

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗЕЛЕННЫХ ЩЕЛОКОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ИХ СОСТАВА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2014 г. Н. П. Белов*, С. Н. Лапшов*, Е. Е. Майоров**, канд. техн. наук;
А. С. Шерстобитова*, канд. техн. наук; А. Д. Яськов*, доктор техн. наук

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

**Северо-Западный государственный медицинский университет им. И. И. Мечникова, Санкт-Петербург

E-mail: ashev87@mail.ru

На уровне требований рефрактометрических технологий представлены результаты измерений показателя преломления, его концентрационной и температурной зависимостей, а также ультрафиолетового поглощения в зеленых щелоках, образующихся при производстве сульфатной целлюлозы. Кратко рассмотрены конструктивные особенности и технико-эксплуатационные параметры промышленного рефрактометра для контроля общей щелочности зеленых щелоков.

Ключевые слова: промышленные рефрактометры, рефрактометрические датчики в производстве целлюлозы, оптические свойства зеленых щелоков, показатель преломления зеленых щелоков, температурный коэффициент показателя преломления в зеленых щелоках, ультрафиолетовое поглощение в растворах зеленых щелоков.

Коды OCIS: 120.5710, 300.6540

Поступила в редакцию 23.04.2013

Зеленые щелоки представляют собой водные растворы продуктов частичного восстановления химических варочных компонентов, образующихся в результате сорегенерационного процесса в замкнутых циклах производства сульфатной целлюлозы [1]. Полное восстановление требуемого химического состава варочного щелока обеспечивается в процессе каустизации зеленых щелоков, состоящем в добавлении в раствор извести [1, 2]. При каустизации дозировка этого реагента определяется общей щелочностью исходного зеленого щелока C (г/л) (содержанием солей натрия в общей титруемой щелочи), которая предположительно связана линейно с его плотностью и показателем преломления [3].

Значительный интерес для определения общей щелочности могут представлять промышленные рефрактометрические технологии, обеспечивающие непрерывное измерение показателя преломления и контроль состава двухкомпонентного раствора [4]. Эффективность рефрактометрического контроля во многом определяется досто-

верностью данных по показателю преломления исследуемой среды. Для зеленых щелоков такие данные в известной научно-технической литературе практически полностью отсутствуют.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в исследовании концентрационной и температурной зависимостей показателя преломления растворов зеленых щелоков в технологически значимых диапазонах концентрации общей щелочности $C = 0-150$ г/л и температур $t = 20-90$ °С. Представляет интерес также исследование коротковолнового ультрафиолетового (УФ) поглощения в этих средах, которое в основном определяет показатель преломления растворов видимой области длин волн.

Еще одна цель работы заключалась в кратком анализе конструктивных особенностей и основных технических характеристик погружного рефрактометрического датчика для определения общей щелочности в растворах зеленых щелоков, а также результатов его промышленных испытаний на Сегежском целлюлозно-бумажном комбинате (ЦБК).

Использованные образцы. Методы и средства лабораторных исследований

Образцы растворов зеленых щелоков были предоставлены Сегежским ЦБК. Их общая щелочность, определенная заводской лабораторией, находилась в пределах 29–150 г/л; плотность растворов при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ составляла $d = 1040\text{--}1200\text{ г/дм}^3$. Помимо этого в качестве реперной точки использовалась дистиллированная вода ($C = 0\text{ г/л}$, $d = 1000\text{ г/дм}^3$).

Показатель преломления n был измерен при длинах волн $\lambda = 589$ и 633 нм в диапазоне температур $20\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ для приведенных выше концентраций общей щелочности и плотностей растворов. В лабораторных измерениях n применялись серийный рефрактометр Аббе (УРЛ-1) с термостатом MLW U2^C. Погрешность измерений показателя преломления была не хуже $\Delta n \leq 0,0003$.

Измерение коэффициента УФ пропускания $T(\lambda)$ в зеленых щелоках проводилось в области длин волн $200\text{--}400\text{ нм}$ при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием спектрофотометра, аналогичного представленному в работе [5]. В качестве эталона

коэффициента пропускания $T(\lambda) = 100\%$ принималась стандартная кювета из кварцевого стекла КУ-1 с длиной прохода 10 мм , заполненная дистиллированной водой.

Показатель преломления

Зависимости показателя преломления при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ и $\lambda = 589\text{ нм}$ от плотности d (г/дм³) и общей щелочности C (г/л) растворов зеленых щелоков представлены на рис. 1. Результаты измерений $n(d)$ и $n(C)$ могли быть интерполированы выражениями, приведенными на поле рис. 1а,в. Сходимость экспериментальных данных и результатов квадратичной интерполяции n представлена в виде диаграмм на рис. 1б,г и находилась на уровне экспериментальной погрешности измерения показателя преломления.

Температурный коэффициент показателя преломления

Зависимости показателя преломления зеленых щелоков от температуры раствора в пределах $20\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ и общей щелочности $0\text{--}150\text{ г/л}$

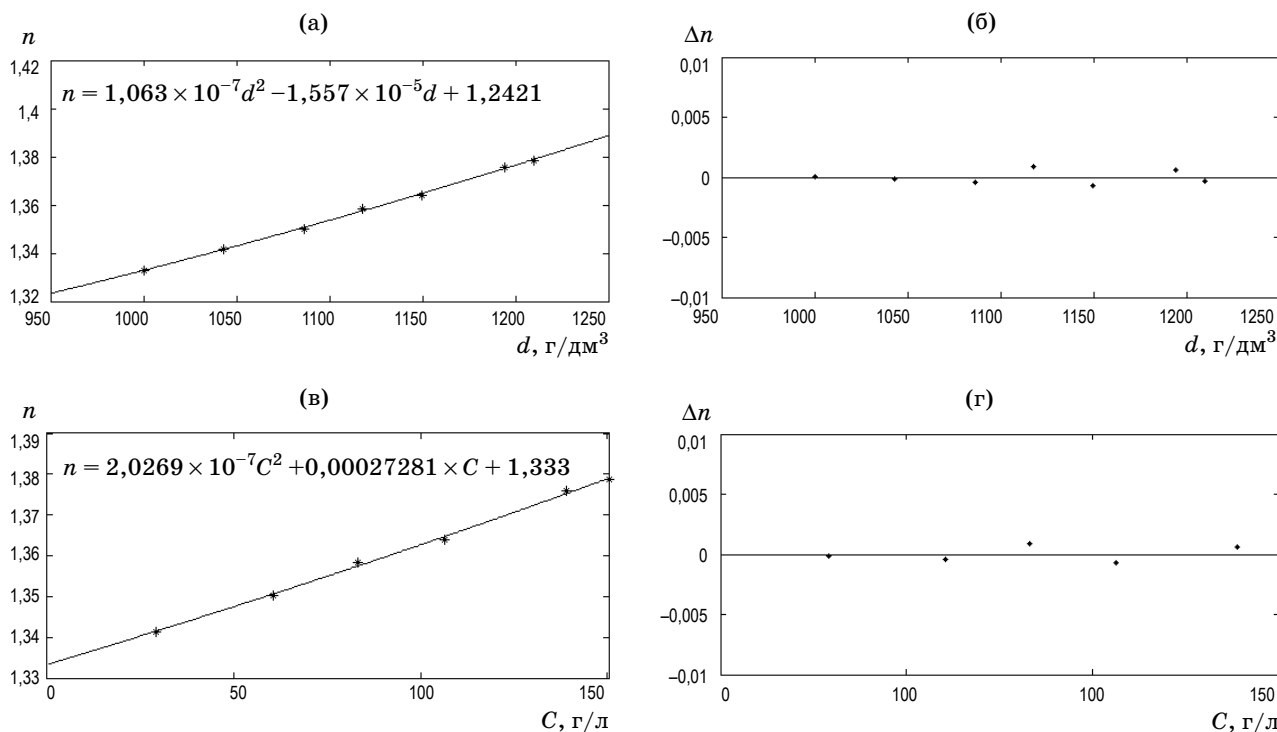


Рис. 1. Зависимости показателя преломления от плотности (а) и от показателя общей щелочности (в) растворов зеленого щелока: точки – экспериментальные данные, линии – результаты квадратичной интерполяции. Диаграммы (б, г) – сходимости экспериментальных данных и результатов квадратичной интерполяции.

приведены на рис. 2. Как видно, эти зависимости близки к линейным. Используемые интерполяционные формулы приведены на поле рисунка. Температурный коэффициент показателя преломления здесь остается постоянным во всем исследованном диапазоне температур и составов растворов и составляет $dn/dt = -0,00016 \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

Рефрактометр

Погружной промышленный рефрактометр, используемый для контроля зеленых щелоков в технологических потоках в целом аналогичен рассмотренным в работах [6, 7]. Структурно-функциональная схема прибора показана на рис. 3а, его внешний вид – на рис. 3б. Рефрактометр представляет собой моноблок, совмещающий в одном модуле погружной зонд с оптической

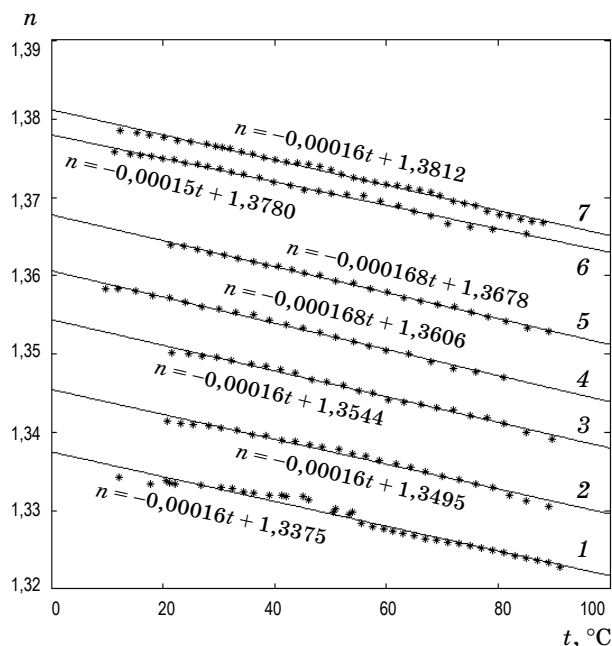


Рис. 2. Температурные зависимости показателя преломления водных растворов зеленых щелоков с показателем общей щелочности C , г/л. 1 – 0, 2 – 29,28, 3 – 60,65, 4 – 83,36, 5 – 106,62, 6 – 139,07, 7 – 150. Точки – экспериментальные данные, линии – результаты линейной интерполяции.

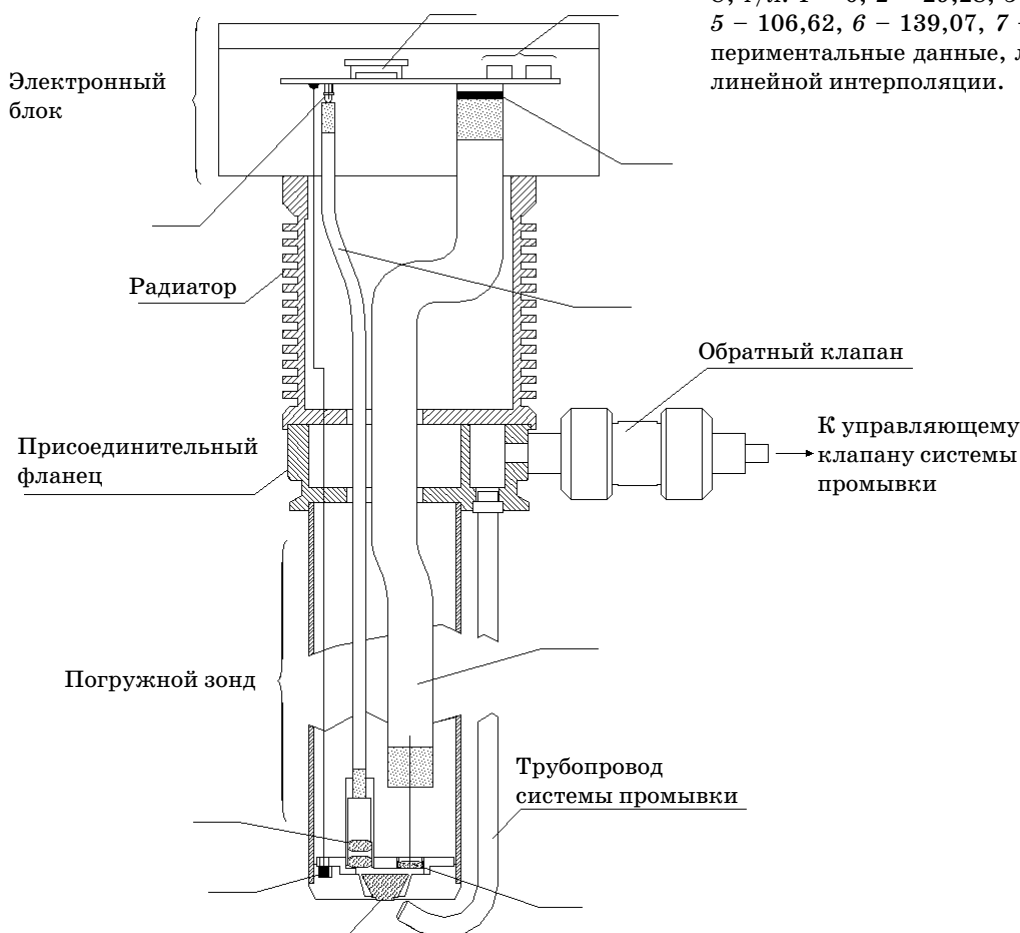


Рис. 3. Структурно-функциональная схема рефрактометрического датчика (а): 1 – светодиод, 2 – осветительный волоконно-оптический жгут, 3 – объектив, 4 – призма ПВО, 5 – объектив, 6 – регулярный волоконно-оптический жгут, 7 – линейка ПЭС, 8 – термодатчик, 9 – дисплей, 10 – токовые выходы; внешний вид рефрактометра (б).

системой полного внутреннего отражения (ПВО) и оптико-электронный блок сбора и обработки данных.

Отличия данного прибора от описанных в работе [6, 7] состоят в использовании специального программного обеспечения, предназначенного для одновременного измерения как показателя преломления раствора, так и его общей щелочности.

Излучение от светодиода 1 ($\lambda = 589$ или 633 нм) через осветительный волоконно-оптический жгут 2 и объектив 3 падает на входную (рабочую) грань призмы ПВО 4, изготовленной из лейкосапфира. Отраженный поток излучения через второй объектив 5 и регулярный волоконно-оптический жгут 6 передается на фотоприемник – линейку ПЗС 7, где формируется граница «свет–тень» при ПВО на рабочей грани оптической призмы, контактирующей с исследуемым раствором. В состав прибора входит также термодатчик 8, обеспечивающий корректировку показаний рефрактометра до $t = 140$ °С. Результаты измерений температуры раствора, его показателя преломления, приведенного к 20 °С, и показателя общей щелочности выводятся на дисплей 9 и токовые выходы $4\text{--}20$ мА 10.

Основные технико-эксплуатационные характеристики данного прибора такие же, как и у рефрактометра, рассмотренного в работе [6]. Рефрактометр имеет увеличенную длину погружного зонда (до 500 мм) для установки в технологические емкости. Практически во всех применениях требовалась очистка рабочей призмы ПВО от нерастворимых осадений из контролируемого раствора. Для этого применялась система очистки водой высокого давления, в составе которой использовались совмещенный с погружным зондом трубопровод с форсункой ($\varnothing 2,5$ мм), обратный клапан, управляющий клапан и внешняя трубоарматура для подключения к цеховым магистралям или, при отсутствии таковых, – к внешним источникам воды, пригодным по температуре и давлению для использования в данной системе.

Основные технико-эксплуатационные параметры прибора

рабочий диапазон по показателю преломления среды $1,3330\text{--}1,3786$,

рабочие измерения общей щелочности C , г/л $0\text{--}150$,

погрешность измерения показателя преломления при $t = 20\text{--}90$ °С $\pm 0,001$,

погрешность измерения показателя общей щелочности C , г/л – ± 3 ,

температурная компенсация показаний рефрактометра – автоматическая,

допустимые пределы изменения рабочей температуры, °С – $10\text{--}140$,

погрешность измерения температуры среды не хуже, °С – $\pm 1,0$,

время выхода на рабочий режим после включения, мин – 20 ,

период обновления данных (устанавливается программно), с – $0,1\text{--}3,0$,

выходные сигналы аналоговые (общая щелочность, температура), мА – $4\text{--}20$,

масса изделия, кг – $8,5\text{--}10,5$,

габаритные размеры, мм – $(300\text{--}560) \times 180 \times 180$,

питание от сети: 220 В, 50 Гц.

Производственные испытания

Рефрактометрический датчик был установлен на выходе содорегенерационного котла СРК-2 Сегежского ЦБК на ступени каустизации зеленого щелока. Испытания проводились в течение трех месяцев. При этом общая щелочность и плотность раствора находились в пределах $C = 105\text{--}145$ г/л и $d = 1149\text{--}1195$ г/дм³. Показания рефрактометра сопоставлялись с периодичностью 4 ч с данными цеховой лаборатории. Наибольшее расхождение по показателю общей щелочности составляли 7 г/л, что вполне удовлетворяло потребностям производства.

Ультрафиолетовое поглощение в растворах зеленых щелоков

Спектры пропускания $T(\lambda)$ зеленых щелоков представлены на рис. 4а. В этих спектрах на фоне монотонного возрастания коэффициента пропускания, зависящего от показателя общей щелочности раствора, наблюдаются интенсивная полоса поглощения с максимумом на $\lambda = 245$ нм и две более слабых полосы поглощения, максимумы которых приходятся на $\lambda = 273$ и 295 нм. Для сравнения на рис. 4б приведены спектры прозрачности $T(\lambda)$ слабых черных щелоков, содержащих остаточные рабочие компоненты (активные NaOH и Na₂S). Как видно из рис. 4а,б, спектральное положение трех отмеченных полос поглощения практически точно совпадает как в зеленых, так и черных щелоках, что позволяет сопоставить эти

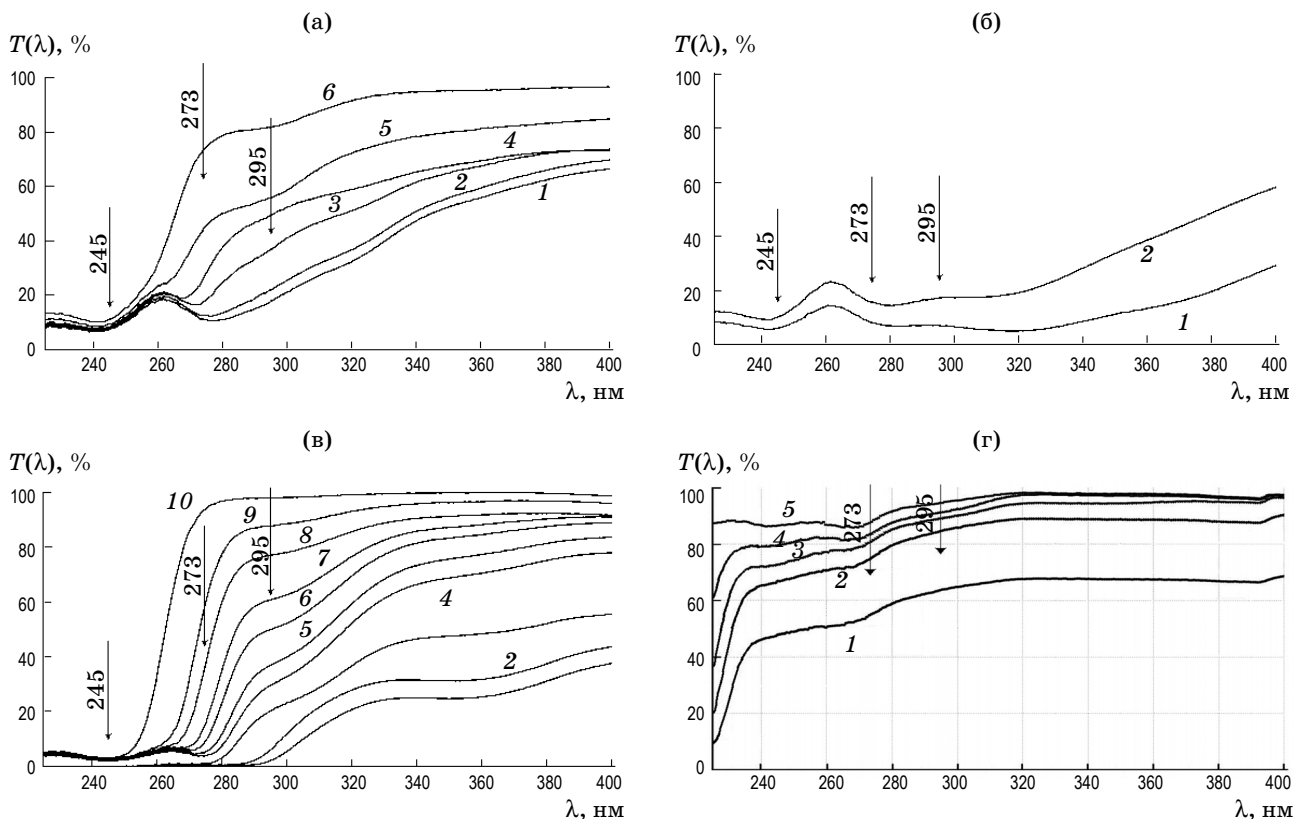


Рис. 4. Спектры УФ пропускания зеленых щелоков (а) с показателем общей щелочности C , г/л. 1 – 153,5, 2 – 126,13, 3 – 81,6, 4 – 48,33, 5 – 14,92, 6 – 3,79; черных щелоков (б) при концентрации сухого остатка k (%) 1 – 0,3, 2 – 0,09; водных растворов Na_2S (в) с концентрацией в шкале $Brix$, %: 1 – 33,0, 2 – 28,8, 3 – 13,5, 4 – 10,8, 5 – 8,4, 6 – 5,2, 7 – 3,8, 8 – 1,6, 9 – 1,0, 10 – 0,1; водных растворов NaOH (г) с концентрацией в шкале $Brix$, %: 1 – 38,8, 2 – 32,0, 3 – 9,0, 4 – 2,0, 5 – 0,1.

линии с электронным поглощением в водно-щелочных системах $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$.

Были также исследованы спектры УФ пропускания $T(\lambda)$ водных растворов NaOH и Na_2S . Для системы $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ спектральное положение точно соответствовало данным работы [8].

Спектры УФ пропускания в системе $\text{Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$ приведены на рис. 4в. Здесь положение максимумов трех полос электронного поглощения приходится на длины волн 245, 273 и 295 нм и совпадает с полосами поглощения зеленых и черных щелоков рис. 1а,б.

Таким образом, вид спектров УФ пропускания при $\lambda = 270\text{--}300$ нм зеленых и черных щелоков, в основном, определяется содержанием Na_2S в растворах. Существенно меньший вклад в УФ поглощение зеленого щелока вносит NaOH , фундаментальная полоса поглощения которого приходится на $\lambda \leq 220$ нм, а две другие полосы вблизи длин волн 273 и 295 нм существенно более слабые, чем полосы, обусловленные Na_2S (рис. 4,в).

В практическом отношении интерес может представлять измерение оптической плотно-

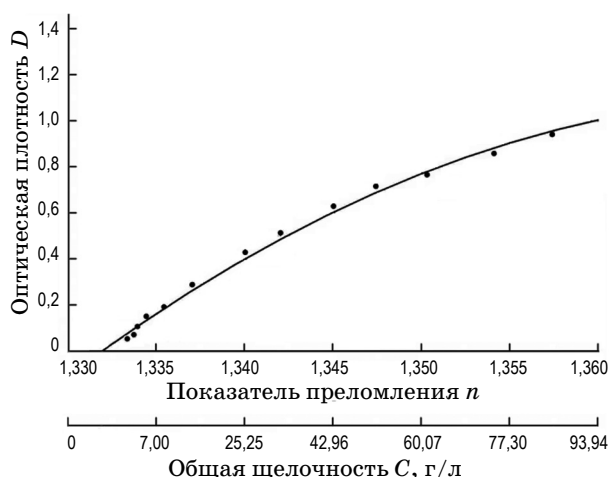


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов зеленого щелока D на длине волны 273 нм от показателя преломления и общей щелочности. Точки – эксперимент, линия – расчет по формуле (1).

сти ($D = - \lg T$) на длинах волн в УФ диапазоне спектра, близких к максимуму полосы на $\lambda = 273$ нм, где влияние общей щелочности на прозрачность зеленого щелока выражено наиболее отчетливо. Зависимость оптической плотности на $\lambda = 273$ нм от показателя преломления раствора зеленого щелока и его общей щелочности представлены на рис. 5.

Эта зависимость имеет нелинейный характер и в технологически значимом диапазоне концентраций зеленого щелока может быть интерполирована квадратичным полиномом

$$D = - 686,29n^2 + 1883,14n - 1290,71, \quad (1)$$

где n – показатель преломления.

Заключение

Промышленные рефрактометрические датчики погружного типа, настроенные и откалиброванные в соответствии с приведенными здесь данными по концентрационной и температурной зависимостям показателя преломления зеленых щелоков, обеспечивают эффективный контроль их общей щелочности в технологическом процессе производства сульфатной целлюлозы. Представляет интерес разработка и промышленные испытания УФ фотометрических погружных датчиков для контроля общей щелочности в процессе каустизации зеленых щелоков.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1990. 600 с.
2. Богомолов Б.Д., Сапогицкий С.А. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесная промышленность, 1989. 360 с.
3. Миловидова Л.А., Севастьянова Ю.В., Комарова Г.В., Дубовый В.К. Регенерация химикатов в производстве сульфатной целлюлозы. Каустизация и регенерация извести. Архангельск: Изд-во Северного (Арктического) федерального университета, 2010. 157 с.
4. Рефрактометры [Электронный ресурс] // Инженерный центр «Технокон». Россия, сор. 2001–2011. Режим доступа: <http://www.tcon.ru/refr/refract.htm>.
5. Белов Н.П., Гайдукова О.С., Панов И.А., Патяев А.Ю., Смирнов Ю.Ю., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. Лабораторный спектрофотометр для ультрафиолетовой области спектра // Известия вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 5. С. 81–87.
6. Акмаров К.А., Артемьев В.В., Белов Н.П., Лапшов С.Н., Майоров Е.Е., Патяев А.Ю., Смирнов А.В., Шерстобитова А.С., Шишова К.А., Яськов А.Д. Промышленные рефрактометры и их применение для контроля химических производств // Приборы. 2012. № 4. С. 1–8.
7. Белов Н.П., Лапшов С.Н., Майоров Е.Е., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. Оптические свойства растворов черных щелоков и рефрактометрические средства контроля концентрации сухого остатка в сульфатном производстве целлюлозы // ЖПС. 2012. Т. 79. № 3. С. 514–516.
8. Утегенов М.М., Копылова Е.А., Естемесов З.А. Об электронных спектрах синтетических водно-щелочных растворов // Вестник Казахского национального технического университета им. К.И. Сатпаева. 2006. С. 90–96.