

УДК 535.324.2

DOI: 10.18413/2075-4639-2018-50-1-55-63

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ
РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ****STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF THE BLACK LIQUOR
REFRACTOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC METHODS
IN THE PRODUCTION OF KRAFT PULP****Е.Е. Майоров¹⁾, А.С. Машек²⁾, Г.А. Цыганкова²⁾, Е.А. Писарева³⁾
Е.Е. Maiorov¹⁾, А.С. Mashek²⁾, G.A. Tsygankova²⁾, Е.А. Pisareva³⁾**¹⁾ Университет при Межпарламентской Ассамблее ЕврАзЭС, 194044, Санкт-Петербург,
ул. Смолячкова, д.14, корп. 1²⁾ Военно-морской политехнический институт, 196604, г. Пушкин, Кадетский б-р, д. 1³⁾ Михайловская военная артиллерийская академия, 195009, Санкт-Петербург,
ул. Комсомола, д. 22¹⁾ University of the Interparliamentary Assembly of the EurAsEC, Smolyachkova st., 14, k 1, Lit. B
Saint-Petersburg, 194044, Russia²⁾ Naval Polytechnic Institute, Kadetskiy ave. 1, Pushkin, 196604, Russia³⁾ Mikhailovskaya artillery military Academy, Komsomol st, 22, Saint-Petersburg, 195009, Russia

e-mail: majorov_ee@mail.ru

Аннотация

В работе на уровне требований промышленной рефрактометрии и спектрофотометрии представлены результаты экспериментальных исследований оптических свойств черных щелоков из сульфатного производства целлюлозы. Получены зависимости показателя преломления чёрных щелоков при концентрациях абсолютно сухого вещества в пределах от 0 до 70 %, его температурный коэффициент в диапазоне от 15 С до 90 С, а также их коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн. Определена сходимостъ экспериментальных данных показателя преломления от температуры для черного щелока с концентрацией сухого вещества с аппроксимирующими прямыми составляет не хуже $\Delta n \leq 0,04$ %.

Abstract

In the article at the level of requirements of industrial refractometry and spectrophotometry the results of experimental studies of the optical properties of the black liquor from sulphate pulp are presented. The dependences of the refractive index of the black liquor at concentrations of the absolutely dry matter in the range from 0 to 70 %, and its temperature coefficient in the range from 15 C to 90 C, as well as their transmittance in the visible range of wavelengths are received. The convergence of the experimental data of the refractive index on temperature for the black liquor with a concentration of dry matter with approximately direct is not worse $\Delta n \leq 0,04$ % is determined.

Ключевые слова: показатель преломления; черный щелок; рефрактометр; спектр; длина волны; удельная рефракция; оптическая плотность.

Keywords: refractive index; black liquor; refractometer; spectrum; wavelength; specific refraction; the optical density.

Введение

Оптические методы и средства контроля состава черного щелока представляют огромный интерес для целлюлозно-бумажного производства. Черный щелок представляют собой продукты замкнутого цикла сульфатной варки целлюлозы [1, 2]. Черный щелок

образуются на выходе из варочного котла; после фильтрации и сгущения на выпарной станции от концентраций сухого остатка $k \approx 5 - 15 \%$ до концентраций $60 - 75 \%$ и выше поступают в содорегенерационный котлоагрегат для сжигания. Формирующийся при этом остаточный минеральный продукт в виде расплава («плава») после растворения в воде дает зеленый щелок. Контроль нормативного состава щелока на многих сульфатных производствах целлюлозы вплоть до последнего времени производится в заводских лабораториях путем гравиметрического анализа проб, отбираемых с интервалом 2 – 4 часа с различных ступеней технологического процесса. Результаты такого анализа не отражают реального состояния технологического процесса, т.к. «запаздывают» во времени. Для контроля процесса в реальном времени в последнее время в целлюлозно-бумажных производствах широко используются оптические методы и средства и, в частности, рефрактометрические и спектрофотометрические [3, 4].

Рефрактометрия требует исчерпывающих, метрологически обоснованных и достоверных данных по оптическим параметрам и свойствам контролируемой среды. В замкнутых циклах сульфатного производства целлюлозы такой средой являются черный щелок на различных ступенях содорегенерации. Поэтому здесь необходимо знать показатель преломления контролируемой среды, а также и его температурный коэффициент (термооптическая постоянная) dn/dt в технологически значимых диапазонах концентраций сухого остатка в черных щелоках до $k = 85 \%$ при температурах до $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

Спектрофотометрия имеет существенную научную и практическую значимость как средство контроля содорегенерации в сульфатном производстве. применительно к определению компонентного состава черного щелока, где поглощение обусловлено оптическими переходами между электронными состояниями в минеральных компонентах, формирующих щелок.

Поэтому исследование оптических свойств черных щелоков представляется актуальным.

Состав сухого остатка черного щелока

Чёрный щелок из сульфатного производства представляет собой водные растворы органических веществ и неорганических соединений натрия [5, 6]. Органическая составляющая состоит из щелочного лигнина (лигносульфонаты), а также продуктов разрушения углеводов. Основным компонентом минеральной части сухого остатка является свободный гидроксид натрия (едкий натрий) NaOH и натриевые соли (Na_2S , сульфат Na_2SO_4 и карбонат Na_2CO_3), а также натриевую щелочь, преобладающую в минеральной части щелока и химически сведенную с органическими веществами [7, 8]. Состав сухого остатка черного щелока зависит от вида перерабатываемого сырья, на выходе целлюлозы, расхода щелочи на варку и ее потерь в цикле. В таблицах 1 и 2 приведены состав органической и минеральной частей сухого остатка в зависимости от массы.

Таблица 1. Элементный состав органической части сухого остатка в процентном отношении от массы

Table 1. The elemental composition of the organic part of the dry residue in percentage by weight

Углерод, С	35 – 40 %
Водород, Н	1,6 – 4,5 %
Сера органическая, S_o	0,4 – 1,5 %
Кислород, О	16 – 21 %
Азот, N	0,1 – 0,3 %

Таким образом, в состав сухой части черного щелока входит 37 – 44 % минеральных и 56 – 63 % органических веществ.

Таблица 2. Элементный состав минеральной части сухого остатка в процентном отношении от массы
 Table 2. The elemental composition of the mineral part of the dry residue in percentage by weight

NaOH связанный с органической частью	15 – 24 %
Карбонат натрия, Na ₂ CO ₃	7 – 19 %
Сульфид натрия, Na ₂ S	1,5 – 7,5 %
Сульфат натрия, Na ₂ SO ₄	1,2 – 6,5 %
Едкий натрий, NaOH	0,5 – 3 %

Концентрационная зависимость показателя преломления растворов черного щелока

Измерение показателя преломления растворов черного щелока производилось на лабораторной установке, использующей рефрактометр УРЛ – 1. Стандартный источник излучения – лампа накаливания, входящая в осветитель рефрактометра, давала размытую и тусклую картину границы «свет-тень» с низким контрастом из-за высокой дисперсии $n(\lambda)$, рассеяния и поглощения в растворе. В виду этого, было невозможно получить достаточно точные результаты измерения зависимости $n(k)$, особенно в области высоких концентраций абсолютно сухих веществ. Данная проблема была решена после того как были исследованы спектры пропускания черного щелока $T(\lambda)$ в диапазоне длин волн от 380 до 760 нм. В результате анализа полученных спектров, в качестве осветителя стали применять светодиод, максимум излучения которого приходится на длину волны $\lambda = 633$ нм. После этого, картина границы «свет-тень» стала более резкой и определение показателя преломления стало возможным измерять с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$.

Показатель преломления растворов черного щелока имеет линейную зависимость от концентрации растворимых сухих веществ, содержащихся в нем. Результаты измерения $n(k)$ для семи проб растворов, отличающихся концентрацией, приведены на поле рис. 1 [9, 10].

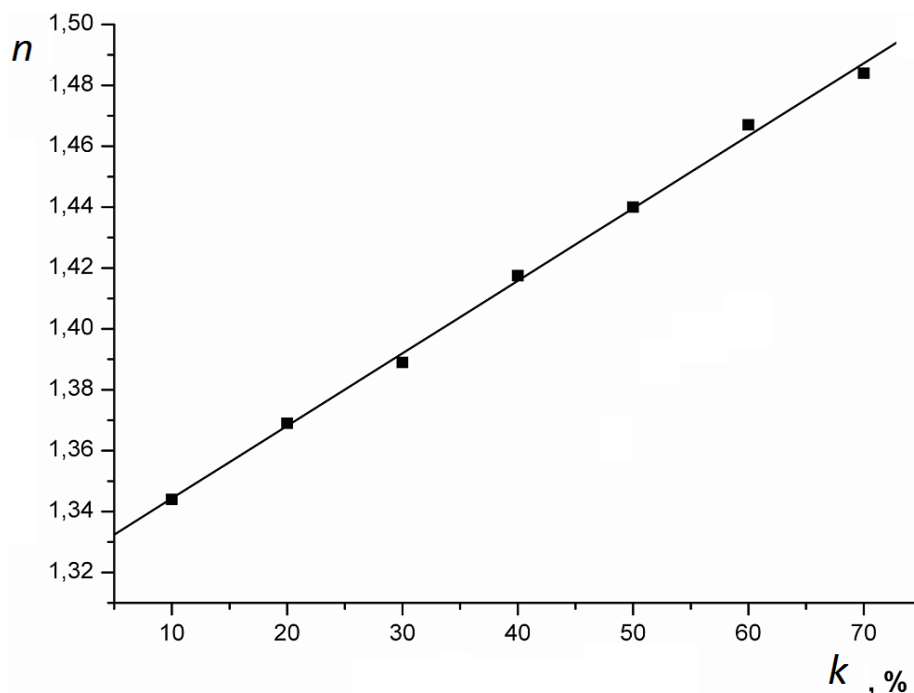


Рис. 1. Зависимость показателя преломления черного щелока от концентрации абсолютно сухого вещества для длины волны $\lambda = 633$ нм

Fig. 1. The dependence of the refractive index of a black liquor concentration of absolutely dry substance for wavelength $\lambda = 633$ nm

Данные измерений хорошо аппроксимируются линейной функцией, которая имеет вид:

$$n = 1,3205 + 2,38 \cdot 10^{-3} \cdot k \quad (1)$$

где n – показатель преломления среды, k – концентрация вещества.

Значение достоверности аппроксимации для данной кривой $R^2 = 0,99887$.

Температурный коэффициент показателя преломления

Для исследования температурного коэффициента показателя преломления использовался лабораторный рефрактометр УРЛ – 1. Рефрактометр дает возможность изменять температуру исследуемого образца: призма Аббе устанавливалась в полые металлические оправы с возможностью подключения их к внешнему контуру с циркулирующей термостабирующей водой. Поэтому совмещенный вместе с термостатом прокачного типа MLW 2UC, рефрактометр давал возможность проводить динамические измерения показателя преломления с увеличением или уменьшением температуры, что в свою очередь приводило к нахождению температурного коэффициента показателя преломления исследуемого образца [11, 12]. Измерение показателя преломления производилось с шагом в три градуса увеличения температуры образца [13, 14]. Предварительно была произведена калибровка рефрактометра по температурному коэффициенту показателя преломления воды. Результаты измерений представлены на рис. 2.

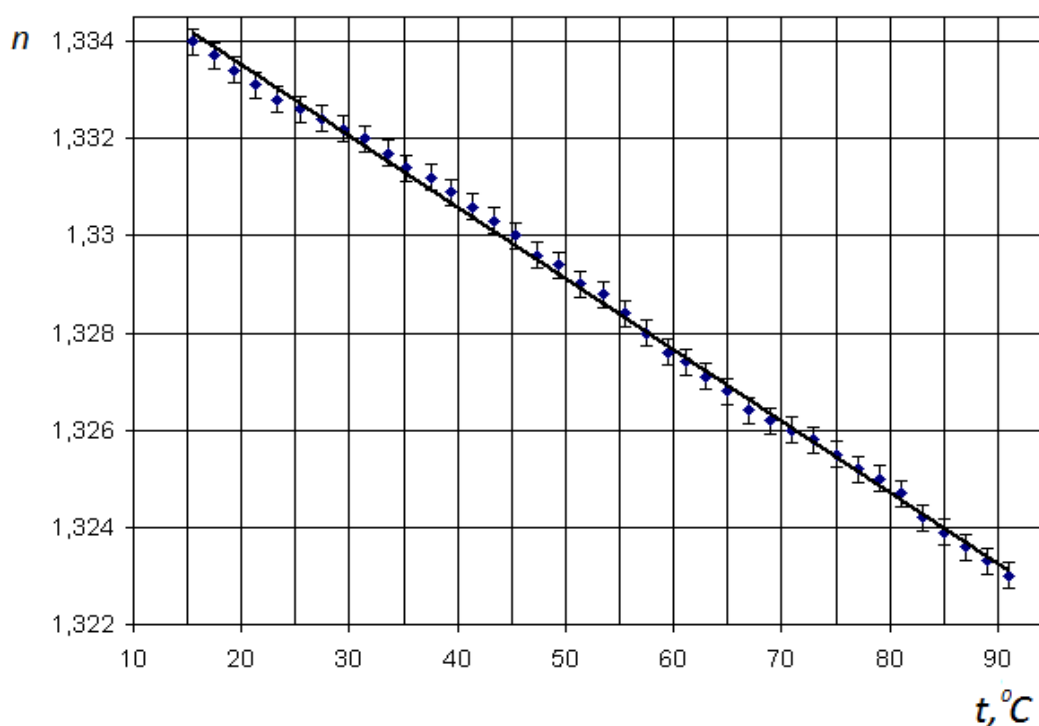


Рис. 2. Температурная зависимость показателя преломления воды
Fig. 2. The temperature dependence of the refractive index of water

На основании экспериментальных данных была установлена функциональная зависимость показателя преломления от температуры. Эта аппроксимирующая кривая может быть описана линейным уравнением, полученным при помощи метода наименьших квадратов:

$$n = 1.3365 - 0,000147 \cdot t \quad (2)$$

где t – температура среды.

Величина достоверности аппроксимации для данного уравнения составила $R^2 = 0,9979$. На графике так же имеются планки погрешностей для расчетной кривой, взятых в точках полученных из эксперимента. Их абсолютное значение не превышает $\Delta n \leq 0,02 \%$. Из уравнения видно, что температурный коэффициент показателя преломления воды составляет $dn/dt = -0,000147 \cdot 1/^\circ\text{C}$. Результаты измерений зависимости показателя преломления от температуры для двух образцов черного щелока с концентрациями сухого вещества $k = 24,6 \%$ и $k = 16,7 \%$ представлены на рис. 3.

Сходимость экспериментальных данных с аппроксимирующими прямыми составляет не хуже $\Delta n \leq 0,04 \%$.

По мере уменьшения концентрации черного щелока в водном растворе его показатель преломления n уменьшается, так же как и его температурный коэффициент dn/dt . Как известно, показатель преломления n изотропного вещества (каким в данном случае можно считать водный раствор черного щелока) связан с числом молекул N в единице объема и поляризуемостью α молекул вещества (формула Лоренц – Лоренца) [42]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \approx \frac{1}{3} \cdot N \cdot \alpha \tag{3}$$

где N – количество молекул в единице объема, α – поляризуемость.

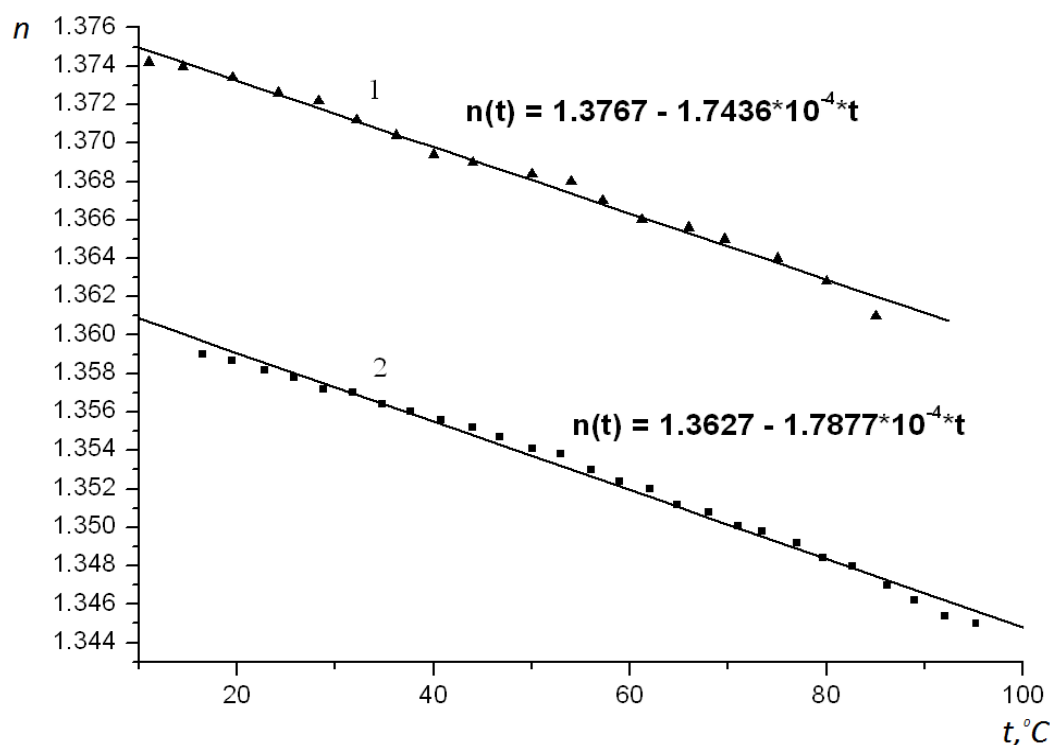


Рис. 3. Зависимость показателя преломления от температуры для черного щелока с концентрацией сухого вещества: 1 – $k = 24,6 \%$; 2 – $k = 16,7 \%$

Fig. 3. The dependence of refractive index on temperature for the black liquor with a concentration of dry substance: 1 – $k = 24,6 \%$; 2 – $k = 16,7 \%$

Это выражение можно представить в виде:

$$r = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \text{const} \tag{4}$$

где r – удельная рефракция вещества, не зависящая от его плотности.

Удельная рефракция смеси двух веществ равна сумме вкладов от каждого вещества:

$$r_{\text{см}} = \frac{K_1}{100} r_1 + \frac{K_2}{100} r_2 \quad (5)$$

где K_1 и K_2 – массовое содержание компонентов в смеси, %; r_1 и r_2 – удельные рефракции этих компонент.

Отсюда можно сделать следующие выводы для модели раствора черного щелока в воде как двухкомпонентной смеси:

– по мере увеличения концентрации черного щелока в водном растворе, показатель преломления смеси становится больше, так как увеличивается число молекул в единице объема раствора;

– при увеличении температуры, вследствие объемного расширения воды, число молекул черного щелока в единице объема раствора уменьшается и поэтому показатель преломления становится меньше.

Спектры пропускания растворов черного щелока

Результаты измерения спектров пропускания растворов черного щелока представлены на рис. 4. Наблюдаемые спектры характеризовались монотонным возрастанием коэффициента пропускания в длинноволновой области [15, 16]. Оптическая плотность щелоков во всём значимом диапазоне концентраций и длин волн была близка к линейной. Например, на длине волны $\lambda = 633$ нм зависимость оптической плотности от концентрации сухого остатка $D(k)$ (рис. 5) может быть описана следующим выражением:

$$D = 0.014 \cdot k - 0.0073 \quad (6)$$

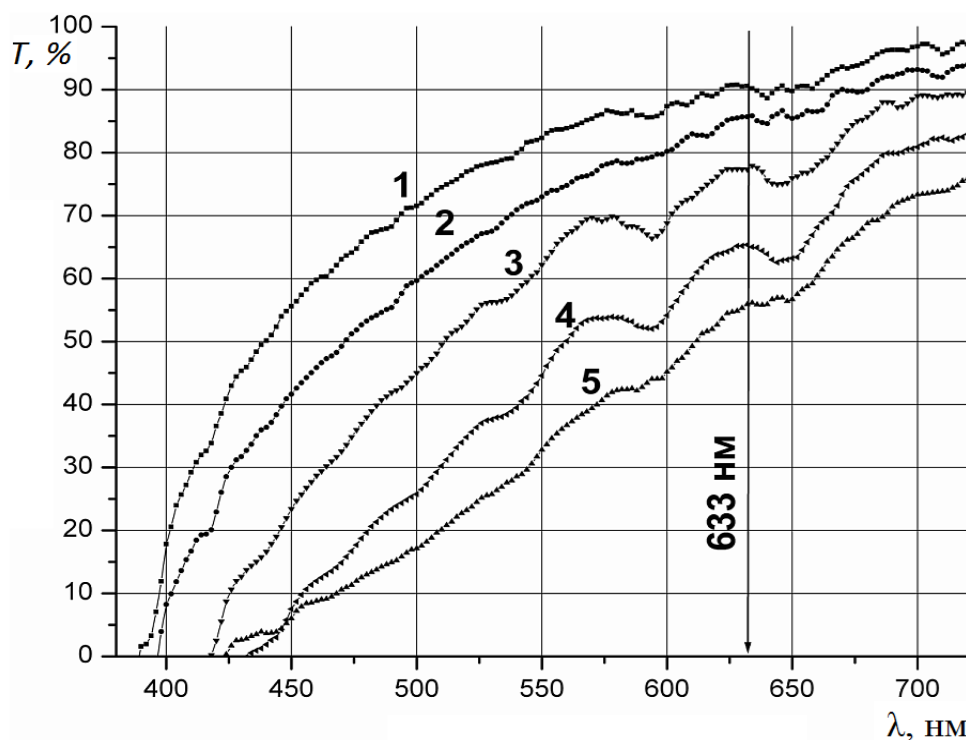


Рис. 4. Спектры пропускания черных щелоков в кювете толщиной 0,05мм при концентрациях сухого остатка, %: 1 – 9,1, 2 – 13,3, 3 – 15,3, 4 – 20, 5 – 24,3
 Fig. 4. The transmission spectra of the black liquor in the cell thickness of 0,05 mm at concentrations of solids, %: 1 – 9,1, 2 – 13,3, 3 – 15,3, 4 – 20, 5 – 24,3

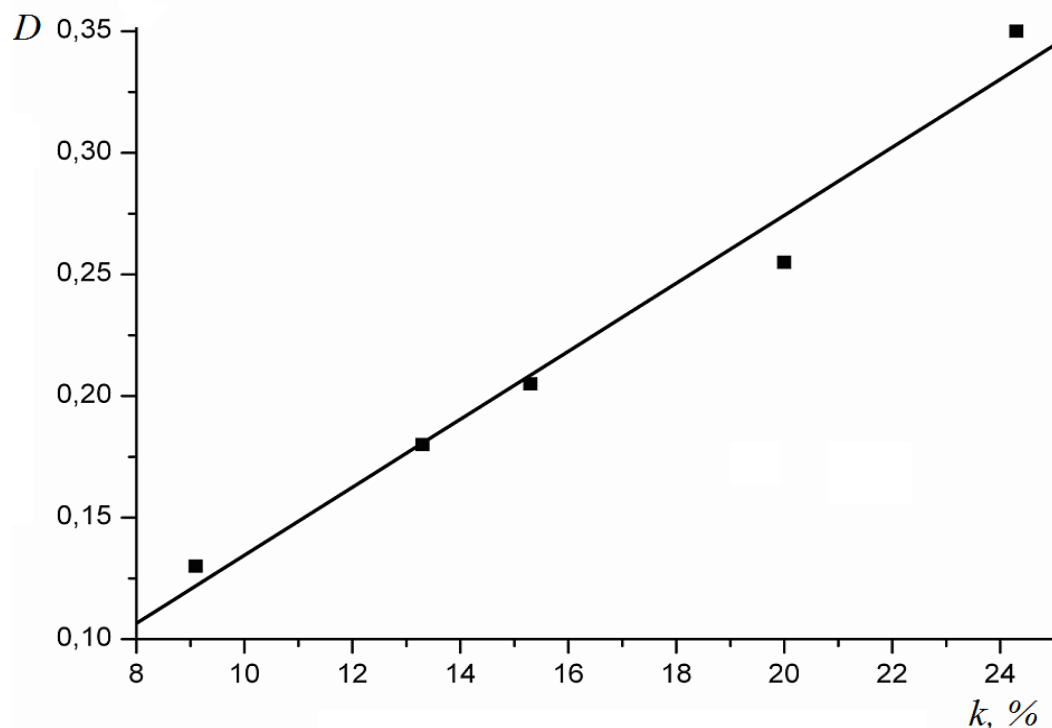


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора при $\lambda = 633$ нм от концентрации сухого остатка: точки – эксперимент, сплошная линия – линейная аппроксимация
 Fig. 5. The dependence of the optical density of the solution at $\lambda = 633$ nm on the concentration of solids: points – experiment, solid line – linear approximation

На рис. 4 отчетливо видно, что максимум пропускания черного щелока находится вблизи длинноволновой части исследованной области спектра. Поэтому при работе с черными щелоками лучше всего использовать осветители максимум излучения которых находится в указанном диапазоне длин волн. При этом может быть уменьшено связанное с поглощением в среде уширение границы «свет-тень» на ПЗС-линейке, что упрощает и повышает точность цифровой обработки результатов измерений.

Заключение

На уровне требований промышленной рефрактометрии и спектрофотометрии представлены результаты экспериментальных исследований оптических свойств черного щелока из сульфатного производства целлюлозы. Приведена концентрационная $n(k)$ при $k = 0 - 70 \%$ и температурная $n(t)$ при $t = 15 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ зависимости показателя преломления черного щелока и его оптического пропускание в ближней инфракрасной области длин волн. Получен важный результат для оптического приборостроения – это возможность выбора необходимого источника излучения при контроле состава черного щелока на сульфатных производствах целлюлозы. Показана зависимость оптической плотности раствора при $\lambda = 633$ нм от концентрации сухого остатка черного щелока.

Список литературы

References

1. Белов Н.П., Лапшов С.Н., Майоров Е.Е., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. 2012. Оптические свойства растворов черных щелоков и рефрактометрические средства контроля концентрации сухого остатка в сульфатном производстве целлюлозы. Журнал Прикладной Спектроскопии, 78, № 3: 514-516.

Belov N. P., Lapshov S. N., Maiorov E. E., Sherstobitova A. S., Yaskov A. D. 2012. Optical properties of solutions of the black liquor and refractometric means of control of the concentration of solids in sulfate pulp production. *Journal of Applied Spectroscopy*, 79(3) : 514-516.

2. Иоффе Б. В. 1983. Рефрактометрические методы химии. 3-е изд. Л.: Химия, 352.

Ioffe, B. V. *Refractometric methods of chemistry*. 3rd ed. L.: Chemistry. 1983, 352.

3. Лапшов С.Н., Майоров Е.Е., Патяев А.Ю., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. 2012. Оптические свойства водных растворов этиленгликоля и пропиленгликоля и применение рефрактометрии для контроля их состава при антиобледенительной обработке корпусов самолетов. *Материалы VIII международной научно-практической конференции «Современные научные достижения». Образование и наука*, 24: 78-81.

Lapshov S. N., Maiorov E. E., Pataev A. Y., Sherstobitova A. S., Yaskov A. D. 2012. Optical properties of aqueous solutions of ethylene glycol and propylene glycol and the use of refractometry to monitor their composition during de-icing treatment of the fuselage. *Proceedings of the VIII international scientific-practical conference "Modern scientific achievements"*. - Education and science, 24: 78-81.

4. Groetsch, J.G. 2001. Theory and use of in-line refractive index analyzers for improved process control. *Sensors for Industry. Proceedings of the First ISA/IEEE Conference*: 219-223.

5. Белов Н.П., Лапшов С.Н., Майоров Е.Е., Патяев А.Ю., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. 2012. Применение рефрактометрии для контроля процессов противообледенительной обработки воздушных судов в аэропортах. Сб. статей XIII международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике». – СПб: Изд-во Политехнического ун-та, 1: 273-275.

Belov N. P., Lapshov S. N., Maiorov E. E., Pataev A. Y., Sherstobitova A. S., Yaskov A. D. 2012. The use of refractometry to monitor processes icing of aircraft at airports. *Proc. articles XIII international scientific-practical conference "Fundamental and applied research, development and application of high technologies in industry and economy."* - Spb: Publishing house of Polytechnic UN-TA, 1: 273-275.

6. Drage E.A., Cahillane P., Hoffmann S.V., Mason N.J., Lima-Vieira P. 2002. High resolution VUV photoabsorption cross section of dimethyl sulphoxide (CH₃)₂SO. *Chemical Physics Letters*, 366. Issues 3-4: 343-349.

7. 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. 2012. Промышленные рефрактометры и их применение для контроля химических производств. *Приборы*, № 4 (142): 1-8

Akmarov K. A., Artemyev V. V., Belov N. P., Lapshov S. N., Maiorov E. E., Pataev A. Y., Smirnov A. V., Sherstobitova A. S., Shishova K. A., Yaskov A. D. 2012. Industrial refractometers and their use for the control of chemical plants. *Instruments 2012*, No. 4 (142): 1-8.

8. Майоров Е.Е. 2013. Исследование оптических свойств жидкофазных сред на основе гликолей. *Научное обозрение*, №4: 166-176.

Maiorov E. E. 2013. Study of the optical properties of liquid-phase mediums are based on glycol. *Scientific review*, No. 4: 166-176.

9. Karabegov M.A. 2007. Automatic differential prism refractometer for monitoring process liquids. *Measurement Techniques*, 50, Issue 6: 619-628.

Karabegov M.A. 2007. Automatic differential prism refractometer for monitoring process liquids. *Measurement Techniques*, 50, Issue 6: 619-628.

10. Майоров Е.Е. Машек А.С., Прокопенко В.Т. Хайдаров Г.Г. 2013. Рефрактометрические технологии и их применение для контроля диффузно отражающих объектов в производственном цикле // *Вестник Санкт-Петербургского университета*, Вып. 4. Сер. 4: Физика, химия: 24-31.

Maiorov E. E., Mashek, A. S., Prokopenko V. T., Khaidarov G. G. 2013. Refractometric technologies and their application for the control of diffuse reflecting objects in the production cycle. *Vestnik of Saint Petersburg University*, 4. Ser. 4: Physics, chemistry: 24-31.

11. Белов Н.П., Лапшов С.Н., Майоров Е.Е., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. 2014. Оптические свойства зеленых щелоков и применение промышленной рефрактометрии для контроля их состава при производстве сульфатной целлюлозы. *Оптический журнал*, 81(1): 60-65.

Belov N. P., Lapshov S. N., Maiorov E. E., Sherstobitova A. S., Yaskov A. D. 2014. Optical properties of green liquors and the use of industrial refractometry to monitor their composition in the manufacture of sulphate pulp. *Optical journal*, 81(1): 60-65.

12. Noiseux I., William L., Cournoyer A., Vernon M. 2004. Simple fiber-optic-based sensors for process monitoring: an application in wine quality control monitoring. *Applied Spectroscopy*, 58. Issue 8: 1010-1019.

13. Майоров Е.Е., Машек А.Ч., Цыганкова Г.А., Хайдаров А.Г., Абрамян В.К., Зайцев Ю.Е. 2016. Разработка оптико-электронного рефрактометрического прибора для контроля состава водных растворов гликолей. *Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика*, №3: 33-41.

Maiorov E.E., Mashek, A. C., Tsygankova G. A., Khaidarov A. G., Abramyan V. K., Zaitsev Y. E. Development of optoelectronic refractometric device for monitoring the composition of aqueous solutions of glycols. *Devices and systems. Management, control, diagnostics*, No. 3: 33-41.

14. Майоров Е.Е., Машек А.Ч., Цыганкова Г.А., Хайдаров А.Г., Абрамян В.К., Зайцев Ю.Е. 2016. Разработка лабораторного спектрофотометра видимой области спектра для контроля жидкофазных сред. *Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика*, №8: 42-46.

Maiorov E.E., Mashek, A. C., Tsygankova G. A., Khaidarov A. G., Abramyan V. K., Zaitsev Y. E. 2016. Development of laboratory spectrophotometer visible region of the spectrum for the control of liquid-phase media. *Devices and systems. Management, control, diagnostics*. No. 8: 42-46.

15. Майоров Е.Е., Машек А.Ч., Цыганкова Г.А., Хохлова М.В., Курлов А.В., Черняк Т.А., Фадеев А.О. 2016. Компьютерное моделирование оптических спектров диметилсульфоксида $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и диметилсульфона $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ для рефрактометрических средств контроля. *Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика*, №12: 35-41.

Maiorov E.E., Mashek, A. C., Tsygankova G. A., Khokhlova M. V., Kurlov A.V. Chernyak, T. A., Fadeev A. O. 2016. Computer simulation of the optical spectra of dimethyl sulfoxide $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ and dimethylsulfone $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ for refractometric control devices. *Devices and systems. Management, control, diagnostics*, No. 12: 35-41.

16. Майоров Е.Е., Машек А.Ч., Цыганкова Г.А., Хохлова М.В., Курлов А.В., Черняк Т.А., Кирик Д.И., Капралов Д.Д., Жаркова Т.В. 2017. Возможность использования автоматизированных рефрактометрических методов и средств для измерения состава зеленого щелока при производстве сульфатной целлюлозы. *Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика*, №1: 42-49.

Maiorov E.E., Mashek, A. C., Tsygankova G. A., Khokhlova M. V., Kurlov A.V. Chernyak, T. A., Kirik, D. I., Kapralov D. D., Zharkova T. V. 2017. Possibility of using the automated methods and means for measuring the composition of the green liquor in the manufacture of sulphate pulp. *Devices and systems. Management, control, diagnostics*, No. 1: 42-49.