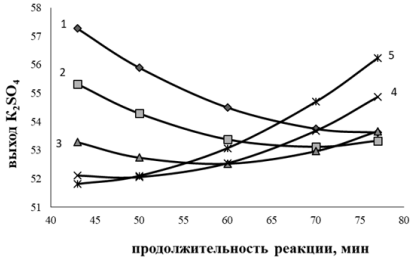

Рис. 5. Зависимость выхода K_2SO_4 от продолжительности реакции, мин при различных соотношениях молярных долей калийной щелочи в суспензии, %, массовое соотношение Ж/Т в суспензии- 3. Молярные доли калийной щелочи от суммы щелочей калия и натрия в суспензии, %: 1-43; 2-50; 3-60; 4-70; 5-77

Fig. 5. Dependence of K_2SO_4 yield on reaction time, min at various ratios of mole fractions of potassium alkali in suspension, %, weight ratio of L/S in suspension – 3. Molar fractions of potassium alkali from the sum of potassium and sodium alkalis in suspension, %: 1-43; 2-50; 3-60; 4-70; 5-77

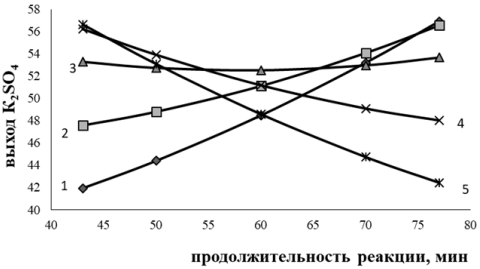

Рис. 6. Зависимость выхода K_2SO_4 от продолжительности реакции, мин, при различных массовых соотношениях Ж/Т в суспензии, молярная доля калийной щелочи в суспензии, % – 60. Массовое соотношения Ж/Т в суспензии: 1-1,3; 2-2; 3-3; 4-4; 5-4,7

Fig. 6. Dependence of the K_2SO_4 yield on the reaction time, min at various weight ratios of L/S in suspension, mole fraction of potassium alkali in suspension, % – 60. Weight ratios of F/T in suspension: 1-1,3; 2-2; 3-3; 4-4; 5-4,7

Результаты исследования. Анализ полученных зависимостей позволяет установить, что при низких массовых соотношениях Ж/Т=1 и 2 выход K_2SO_4 достигает своих максимальных значений, затем снижается по мере увеличения молярной доли калийной щелочи. Это можно объяснить тем, что по мере повышения Ж/Т процесс лимитируется кинетической стадией выхода K_2SO_4 из осадка в раствор. При массовом соотношении Ж/Т=3 скорость выхода K_2SO_4 из осадка в раствор стабилизируется, можно отметить минимум выхода сульфата калия, после чего отмечается рост выхода K_2SO_4 в осадке. Этот эффект становится виден при увеличении массовых соотношений Ж/Т. При значениях Ж/Т=4 наблюдается снижение выхода K_2SO_4 в осадке до 45% после чего начинается рост до достижения величины 57%. Дальнейшее увеличение массовых соотношений до Ж/Т=5 приводит к росту выхода K_2SO_4 по возрастающей кривой во всем диапазоне концентраций молярной доли калийной щелочи в суспензии до 57%.

На рис. 3 приведена зависимость выхода K_2SO_4 в твердую фазу от Ж/Т при различных соотношениях молярной доли калийной щелочи в суспензии и продолжительности реакции 60 мин. При всех соотношениях молярной доли калийной щелочи в суспензии отмечается в зависимости от значений Ж/Т рост выхода K_2SO_4 в твердую фазу, прохождение через максимум и затем уменьшение выхода. Максимум выхода K_2SO_4 в осадке достигается при различных массовых соотношениях Ж/Т. При этом абсолютная величина в максимумах различна и зависит от отношения молярной доли калийной щелочи в суспензии. Это явление можно объяснить протеканием вторичных реакций в результате перехода K_2SO_4 из твердой фазы в раствор. С увеличением молярной доли калийной щелочи в суспензии после продолжительности реакции 60 мин и значениях Ж/Т = 1,3 содержание K_2SO_4 в твердой фазе уменьшается. Этот неожиданный эффект объясняется тем, что при малых значениях Ж/Т и молярной доли калийной щелочи создаются благоприятные условия для получения максимального выхода K_2SO_4. С ростом Ж/Т равновесие реакции конверсии сдвигается в сторону увеличения K_2SO_4 в твердой фазе до максимального значения. При дальнейшем увеличении массовых соотношений Ж/Т реакция конверсии сдвигается в сторону выхода K_2SO_4 из твердой фазы в раствор. Представляет интерес зависимость выхода K_2SO_4 в твердую фазу от значений Ж/Т в суспензии, различном времени реакции и соотношении молярной доли калийной щелочи в суспензии равной 60%. На рис. 4 вид-

но, что при продолжительности реакции 40 мин, Ж/Т =1,3 и 60% молярной доли калийной щелочи в суспензии выход K_2SO_4 в твердую фазу составляет 42%. При дальнейшем увеличении Ж/Т выход K_2SO_4 в твердую фазу растет и достигает 57%. При Ж/Т=1,3 можно достичь такого же уровня выхода K_2SO_4 в твердую фазу при продолжительности реакции 77 мин. Это свидетельствует об определяющей роли продолжительности реакции на глубину конверсии в этих условиях. Следует заметить, что при максимальной продолжительности реакции и Ж/Т=1,3 выход K_2SO_4 в твердую фазу достигает максимального значения 57%, после чего начинает снижаться. Начиная с Ж/Т = 3 и выше, изменение выхода K_2SO_4 в твердую фазу проходит через максимум: вначале растет, потом начинает снижаться. Причиной этому является изменение скорости конверсии сульфата натрия в сульфат калия при соотношениях исследуемых технологических параметров.

Проанализируем кинетику выхода K_2SO_4 в твердую фазу от времени реакции при различной молярной доли калийной щелочи в суспензии и массовом соотношении Ж/Т=3 (рис.5). При отношениях молярной доли калийной щелочи в суспензии, имеющих наименьшее значение при исследуемых параметрах (кривые 1 и 2), за 40 мин, выход K_2SO_4 в твердую фазу достигает максимального значения, затем начинает падать по монотонно убывающей кривой. Кривая 3 иллюстрирует уменьшение выхода K_2SO_4 в твердую фазу, проходит через минимум, после которого начинает увеличиваться. Кинетические кривые 4 и 5, соответствующие максимальному отношению молярной доли калийной щелочи в суспензии, после продолжительности реакции 40 мин. характеризуют повышение выхода K_2SO_4 в твердую фазу с повышением времени реакции.

Рассмотрим влияние выхода K_2SO_4 в осадке от продолжительности реакции, при различных Ж/Т и молярной доли калийной щелочи в суспензии равной 60% (рис. 6). При низких Ж/Т кинетические кривые 1 и 2 отвечают росту выхода K_2SO_4 в осадке с увеличением времени реакции. При продолжительности реакции 40 мин наиболее полно проходит конверсия сульфата натрия в сульфат калия при увеличении Ж/Т. При Ж/Т=3 выход K_2SO_4 в осадке при молярной доле калийной щелочи в суспензии 60% практически не зависит от времени реакции. Дальнейшее повышение Ж/Т, после 40 мин приводит к полной конверсии сульфата натрия в сульфат калия, после чего с увеличением времени выход K_2SO_4 в осадке снижается.

Заключение. Анализ приведенных выше экспериментальных данных позволяет заключить, что на выход сульфата калия существенно влияют не только варьируемые параметры, но и их сочетание. Так, например, близкие величины выхода сульфата калия достигаются при продолжительности реакции 60 мин, но при различных вариантах варьируемых параметров.

Для практического применения оптимальными параметрами выхода сульфата калия являются:

– молярная доля калийной щелочи от суммы щелочей калия и натрия в суспензии – 60%;
– массовое соотношение Ж/Т в суспензии – 4,7;
– продолжительность реакции – 60 мин.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Аким Э.Л. Био-рефайнинг древесины // Химические волокна. 2016, № 3. С. 34–41.

Демин В.А. Химия и технология сульфатных щелоков //Сыктывкар: СЛИ, 2013, 96 с.

Непенин Ю.Н. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 600 с.

Пат. 2617569 Российская Федерация МПК D21C11/00. Способ кислотно-щелочной переработки черного щелока сульфатного производства целлюлозы / Казаков В.Г., Луканин П.В., Смирнова О.С. Заявитель и правообладатель СПбГТУРП № 2014108629; заявл. 05.03.2014; опубл. 25.04. 2017. Бюл. № 25.

Пат. 2696636 Российская Федерация МПК D21C11/00. Приготовление белого щелока производства сульфатной целлюлозы / Федорова О.В., Казаков В.Г., Луканин П.В. заявитель и правообладатель СПбГУПТД № 2018131321; заявл. 30.08.2018; опубл. 05.08.2019. Бюл. № 22.

Сидняев Н.И., *Вилисова Н.Т.* Введение в теорию планирования эксперимента. М.: МГТУ им.Баумана, 2001. 32 с.

Федорова О.В., *Луканин П. В.*, *Казаков В. Г.*, *Самойленко Д.Е.*. Модернизация технологического процесса переработки черных щелоков сульфатной целлюлозы // Прикладная химия. 2016. Т. 89. Вып. 5. С. 654–659.

Федорова О.В., *Луканин П.В.*, *Казаков В.Г.*, *Субботина К.О.*, *Самойленко Д.Е.*. Влияние технологических параметров на извлечение органических соединений из растворов черного щелока производства сульфатной целлюлозы // Вестник СПГУТД. 2016. № 4. С. 49–52.

Cardoso M., *Dominigos de Oliveira E*., *Passos M.L.* Chemical composition and physical properties of black liquors and theier effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills (2009) Fuel, 88. P. 756–763.

Gioia F., *Astarita G.A*. General solution to the problem of hydrogen sulfide absorption in alkaline solutions. 1967. 6(3). P. 370–375.

Grace T.M., Fraderick W.J., Salcudean M., Wessel R.A. Black liquor combustion validated recovery boiler modeling final year report. Atlanta: The Institute of Paper Science and Technology, 1998. 198 p.

Muryantoa, *Triwahyunia E*., *Hendarsyaha H*., *Abimanyua H.* Reuse black liquor of alkali pretreatment in bioethanol production // 2nd International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application. 2015. P. 236–243.

Wertz J.L., *Deleu M*., *Coppee S*., *Richel A.* «Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries» Taylor & Francis Group, 2018. 330 p.

References

Akim E.L. Bio-refining of wood. *Chemical fibers*, 2016, no. 3, pp. 34–41. (In Russ.)

Cardoso M., *Dominigos de Oliveira E*., *Passos M.L.* Chemical composition and physical properties of black liquors and theier effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, 2009, no. 88, pp. 756–763.

Demin V.A. Chemistry and technology of sulphate liquor. Syktyvkar: SLI, 2013, 96 p. (In Russ.)

Fedorova O.V, *Lukanin P.V*., *Kazakov V.G*., *Subbotina K.O*., *Samoilenko D.E.* Influence of technological parameters on the extraction of organic compounds from black liquor solutions of sulphate pulp production. *Vestnik SPGUTD,* 2016, no. 4, pp. 49–52. (In Russ.)

Fedorova O.V., *Lukanin P.V*., *Kazakov V.G*., *Samoylenko D.E.* Modernization of the technological process of processing black sulphate cellulose liquors, 2016, vol. 89, iss. 5. pp. 654–659. (In Russ.)

Gioia F., *Astarita G.A*. general solution to the problem of hydrogen sulfide absorption in alkaline solutions. *Environmental Technology*, 1967, no. 6, pp. 370–375.

Grace T.M., Fraderick W.J., Salcudean M., Wessel R.A. Black liquor combustion validated recovery boiler modeling final year report. Atlanta: The Institute of Paper Science and Technology, 1998. 198 p.

Muryantoa, Triwahyunia E., Hendarsyaha H., Abimanyua H. Reuse black liquor of alkali pretreatment in bioethanol production. *2nd International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application*, 2015, pp. 236–243.

Nepenin Yu.N. Production of sulphate pulp. M.: Forest industry, 1990, 600 p. (In Russ.)

Pat. 2617569 Russian Federation IPC D21C11 / 00. Method for acid-base processing of black liquor sulphate pulp production / Kazakov V.G., Lukanin P.V., Smirnova O.S. Applicant and rightholder SPbGTURP No. 2014108629; announced 05.03.2014; publ. 25.04. 2017. Bull. No. 25. (In Russ.)

Pat. 2696636 Russian Federation IPC D21C11/00. Preparation of white liquor for the production of sulfate pulp / Fedorova O.V., Kazakov V.G., Lukanin P.V. Applicant and copyright holder SPbGUPTD No. 2018131321; dec. 08/30/2018; publ. 08/05/2019. Bull. No. 22. (In Russ.)

Sidnyaev N.I., *Vilisova N.T.* Introduction to the theory of experiment planning. M.: Bauman Moscow State Technical University, 2001. 32 p. (In Russ.)

Wertz, *J.L.*, *Deleu M.*, *Coppee S.*, *Richel A.* Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries, Taylor & Francis Group, 2018. 330 p.

Материал поступил в редакцию 30.05.2023

Федорова О.В., Казаков В.Г., Луканин П.В. Оптимизация параметров получения сульфата калия при производстве сульфатной целлюлозы из биомассы древесины на целлюлозно-бумажных предприятиях // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. Вып. 248. С. 339–354. DOI: 10.21266/2079-4304.2024.248.339-354

В классическом способе переработки черных щелоков производства сульфатной целлюлозы минеральный остаток после сжигания органической составляющей черного щелока в содорегенерационном котле представляет собой смесь карбоната натрия и сульфата натрия. Полученный содовый раствор обрабатывают известью, поступающей из цеха декарбонизации и получают раствор каустической щелочи, который в дальнейшем используют для варки целлюлозы в составе белого щелока. В результате проведенных экспериментов появляется возможность повысить экологическую безопасность процесса переработки черных щелоков и осуществить диверсификацию производства получения сульфатной целлюлозы, а также упростить аппаратурно-технологическую схему процесса регенерации щелочей. В основе разработанного способа лежит распределение калийной щелочи между раствором и твердым сульфатом натрия путем конверсии сульфата натрия раствором КОН, в зависимости от изменения молярной доли калийной щелочи от суммы щелочей калия и натрия в растворе. На основе рассмотренных закономерностей распределения калийной щелочи между натриево-калиевым раствором и сульфатом натрия предложен конверсионный метод сульфата калия и сульфатом натрия. Сущность способа заключается в обменной реакции между сульфатом натрия, содержащемся в твердой смеси сульфатов с раствором калийной щелочи. В работе были определены оптимальные

технологические параметры выделения сульфата калия из сульфатных растворов и исследовано влияние отдельных технологических параметров на выход сульфата калия в осадке. Для постановки эксперимента был выбран ротатабельный центральный композиционный план. Оценка результатов исследования дает возможность прийти к выводу, что на выход сульфата калия влияют не только варьируемые параметры, но и их сочетание. Близкие значения выхода сульфата калия могут достигаться при продолжительности реакции 60 мин, но при разных сочетаниях варьируемых параметров. Для практического применения представленной схемы были выбраны следующие оптимальные параметры: молярная доля калийной щелочи от суммы щелочей калия и натрия в суспензии – 60%, массовое соотношение Ж/Т в суспензии – 4,7, продолжительность реакции – 60 мин. Научно обоснованы экспериментальные данные параметров получения сульфата калия в качестве удобрения. Одновременно предлагается получение дополнительного товарного продукта, при переработке черного щелока сульфатного производства целлюлозы.

Ключевые слова: сульфатное производство целлюлозы, черный щелок, сульфатная целлюлоза, конверсия сульфата калия, ротатабельный центральный композиционный план.

Fedorova O.V., Kazakov V.G., Lukanin P.V. Optimization of the parameters of obtaining potassium sulphate from sodium-potassium solutions in the acid-alkaline method of kraft pulp production. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoj Akademii*, 2024, iss. 248, pp. 339–354 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2024.248.339-354

In the classic black liquor processing method for kraft pulp production, the mineral residue after burning the organic component of the black liquor in the recovery boiler is a mixture of sodium carbonate and sodium sulfate. The resulting soda solution is treated with lime coming from the decarbonization shop and a caustic alkali solution is obtained, which is subsequently used for pulping pulp in white liquor. As a result of the experiments, it becomes possible to improve the environmental safety of the black liquor processing process and diversify the production of sulfate cellulose, as well as simplify the hardware and technological scheme of the alkali regeneration process. The developed method is based on the distribution of potassium alkali between the solution and solid sodium sulfate by converting sodium sulfate with a KOH solution, depending on the change in the molar fraction of potassium alkali from the sum of potassium and sodium alkalis in the solution. Based on the considered patterns of distribution of potassium alkali between the sodium-potassium solution and sodium sulfate, a conversion method of potassium sulfate and sodium sulfate is proposed. The essence of the method lies in

the exchange reaction between sodium sulfate contained in a solid mixture of sulfates with a potassium alkali solution. The work determined the optimal technological parameters for the separation of potassium sulfate from sulfate solutions and investigated the influence of individual technological parameters on the yield of potassium sulfate in the sediment. To set up the experiment, a rotatable central compositional plan was chosen. Evaluation of the research results makes it possible to come to the conclusion that the yield of potassium sulfate is affected not only by variable parameters, but also by their combination. Similar yields of potassium sulfate can be obtained with a reaction time of 60 minutes, but with different variations in the parameters. For the practical application of the presented scheme, the following optimal parameters were chosen: – the molar fraction of potassium alkali from the sum of potassium and sodium alkalis in the suspension – 60%, the mass ratio of liquid/solid in the suspension – 4.7, reaction duration – 60 minutes. Experimental data on the parameters for producing potassium sulfate as a fertilizer are scientifically substantiated. At the same time, it is proposed to obtain an additional commercial product when processing black liquor from sulfate pulp production.

K e y w o r d s : kraft cooking, sulfate production of pulp, black liquor, kraft pulp, potassium sulfate conversion, rotatable central compositional plan.

ФЕДОРОВА Олеся Вячеславовна – доцент Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, кандидат технических наук. SPIN- код: 9073-2739. ORCID: 000-0002-3785-4371.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: odo.gturp@mail.ru

FEDOROVA Olesya V. – PhD (Technical), Associate Professor of the St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. SPIN- code: 9073-2739. ORCID: 000-0002-3785-4371.

198095. Ivan Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: odo.gturp@mail.ru

КАЗАКОВ Владимир Григорьевич – профессор Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, доктор технических наук. SPIN-код: 8793-1192. ORCID: 0000-0001-5031-3927.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: k64089@yandex.ru

KAZAKOV Vladimir G. – DSc (Technical), Professor of the St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. SPIN-code: 8793-1192. ORCID: 0000-0001-5031-3927.

198095. Ivan Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: k64089@yandex.ru

ЛУКАНИН Павел Владимирович – профессор Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, доктор технических наук. SPIN-код: 370804. ORCID: 000-0002-0779-2288.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: lukanin@gturp.spb.ru

LUKANIN Pavel V. – DSc (Technical), Professor of the St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. SPIN-code: 370804. ORCID: 000-0002-0779-2288.

198095. Ivan Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: lukanin@gturp.spb.ru