

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 535.324.2

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЧЕРНЫХ И ЗЕЛЕННЫХ ЩЕЛОКАХ

© Е. В. Авраменко, С. Н. Лапшов, А. С. Шерстобитова, А. Д. Яськов¹*Статья поступила 5 августа 2014 г.*

Представлены результаты измерений концентрационной и температурной зависимостей показателя преломления черных щелоков при концентрации в растворах абсолютно сухого вещества до 70 % и температурах 10–90 °С, а также зеленых щелоков при общей щелочности 0–250 г/л и том же температурном диапазоне. Даны интерполяционные выражения для лабораторной калибровки промышленных датчиков. Получены спектры поглощения в этих растворах, а также составляющих их минеральных компонентах. Рассмотрены основные компоненты, определяющие формирование полос собственного электронного поглощения в черных и зеленых щелоках. Показано, что спектрофотометрия в ультрафиолетовом диапазоне длин волн может быть простым и эффективным средством промышленного контроля общей щелочности щелоков на ступени каустизации.

Ключевые слова: показатель преломления; термооптическая постоянная; оптическое поглощение; растворы черных и зеленых щелоков.

Широкое распространение online рефрактометрии полного внутреннего отражения для контроля состава черных и зеленых щелоков в содорегенерационном процессе производства сульфатной целлюлозы [1] требует достоверных данных по их оптическим свойствам. В доступной научно-технической литературе (например, [2]) эти данные представлены в неполном объеме и зачастую на качественном уровне, недостаточном для практического использования промышленных рефрактометров.

В настоящей работе выполняли измерения показателя преломления черных щелоков $n(k, t)$ при концентрациях в растворах абсолютно сухого вещества k до 70 % и температурах $t = 10–90$ °С, а также зеленых щелоков $n(C, t)$ при общей щелочности $C = 0–250$ г/л и том же температурном диапазоне. В области длин волн $\lambda = 200–400$ нм исследовали показатель поглощения в растворах щелоков и составляющих их минеральных компонентов. Исходные растворы черного и зеленого щелоков с различных ступеней содорегенерационных линий были предоставлены российскими целлюлозно-бумажными производствами и аттестованы в их лабораториях. Лабораторные эксперименты по измерению показателя преломления n

проводили на длинах волн λ , равных 589 и 633 нм, с использованием стандартного лабораторного рефрактометра Аббе, дооснащенного термостатом прокачного типа. При $t = 20$ °С погрешность измерений Δn составляла 0,0003 во всем диапазоне концентраций растворов и температур. Для исследования спектров поглощения (оптической плотности) применяли спектрофотометр на основе полихроматора с вогнутой дифракционной решеткой, аналогичный представленному в [3].

Зависимости показателя преломления n от концентрации растворимых сухих веществ k в черных щелоках и параметра общей щелочности C в зеленых щелоках приведены на рис. 1. Точки представляют собой экспериментальные данные, сплошные линии — результаты интерполяции.

Видно, что зависимости нелинейны. С точностью, удовлетворяющей требованиям рефрактометрических технологий контроля процессов содорегенерации (0,001), при $t = 20$ °С и $\lambda = 633$ нм их можно интерполировать полиномами третьей степени:

$$n(k) = 1,3782 \cdot 10^{-8} \cdot k^3 + 9,1430 \cdot 10^{-6} \cdot k^2 + 1,9514 \cdot 10^{-3} \cdot k + 1,3331 \quad (1)$$

(для растворов черных щелоков при $k = 0–70$ %) и

¹ Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, г. С.-Петербург, Россия.

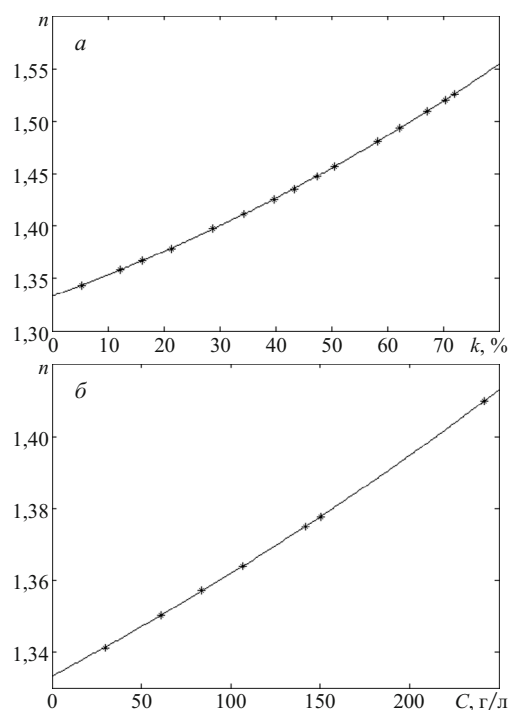


Рис. 1. Зависимости показателя преломления n от концентрации растворимых сухих веществ k в черных щелоках (а) и показателя общей щелочности C в зеленых щелоках (б)

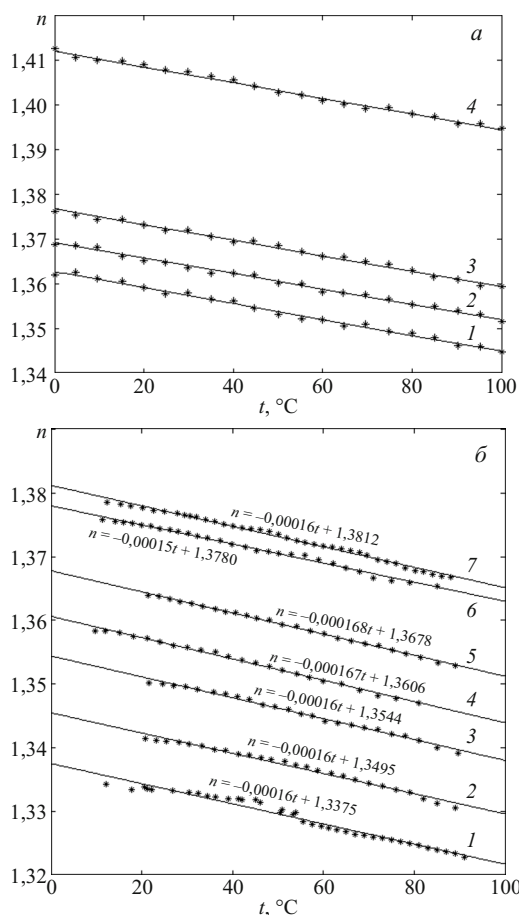


Рис. 2. Зависимости показателя преломления n от температуры растворов t черных щелоков (а) с концентрацией k , %: 1 — 16,7; 2 — 20,3; 3 — 24,6; 4 — 44,2 и зеленых щелоков (б) с показателем общей щелочности C , г/л: 1 — 0; 2 — 29,28; 3 — 60,65; 4 — 83,36; 5 — 106,62; 6 — 139,07; 7 — 150

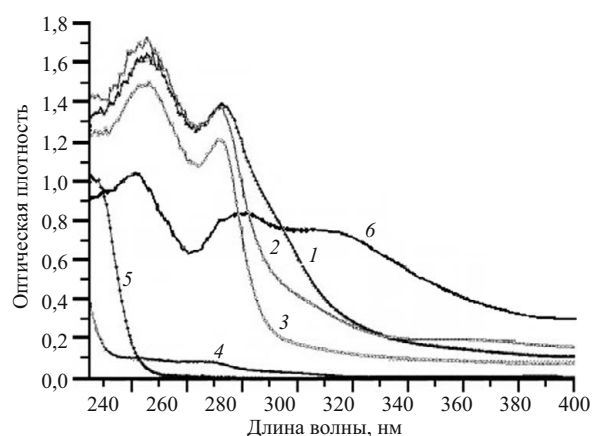


Рис. 3. Спектральная зависимость оптической плотности $D(\lambda)$ водных растворов зеленого щелока и водных растворов составляющих его компонентов: 1 — зеленый щелок с плотностью $\rho = 1171,18$ г/дм³; 2 — раствор белого щелока $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (в соотношении 1:1:0,5) с плотностью $\rho = 1140$ г/дм³; 3 — раствор Na_2S с плотностью $\rho = 1052,94$ г/дм³; 4 — раствор NaOH с плотностью $\rho = 1203,33$ г/дм³; 5 — раствор Na_2CO_3 с плотностью $\rho = 1136,47$ г/дм³; 6 — раствор черного щелока с концентрацией $k = 0,2$ %

$$n(C) = 1,6094 \cdot 10^{-10} \cdot C^3 + 1,6513 \cdot 10^{-7} \cdot C^2 + 2,6889 \cdot 10^{-4} \cdot C + 1,3331 \quad (2)$$

(для растворов зеленых щелоков при $C = 0 - 250$ г/л).

Зависимости показателя преломления от температуры растворов оказались линейными во всем исследованном диапазоне их концентраций и температур (рис. 2). Экспериментальные данные представлены точками, сплошные линии — результаты линейной интерполяции.

Термооптическая постоянная имела практически одно и то же значение как в черных, так и в зеленых щелоках и составляла $dn/dt = -0,00017$ °C⁻¹. Можно предполагать, что близкое значение величин dn/dt в черных и зеленых щелоках обусловлено тем, что диэлектрическая проницаемость и ее температурная зависимость в этих растворах определяются главным образом минеральными составляющими ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$), а содержащиеся в черных щелоках лигносульфонаты дают лишь незначительный вклад в n и dn/dt вплоть до $n = 1,50$ в плотном черном щелоке.

Типичный вид спектральной зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ ($D(\lambda) = -\lg T$, где T — коэффициент пропускания) в области собственных электронных полос поглощения для растворов зеленых щелоков и образующих их минеральных компонентов приведен на рис. 3.

В спектрах $D(\lambda)$ зеленого щелока (кривая 1) и продукта его восстановления в содорегенерационном процессе — белого щелока (кривая 2) наблюдаются две полосы поглощения с максимумами, соответствующими 245 и 273 нм. Те же электронные полосы поглощения имеются в ультрафиолетовых спектрах

поглощения растворов сульфида натрия (кривая 3) и растворов черного щелока. В спектрах других минеральных компонентов, входящих в состав зеленого и белого щелоков (кривые 4 и 5), полос поглощения не выявлено; собственное поглощение в этих компонентах приходится на более коротковолновую область ультрафиолетового диапазона спектра.

Таким образом, основной компонент, определяющий формирование полос собственного электронного поглощения в щелоках (см. рис. 3) — сульфид натрия, в частности продукты реакции его гидролитической диссоциации.

Как известно [4], гидролиз приводит к разложению Na_2S до NaOH , поэтому можно предположить, что за полосу поглощения с максимумом на $\lambda = 245$ нм ответственен анион HS^- , который представляет собой продукт неполного разложения сульфида натрия в процессе гидролиза. Полоса с максимумом на $\lambda = 273$ нм соответствует сумме вкладов в оптическую плотность гидроксильной группы OH^- и сульфид-аниона HS^- .

Приведенные данные по ультрафиолетовому поглощению в щелоках позволяют заключить, что фо-

тометрия (или спектрофотометрия) в диапазоне длин волн 200 – 400 нм может быть простым и эффективным средством промышленного контроля по крайней мере общей щелочности зеленых и варочных щелоков на ступени каустизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кларк Дж.** Технология целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 2012. — 230 с.
2. **Роговин З. А.** Химия целлюлозы. — М.: Химия, 2012. — 257 с.
3. **Белов Н. П., Шерстобитова А. С., Яськов А. Д. и др.** Лабораторный спектрофотометр для ультрафиолетовой области спектра / Известия ВУЗов. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 5. С. 81 – 87.
4. **Ахметов Н. С.** Общая и неорганическая химия. — СПб: Лань, 2014. — 752 с.

REFERENCES

1. **Clark J.** Tekhnologiya tsellulozy [Pulp technology]. — Moscow: Lesnaya promyshlennost', 2012. — 230 p. [Russian translation].
2. **Rogovin Z. A.** Khimiya tsellyulozy [Chemistry of the cellulose]. — Moscow: Khimiya, 2012. — 257 p. [in Russian].
3. **Belov N. P., Sherstobitova A. S., Yaskov A. D., et al.** Laboratornyi spektrofotometr dlya ul'trafioletovoi oblasti spektra [Laboratory spectrophotometer for the ultraviolet region] / Izv. Vuzov. Priborost. 2011. Vol. 54. No. 5. P. 81 – 87. [in Russian].
4. **Ahmetov N. P.** Obshchaya i neorganicheskaya khimiya [General and inorganic chemistry]. — St. Petersburg: Lan', 2014. — 752 p. [in Russian].