

Федеральное агентство по образованию

Сыктывкарский лесной институт – филиал государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия имени С. М. Кирова»

Кафедра целлюлозно-бумажного производства, лесохимии
и промышленной экологии

ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сборник описаний лабораторных работ
для подготовки дипломированных специалистов
по направлению 655000 «Химическая технология органических веществ и топлива»,
специальности 240406 «Технология химической переработки древесины»
всех форм обучения

СЫКТЫВКАР 2007

УДК 630.86
ББК 65.9(2)304.18
X46

Сборник описаний лабораторных работ составлен в соответствии с Государственным образовательным стандартом профессионального образования по направлению: 655000 «Химическая технология органических веществ и топлива». Специальность 240406 «Технология химической переработки древесины».

Обсужден на заседании кафедры ЦБП, лесохимии и промэкологии
14 октября 2007 г., протокол № 3.

Рекомендован к изданию советом технологического факультета
28 ноября 2007 г., протокол № 4.

Составители:

Е. В. Удоратина, кандидат химических наук, доцент,

В. А. Демин, доктор химических наук, профессор

**ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО
X46 ПРОИЗВОДСТВА** : сборник описаний лабораторных работ для
подготовки дипломированных специалистов по направлению
655000 «Химическая технология органических веществ и топлива»,
специальности 240406 «Технология химической переработки древе-
сины» всех форм обучения / сост. Е. В. Удоратина, В. А. Демин ;
Сыкт. лесн. ин-т. – Сыктывкар : СЛИ, 2007. – 28 с.

УДК 630.86
ББК 65.9(2)304.18

В сборнике приведены описания 12 лабораторных работ, посвя-
щенных различным разделам изучаемого курса. Приведены вопросы
для проверки знаний и самоконтроля и список необходимой для
изучения темы литературы.

Для студентов указанного направления и специальности.

Темплан 2006/07 учеб. г. Изд. № 356.

© Е. В. Удоратина, В. А. Демин, 2007
© СЛИ, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа № 1. Подготовка образцов исходной целлюлозы. Методы определения концентрации пероксида водорода.....	5
Лабораторная работа № 2. Анализ образцов исходной целлюлозы: определение относительного содержания лигнина в целлюлозе и ее белизны	7
Лабораторная работа № 3. Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы	10
Лабораторная работа № 4. Делигнификация сульфатной целлюлозы пероксидом водорода в сильнощелочной среде	13
Лабораторная работа № 5. Делигнификация сульфатной целлюлозы пероксидом водорода в слабощелочной среде.....	15
Лабораторная работа № 6. Делигнификация целлюлозы диоксидом хлора.....	16
Лабораторная работа № 7. Предварительная обработка сульфатной целлюлозы кислотой в процессах отбеливания пероксидом водорода	18
Лабораторная работа № 8. Делигнификация целлюлозы пероксидом водорода после кислотно-каталитической активации лигнина (вторая ступень обработки лабораторной работы № 7)	20
Лабораторная работа № 9. Кислотная электрофильная активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы с последующей делигнификацией пероксидом водорода в слабощелочной среде	21
Лабораторная работа № 10. Получение микрокристаллической целлюлозы	23
Лабораторная работа № 11. Определение жесткости целлюлозы по ГОСТ 6845-54 (по методу Бьеркмана)	25
Лабораторная работа № 12. Метод числа Каппа (методика ГОСТ 10070-74).....	26

ВВЕДЕНИЕ

Цель курса лабораторных работ по дисциплине «Химия процессов целлюлозно-бумажного производства» состоит в углубленном изучении химии, физикохимии, физики и технологии процессов химической переработки древесины в целлюлозно-бумажной промышленности, формировании и расширении научно-технического кругозора специалиста, формировании профессионального подхода в решении производственных задач, учитывающего теоретические (химические, физико-химические, физические и др.), технические, экономические, экологические аспекты проблем, связанных с химической переработкой древесины.

Задачи дисциплины «Химия процессов целлюлозно-бумажного производства», которая является специальным разделом химии древесины, состоят в рассмотрении реакций основных компонентов древесины в различных технологических процессах, связанных с варкой и отбелкой целлюлозы, а также рядом вспомогательных процессов.

Для полноценного усвоения учебного материала по «Химии процессов ЦБП» студентам необходимо иметь знания по органической и неорганической химии, физической и коллоидной химии, химии древесины, технологии целлюлозы.

Для выполнения работы следует изучить основные теоретические положения по теме работы, четко представлять взаимосвязь приемов лабораторных обработок и методик с целью работы, их связь с реальными технологическими процессами и свойствами древесины и ее компонентов

При выполнении работы экспериментальную информацию следует обобщить, в виде отчета по работе, содержащего описания, таблицы, схемы, графики (по указанию преподавателя), сформулировав основные результаты в виде выводов.

Лабораторная работа № 1
Подготовка образцов исходной целлюлозы.
Методы определения концентрации пероксида водорода
4 часа

Цель работы: получить представление о различных методах определения концентрации пероксида водорода, о подготовке целлюлозы к работе.

Задачи работы: овладеть методиками определения концентрации исходного реагента различными способами и техникой приготовления навесок целлюлозы.

Задание: определить концентрацию H_2O_2 в г/дм^3 по плотности раствора, перманганатным способом, йодометрическим способом.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Методики выполнения

1.1. Определение концентрации раствора пероксида водорода по плотности раствора [1]

Обеспечивающие средства:

- а) ареометры;
- б) цилиндр стеклянный (100 см^3);
- в) термометр.

Для определения плотности при помощи ареометра жидкость наливают в стеклянный цилиндр так, чтобы уровень жидкости в цилиндре был на несколько сантиметров ниже края цилиндра.

Погружать ареометр в жидкость следует *осторожно*, не выпуская его из рук до тех пор, пока не станет очевидным, что он плавает. Тогда руку осторожно отпускают, и ареометр принимает нужное положение. Ареометр должен находиться в центре цилиндра и не в коем случае не касаться стенок или быть к ним очень близко, так как положение ареометра в цилиндре отражается на точности показаний. Точно так же недопустимо, чтобы ареометр касался дна цилиндра.

Отсчет проводят по делениям шкалы ареометра. Деление, против которого установился верхний мениск жидкости, характеризует величину плотности.

После определения ареометр обмывают водой, вытирают и убирают в специальный футляр.

По таблице «Плотность водных растворов» в справочнике [2] находят соответствующую этому значению плотности концентрацию для данного раствора, выраженную в г/дм^3 (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

1.2. Перманганатный метод определения концентрации H_2O_2

Обеспечивающие средства

- а) колба коническая (250 см^3);
- б) пипетки ($10, 5, 1 \text{ см}^3$);
- в) бюретка;
- г) мешалка магнитная.

Реактивы

- серная кислота 10 %;
- KMnO_4 0,1 н;
- вода дистиллированная

В колбу вносят $10 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $5 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,5 \text{ см}^3$ исследуемого раствора. Колбу со смесью устанавливают на магнитную мешалку для перемешивания. Не выключая

мешалки, раствор титруют до устойчивого розоватого цвета.

Концентрацию исследуемого раствора вычисляют по формуле:

$$C = N \times E,$$

где N – нормальность исследуемого раствора, моль/дм³;

E – эквивалентная масса растворенного вещества, г/дм³.

Нормальность раствора H_2O_2 вычисляют по формуле

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2,$$

т. е. произведение нормальности известного раствора на объем известного раствора при достижении конца реакции всегда равно произведению нормальности исследуемого раствора на объем последнего. Отсюда можно определить нормальность исследуемого раствора H_2O_2 (N_2), которая будет равна

$$N_2 = \frac{N_1 \times V_1}{V_2},$$

где индекс 1 соответствует $KMnO_4$, а 2 – исследуемому раствору.

1.3. Определение концентрации H_2O_2 йодометрическим методом

Оборудование и посуда

а) колба коническая (250 см³);

б) пипетки (10, 5, 1 см³);

в) бюретка;

г) мешалка магнитная

Реактивы

серная кислота 10 %;

KJ;

вода дистиллированная;

$Na_2S_2O_3$ 0,1 н.

Для проведения анализа исходный концентрированный раствор разбавляют: 5 см³ помещают в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. В колбу для титрования наливают пипеткой 10 см³ дистиллированной воды, 5 см³ 10 %-го раствора H_2SO_4 , добавляют щепотку KJ и приливают 1 см³ приготовленного раствора H_2O_2 . Колбу со смесью выдерживают в темноте 5 мин. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Определение повторяют еще 2–3 раза. Из полученных при определении сходящихся отсчетов берут среднее.

Нормальность исходного раствора H_2O_2 определяют по формуле:

$$N_2 = \frac{N_1 \times V_1 \times V_0}{a \times V_2},$$

где V – объем 0,1 н раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, см³;

V_0 – объем разбавления раствора H_2O_2 (до 100 см³), см³;

V_1 – объем концентрированного раствора H_2O_2 , см³;

a – аликвота, см³;

N_1 – нормальность раствора тиосульфата.

Концентрацию исходного раствора находили по формуле:

$$C = N \times E \text{ [г/дм}^3\text{]},$$

E – эквивалентная масса пероксида водорода (равна 17).

1.4. Подготовка образцов исходной целлюлозы

Навеску воздушно сухой лиственной или хвойной целлюлозы в количестве 2,1 г (что примерно соответствует 2,0 г абсолютно сухой), помещают в химический

стакан, добавляют небольшое количество дистиллированной воды и оставляют для набухания. Затем добавляют еще воды до $\approx 50 \text{ см}^3$ и содержимое стакана размешивают в воде мешалкой до однородной массы. Полученную суспензию целлюлозы обезвоживают под вакуумом на стеклянном фильтре, дополнительно промывая водой. Полученную отливку целлюлозы высушивают на воздухе.

Контрольные вопросы

1. Что такое концентрация раствора?
2. Какими методами можно определить концентрацию H_2O_2 ?
3. Как подготовить целлюлозу для взятия навески к химической обработке?

Библиографический список

1. *Воскресенский, П. И.* Техника лабораторных работ [Текст] / П. И. Воскресенский. – Изд. 10-е, стер. – М. : Химия, 1973. – С. 618–637.
2. *Рабинович, В. А.* Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – М. : Химия, 1977. – 376 с.

Лабораторная работа № 2

Анализ образцов исходной целлюлозы:

определение относительного содержания лигнина в целлюлозе и ее белизны
4 часа

Цель работы: получить представление о степени делигнификации, об относительной степени делигнификации, о методах определения относительного содержания лигнина в целлюлозе и белизны целлюлозы.

Задачи работы: овладеть методикой определения относительного содержания лигнина предложенных образцов

Задание: приготовить 14 % азотную кислоту, определить содержание остаточного лигнина и белизну исследуемого образца.

Обеспечивающие средства:

Прибора и посуда

- а) термостат;
- б) весы аналитические;
- в) компаратор цвета;
- г) фотоколориметр;
- д) ареометр;
- е) пипетки;
- ж) колбы конические;
- з) фильтры Шотта (пор. 120–160);
- и) бюксы вместимостью 20 см^3 .

Реактивы

HNO_3 конц.

Методики выполнения

2.1. Определение относительного содержания лигнина в целлюлозе

Технические целлюлозы как небеленые, так и отдельные виды беленой целлюлозы содержат некоторое количество лигнина. Все методы, используемые для определения остаточного лигнина в целлюлозе можно подразделить на прямые и кос-

венные методы.

Степень делигнификации – это показатель качества целлюлозы, характеризуемый долей лигнина, удаленного при делигнификации и определяемый стандартными методами.

Относительная степень делигнификации – это отношение массы (содержания) лигнина, удаленного при делигнифицирующей обработке к массе (содержанию) лигнина в исходном материале перед обработкой, выражают в процентах.

Все методы, используемые для определения остаточного лигнина в целлюлозе можно подразделить на прямые и косвенные методы.

Прямые методы (непосредственное определение лигнина в целлюлозе) основаны либо на гидролизе целлюлозы концентрированными кислотами, выделении лигнина и определении его весовым методом, либо на растворении технической целлюлозы и фотометрировании ароматических структур лигнина при 280 нм.

Для контроля процессов варки и отбелки целлюлозы на практике используется *косвенные методы*, в которых определяется не массовая доля остаточного лигнина, а степень делигнификации целлюлозы, косвенно указывающая на содержание лигнина.

В основе косвенных методов лежит использование свойства лигнина более легко окисляться под действием различных окислителей: хлора, брома, перманганата калия, которые разрушают лигнин, но не затрагивают целлюлозу. Результаты выражаются в виде хлорных, бромных и перманганатных чисел, которые характеризуют так называемую жесткость целлюлозы. Жесткие целлюлозы содержат много остаточного лигнина, а мягкие – много. Жесткость определяется по перманганатному числу, методу числа Каппа, методу Бьеркмана [1].

К косвенным методам относится фотометрический метод определения относительного содержания лигнина, основанный на измерение оптической плотности нитролигнина, перешедшего в раствор.

2.2. Приготовление 14 %-й азотной кислоты ($\rho = 1,078$ г/дм³)

1. Измерить ареометром плотность концентрированной HNO_3 при 20 °С и определить по таблице плотностей концентрацию исходного раствора кислоты (в моль/дм³).
2. Рассчитать количество исходной концентрированной кислоты, необходимое для приготовления 1 дм³ 14 % HNO_3 , что соответствует концентрации 2,396 моль/дм³ [2]. Проверить ареометром плотность приготовленной кислоты, предварительно охладив ее до 20 °С.

2.3. Метод определения степени делигнификации

Относительное содержание лигнина проводили согласно методике, разработанной в УкрНИИБ и модифицированной сотрудниками кафедры. Навеску (0,3–0,4 г) исследуемой целлюлозы взвешивают на аналитических весах, помещают в бюксы, добавляют 15 см³ 14 % HNO_3 , размешивают и помещают в термостат при температуре 70,0 °С на 20 мин. Затем бюксы с массой целлюлозы охлаждают в воде 10 мин, отфильтровывают на пористом фильтре и фильтрат фотометрируют. Измерения оптической плотности фильтрата проводят на фотометре КФК-3 при длине волны $\lambda =$

= 425 нм в кювете толщиной 10 мм относительно чистого раствора 14 %-й HNO_3 .

Для каждого отбора промышленной партии целлюлозы устанавливают зависимость оптической плотности фильтрата от жесткости целлюлозы. Жесткость исходной целлюлозы анализируют по ГОСТ 6845-54, основанному на модификации метода Бьеркмана.

При изучении процессов окислительной делигнификации целлюлозы или других видов делигнификации (щелочная обработка, например) есть необходимость в определении глубины делигнификации целлюлозы при конкретной обработке. Для этого значение оптической плотности фильтратов для каждого образца нормируют, т. е. приводят к значению оптической плотности фильтрата после обработки исходной целлюлозы (D_0).

Глубина делигнификации – доля растворенного при обработке лигнина – вычисляют по формуле:

$$L = (l - D/D_0) \times 100 \%,$$

где $l = D_0/D_0$, относительное содержание лигнина в исходном образце;

D – оптическая плотность фильтрата после делигнифицирующей обработки целлюлозы;

D_0 – оптическая плотность фильтрата исходной целлюлозы.

2.4. Определение белизны целлюлозы

Белизну измеряют на компараторе цвета ФКЦШ-М. Прибор настраивают по керамическому эталону белизной 82,0 %, что соответствует 118 делениям по шкале прибора. По имеющимся образцам с известной белизной строят калибровочную прямую с использованием компьютера. Белизну (%) образцов рассчитывают по уравнению калибровочной прямой:

$$B = 0,474x + 25,240,$$

где x – деление шкалы.

Для определения белизны серых образцов прибор настраивали по эталону белизной 51,1 %, что соответствует 94,0 делениям по шкале прибора. Уравнение калибровочной прямой:

$$B = 0,258x + 26,900.$$

(При необходимости калибровочные графики уточняют и использованием статистической обработки данных по программе «Excell».)

Контрольные вопросы

1. Что такое относительная степень делигнификации?
2. Какими методами и величинами характеризуют содержание остаточного лигнина в целлюлозе?
3. Какое свойство лигнина лежит в основе косвенных методов определения лигнина?
4. В чем состоит сущность методики фотометрического определения относительного содержания лигнина в целлюлозе?
5. Как определить белизну целлюлозы?

Библиографический список

1. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – С. 182–198.
2. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – М. : Химия, 1977. – С. 265.

Лабораторная работа № 3
Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы
6 часов

Цель работы: получить представление о способах определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы

Задачи работы: овладеть методикой определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы и приготовления кадоксена.

Задание: определить среднюю степень полимеризации исследуемого образца целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства: весы аналитические, вискозиметр Оствальда (ВПЖ-2) с диаметром капилляра около 0,7 мм, химическая посуда.

Основные понятия и методы

Степень полимеризации целлюлозы – число звеньев в макромолекуле целлюлозы. Методы определения СП (молекулярной массы целлюлозы) делятся на химические и физико-химические. Физико-химические методы, основанные на измерении свойств макромолекулы целлюлозы в растворах, делятся в свою очередь на абсолютные и косвенные.

Наиболее простым методом определения молекулярной массы целлюлозы во всей области значений молекулярных масс – вискозиметрия. Основные растворители: медно-аммиачный реактив, куприэтилендиамин, кадмийэтилендиамин, щелочной раствор железовиннонатриевого комплекса.

Методики выполнения

3.1. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене [1]

Водный раствор кадмийэтиленового комплекса (кадоксена) является бесцветным и устойчивым растворителем целлюлозы. Окисление целлюлозы в кадоксене незначительно, что позволяет измерять ее вязкость обычными методами на воздухе. Растворяющая способность кадоксена значительно увеличивается при понижении температуры.

При определении СП целлюлозы вискозиметрическим методом количественными характеристиками являются $\eta_{\text{отн}}$ – относительная, $\eta_{\text{уд}}$ – удельная, приведенная вязкость (число вязкости) – $\eta_{\text{уд}}/c$ и предельное число вязкости или характеристическая вязкость $[\eta]$.

Относительная вязкость – величина, равная отношению вязкостей раствора целлюлозы η и растворителя η_0 , измеренных в одинаковых условиях:

$$\eta_{\text{отн}} = \tau_i / \tau_0.$$

Удельная вязкость – показывает увеличение вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \tau_i / \tau_0 - 1.$$

Приведенная вязкость – отношение $\eta_{\text{уд}}/c$.

Характеристическая вязкость – приведенная вязкость при бесконечном разбавлении раствора, в котором предполагается полное отсутствие взаимодействия макромолекул друг с другом:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд}/c).$$

Для быстрых измерений в промышленных условиях характеристическую вязкость можно рассчитать по эмпирическому уравнению Хаггинса:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + [\eta^2] \cdot k' \cdot c,$$

где k' – константа Хаггинса, равная 0,5 для раствора целлюлозы в кадоксене. Решая квадратное уравнение, получают:

$$[\eta] = (-1 + \sqrt{1 + 2\eta_{уд}})/c.$$

Среднюю СП целлюлозы рассчитывают по уравнению Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = KM^a \quad \text{или} \quad [\eta] = K'P^a,$$

где K и K' – вязкостно-молекулярные константы;

a – показатель формы макромолекул целлюлозы в данном растворителе, равный 0,9 (для полидисперсных промышленных образцов), а $K' = 0,007$.

Логарифмическая форма этого уравнения:

$$\log P = \frac{\log[\eta] - \log K'}{0,9}.$$

3.2. Методика получения кадоксена

Раствор кадмийэтилендиаминового комплекса получают насыщением ($26,5 \pm 0,5$) %-го (по массе) раствора этилендиамина оксидом кадмия в количестве: 80 г CdO на 1 дм³ или насыщением ($29,0 \pm 0,2$) %-го раствора ЭД, оксидом кадмия в количестве 60 г CdO на 1 дм³ раствора. Насыщение проводят при 0 °С в течение 1 ч при постоянном интенсивном перемешивании, добавляя небольшие новые порции оксида кадмия лишь после исчезновения коричневой окраски раствора от предыдущей порции CdO. Образующийся избыток Cd(OH)₂ отделяют от раствора кадоксена центрифугированием. Состав получающегося кадоксена в первом случае: Cd = ($6,0 \pm 0,5$) % и ЭД ($25,5 \pm 0,5$) %; во втором случае: Cd = ($4,8 \pm 0,1$) % и ЭД ($27,9 \pm 0,2$) %.

3.3. Методика анализа

Для анализа применяют мелкоизмельченную целлюлозу [2]. В сухую взвешенную на аналитических весах колбу помещают 0.0060 г абсолютно сухой измельченной целлюлозы и туда же приливают пипеткой кадоксен в количестве 9–10 см³. После этого колбу с целлюлозой и кадоксеном взвешивают на аналитических весах. Концентрацию раствора целлюлозы (г/см³) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{g \times \rho \times 100}{P},$$

где g – вес абсолютно сухой целлюлозы, г;

ρ – плотность кадоксена, г/см³;

P – вес растворителя, г.

Колбу со смесью целлюлозы и кадоксена сначала встряхивают в течение 15 мин при комнатной температуре, затем выдерживают на холоде при нуле граду-

сов в течение 12 часов (еще лучше заморозить пробы при минус 12–17 °С в морозильной камере холодильника). После кондиционирования при комнатной температуре раствор целлюлозы фильтруют через фильтр Шотта № 1 для удаления возможных примесей нерастворившихся волокон.

Измерение вязкости проводят в вискозиметре Оствальда, диаметром 0,73 мм. Сначала определяют время истечения растворителя. Для этого в вискозиметр заливают с помощью пипетки 8 см³ кадоксена, термостатируют термостате-аквариуме при температуре (20,0 ± 0,1) °С в течение 15–20 мин и с помощью секундомера измеряют время истечения растворителя. Проводят 3–4 замера и вычисляют среднее значение. Затем вискозиметр промывают и сушат, затем пипеткой заливают 8 мл отфильтрованного раствора целлюлозы в кадоксене и определяют время истечения раствора, аналогично определению времени истечения растворителя.

Относительную вязкость рассчитывают по формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \sqrt{2\left(\frac{\tau_i}{\tau_o} - 1\right) + 1} - 1,$$

где τ_i – время истечения раствора (с), τ_o – время истечения растворителя (с).

Характеристическое число вязкости (называемое также *характеристической вязкостью*) рассчитывают по формуле:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{отн}}}{C} \text{ [см}^3\text{/г]}.$$

Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывают логарифмированием уравнения Марка – Куна – Хаувинка: $[\eta] = K' \cdot СП^a$, где K' – вязкостно молекулярная константа, a – показатель формы макромолекул целлюлозы в данном растворителе. Согласно методике для растворов промышленных полидисперсных образцов целлюлозы в кадоксене $K' = 7 \cdot 10^{-3}$, $a = 0,90$. Формула для расчета СП принимает вид:

$$СП = 10^{\frac{\lg[\eta] + 2,1549}{0,90}}.$$

Контрольные вопросы

1. Какие методы используют для определения степени полимеризации целлюлозы?
2. Что такое вязкость?
3. Как получить кадоксен?
4. Какова методика определения СП целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене?

Библиографический список

1. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – С. 245–258.
2. Болотникова, Л. С. Метод определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы [Текст] / Л. С. Болотникова, С. Н. Данилов, Т. И. Самсонова // Журнал прикладной химии. – 1966. – Т. 39. – № 1. – С. 176–180.

Лабораторная работа № 4
**Делигнификация сульфатной целлюлозы пероксидом водорода
в сильнощелочной среде**
4 часа

Цель работы: получить представление о процессах делигнификации, механизме делигнификации в сильнощелочной среде.

Задачи работы: рассмотреть реализацию механизма делигнификации в сильнощелочной среде.

Задание: провести делигнификацию целлюлозы и определить содержание лигнина фотометрическим методом, белизну полученных образцов целлюлозы.

Обеспечивающие средства:

<u>Оборудование и посуда</u>	<u>Реактивы</u>
а) колба коническая с пробкой (100 см ³);	H ₂ O ₂
б) пипетки стеклянные (10, 2 см ³); микропипетка (0,1 см ³);	NaOH 1 н вода дистиллированная
в) стеклянный фильтр Шота (пор. 120–160);	
г) вакуумный насос;	
д) колба Бунзена;	
е) мешалка механическая;	
ж) баня водяная (термостат).	

Выполнение работы

Делигнификация – извлечение лигнина из древесины или небеленой целлюлозы. Происходит, главным образом, при химическом превращении во время варки и отбеливания целлюлозы.

Лигнин, вследствие наличия в нем разнообразных реакционно способных функциональных групп, более легко поддается разрушительному воздействию щелочных, кислотных и окислительных реагентов по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозами. Наиболее перспективными окислителями лигнина являются экологически менее опасные реагенты, такие как пероксид водорода, диоксид хлора, озон. Окисление лигнина может происходить как в кислой, так и в щелочной средах.

В качестве окислителей лигнина в щелочной среде используют пероксид водорода и молекулярный кислород.

В зависимости от условий обработки сульфатной целлюлозы пероксидом водорода реализуются различные механизмы делигнификации, связанные с преобладанием того или иного компонента окислительной системы в водных растворах пероксида водорода.

В щелочной среде с высокой концентрацией основания (ОН⁻) преобладает распад пероксида водорода по радикальному механизму с образованием молекулярного кислорода. При pH ≥ 12 имеет место суммарная реакция:



Основными интермедиатами в этой реакции, протекающей через ряд промежуточных стадий являются активные окислители: супероксид-анион радикал O₂^{-•}, гидроксильный радикал •ОН, гидропероксид-радикал •ООН, супероксид-анион O₂⁻.

Условия обработки

Навеска сульфатной целлюлозы 2 г, концентрация целлюлозной массы 10 %, температура обработки 90–100 °С, продолжительность обработки 3 ч. Расходы реагентов: H_2O_2 1–4 %, NaOH 3 % (все расходы от массы абсолютно сухой целлюлозы).

Методика

Навеску воздушно-сухой целлюлозы (≈ 2 г абсолютно сухой) распускают в воде до состояния суспензии и обезвоживают на стеклянном фильтре под вакуумом. Влажную навеску целлюлозы помещали в колбу, туда же приливали рассчитанное количество реагентов в следующей последовательности: вода, гидроксид натрия, пероксид водорода. Содержимое колбы перемешивают, колбу закрывают пробкой и термостатируют. После обработки целлюлозу отфильтровывают, у раствора измеряют рН, целлюлозу промывают, высушивают и анализируют, т. е. определяют содержание в целлюлозе лигнина фотометрическим методом, белизну и степень полимеризации.

Расчеты

- 1) определение концентрации H_2O_2 перманганатным методом;
- 2) вычисление количеств реагентов, в зависимости от их расходов (по условию обработки). Расход – количество реагента, отнесенное к единице массы, обрабатываемого материала, выраженного в процентах и в долях:

$$V = \frac{Q}{C},$$

где Q – потребное количество, $Q = g$ (мг) \times расход (в массовых долях);
 C – концентрация реагента, мг/см³;

- 3) вычисление количества (объема) воды:

Масса (объем) воды = общий вес – масса растворов – масса воды в навеске.

Контрольные вопросы

1. Что такое делигнификация целлюлозы?
2. Как называются реакционно способные частицы, преобладающие при делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в сильнощелочной среде?
3. При каких условиях проводят обработку небеленой целлюлозы в сильнощелочной среде?
4. Какова методика проведения делигнификации целлюлозы пероксидом водорода?
5. Как рассчитать объемы реагентов?

Библиографический список

1. Демин, В. А. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами [Текст] / В. А. Демин, В. В. Шерешовец, Ю. Б. Монаков // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 11. – С. 1029–1050.
2. Резников, В. М. Превращения лигнина при окислении пероксидом водорода и молекулярным кислородом [Текст] / В. М. Резников // Химия древесины. – 1991. – № 2. – С. 3–11.
3. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М. : Лесн. пром-сть, 1978. – 368 с.

Лабораторная работа № 5
**Делигнификация сульфатной целлюлозы пероксидом водорода
в слабощелочной среде**
4 часа

Цель работы: получить представление о процессах делигнификации, механизме делигнификации в слабощелочной среде.

Задачи работы: рассмотреть реализацию механизма делигнификации в слабощелочной среде.

Задание: провести делигнификацию целлюлозы и определить содержание лигнина, белизну полученных образцов целлюлозы.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) колба коническая с пробкой (100 см³);
- б) пипетки стеклянные (10; 2; 0,1 см³);
- в) стеклянный фильтр Шотта;
- г) вакуумный насос;
- д) колба Бунзена;
- е) мешалка;
- ж) баня водяная.

Реактивы

- H₂O₂
- NaOH 1 н
- Na₂SiO₃×9H₂O
- вода дистиллированная

Выполнение работы

При рН около 10 в растворе пероксида водорода основным окислителем является (кроме молекул H₂O₂) гидропероксид-анионы, образующиеся в результате его электролитической диссоциации:



Для H₂O₂ характерен распад по принципу самоокисления – самовосстановления: H₂O₂ + H₂O₂ → 2H₂O + O₂.

Ионы металлов переменной валентности, содержащиеся в производственной воде и в целлюлозной суспензии катализируют реакции разложения H₂O₂, протекающие по свободно-радикальному механизму.

Реакции разложения приводят к потерям H₂O₂ при отбелке целлюлозы. Поэтому с целью повышения эффективности отбелки в массу вводят стабилизаторы – силикаты, фосфаты, соединения магния и др. Ионы металлов связываются стабилизирующими добавками, с образованием устойчивых комплексов. Предполагается, что, например, силикаты могут прерывать свободно-радикальные реакции разложения H₂O₂, с образованием промежуточных продуктов – пероксосиликатов, усиливающих отбеливающее действие H₂O₂.

Условия обработки

Навеска сульфатной целлюлозы – 2 г, концентрация целлюлозной массы 10 %, температура обработки 90–100 °С, продолжительность 3 ч. Расходы реагентов: H₂O₂ 1–4 %, NaOH 0,8–1,0 %, Na₂SiO₃×9H₂O 4–5 % (все расходы от массы абсолютно сухой целлюлозы).

2 г а. с. целлюлозы распускают в воде до состояния суспензии и обезвоживают

на стеклянном фильтре под вакуумом. Влажную навеску целлюлозы помещали в колбу, туда же приливали рассчитанное количество реагентов в следующей последовательности: вода, силикат натрия, гидроксид натрия, пероксид водорода. Содержимое колбы перемешивают, колбу закрывают пробкой и термостатируют. После обработки целлюлозу отфильтровывают, измеряют pH раствора, целлюлозу промывают, высушивают и анализируют, т. е. определяют содержание в целлюлозе лигнина фотометрическим методом, белизну и степень полимеризации.

Расчеты

- 1) определение концентрации H_2O_2 перманганатным методом;
- 2) вычисление количеств реагентов (H_2O_2 , NaOH , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) в зависимости от их расходов (по условию обработки). Расход – количество реагента, отнесенное к единице массы, обрабатываемого материала, выраженного в процентах и в долях:

$$V = \frac{Q}{C},$$

где Q – потребное количество, $Q = g \text{ (мг)} \times \text{расход (в массовых долях)}$; C – концентрация реагента, мг/мл;

- 3) вычисление количества воды:

масса воды = общая масса – масса растворов – масса воды в навеске.

Контрольные вопросы

1. Назвать реакционно способную частицу, преобладающую при делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в слабощелочной среде.
2. Стабилизаторы разложения пероксида водорода.
3. Условия обработки в слабощелочной среде.
4. Методика делигнификации.
5. Расчеты объемов реагентов.

Библиографический список

1. Демин, В. А. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами [Текст] / В. А. Демин, В. В. Шерешовец, Ю. Б. Монаков // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 11. – С. 1029–1050.
2. Смыкова, Е. Г. Влияние силиката натрия на кинетику делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода [Текст] / Е. Г. Смыкова, Е. В. Удоратина, В. А. Демин // Тез. докл. II Респ. науч.-практ. конф. «Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в Республике Коми». – Сыктывкар, 2000. – С. 54–56.

Лабораторная работа № 6

Делигнификация целлюлозы диоксидом хлора

4 часа

Цель работы: получить представление о механизме делигнификации при воздействии диоксида хлора на небеленую сульфатную целлюлозу

Задачи работы: исследовать процесс окисления лигнина диоксидом хлора

Задание: определить концентрацию диоксида хлора йодометрическим методом; вычислить объёмы диоксида хлора и воды, исходя из условий обработки; опре-

делить содержание в целлюлозе лигнина фотометрическим методом, белизну и степень полимеризации.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) колба коническая с пробкой (100 см³);
- б) пипетки стеклянные (10, 2 см³);
- в) стеклянный фильтр Шотта;
- г) вакуумный насос;
- д) колба Бунзена;
- е) мешалка;
- ж) термостат.

Реактивы

ClO₂;
вода дистиллированная

Методика выполнения

Диоксид хлора является одним из наиболее избирательно окисляющих лигнин отбеливающих реагентов. Его использование вместо молекулярного хлора не приводит к деполимеризации целлюлозы (не уменьшает вязкость ее растворов) и снижению показателей механической прочности.

Диоксид хлора избирательно взаимодействует с остаточным лигнином по радикальному механизму и является сильным окислителем. Процесс окисления лигнина протекает глубоко и сопровождается его растворением, т. е. делигнификацией целлюлозы.

Условия обработки

Навеска сульфатной целлюлозы (лиственной или хвойной) – 2,0 г а. с. ц. Концентрация целлюлозной суспензии – 10 %, температура обработки – 70–80 °С, время обработки – 1 – 1,5 ч (до полного поглощения ClO₂). Расход ClO₂ – 0,75–3,00 % в зависимости от жесткости образца.

Расходы ClO₂ в первом приближении сопоставимы с расходами H₂O₂ (лаб. работы № 4 и 5) в эквивалентах активного хлора. Исходя из соотношения: 1 г ClO₂ эквивалентен 2,63 г Cl₂; 1 г H₂O₂ эквивалентен 2,088 г Cl₂.

Вычисления

1. Определяют концентрацию диоксида хлора иодометрическим методом (см. лаб. работу № 1).
2. Вычисляют объёмы диоксида хлора и воды, исходя из условий обработки (см. лаб. работы № 3–4).

Методика делигнификации

2 г а. с. целлюлозы распускают в воде до состояния суспензии и обезвоживают на стеклянном фильтре под вакуумом. Влажную навеску целлюлозы помещали в колбу, туда же приливали рассчитанное количество реагентов в следующей последовательности: вода, диоксид хлора. Содержимое колбы перемешивают стеклянной палочкой, колбу закрывают пробкой и термостатируют при температуре обработки заданное время.

После обработки целлюлозу отфильтровывают, измеряют значение рН фильтрата. Целлюлозу промывают водой, высушивают и анализируют, т. е. определяют

содержание в целлюлозе лигнина фотометрическим методом, белизну и степень полимеризации.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные факторы процесса делигнификация целлюлозы диоксидом хлора (условия обработки, расходы реагентов)?
2. Какие методы применяют для определения остаточного лигнина в целлюлозе на производстве и в лабораторной практике?

Библиографический список

1. Демин, В. А. Отбелка сульфатной целлюлозы без молекулярного хлора [Текст] / В. А. Демин, Е. В. Герман, Т. П. Щербакова, Э. И. Федорова, Л. А. Никулина, Н. Ф. Пестова // Научные рекомендации – народному хозяйству : сер. препр. / Коми науч. центр УрО РАН. – Вып. 113. – Сыктывкар, 1995. – 12 с.
2. Демин, В. А. Способ отбелки целлюлозы [Текст] : пат. РФ № 2075566 / В. А. Демин, А. Г. Донцов, Е. В. Герман, Т. П. Щербакова [и др.] // Бюллетень изобретений. – 1997. – № 8.

Лабораторная работа № 7

Предварительная обработка сульфатной целлюлозы кислотой в процессах отбелки пероксидом водорода

4 часа

Цель работы: получить представление о механизме делигнификации при воздействии кислоты на небеленую сульфатную целлюлозу.

Задачи работы: исследовать влияние предварительной кислотной обработки сульфатной целлюлозы на процесс ее отбелки пероксидом водорода.

Задание: вычислить объёмы кислоты, исходя из условий обработки;

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) колба коническая с пробкой (100 см³);
- б) пипетки стеклянные (10, 2 см³);
- в) стеклянный фильтр Шотта;
- г) вакуумный насос;
- д) колба Бунзена;
- е) мешалка;
- ж) термостат.

Реактивы

H₂SO₄;
вода дистиллированная

Выполнение работы

Пероксид водорода и кислород окисляют остаточный лигнин сульфатной целлюлозы до водорастворимых продуктов не полностью, уступая по глубине делигнификации хлорсодержащим реагентам. Для повышения эффективности отбелки целлюлозы этими реагентами используют предварительную обработку целлюлозы кислотой.

Обработка целлюлозы слабыми растворами кислот широко используется в технологии отбелки на различных стадиях процесса. Промывка растворами кислот используется для декатионирования небеленой сульфатной целлюлозы после варки, а

также для декатионирования (снижения зольности) беленых целлюлоз в конце процессов комбинированной отбели. Целлюлоза содержит ионы металлов переменной валентности, которые катализируют образование гидроксильных и гидропероксидных радикалов при обработках пероксидом водорода и кислородом, что вызывает повышенную деструкцию целлюлозы. Обработка кислотой позволяет снизить содержание ионов металлов и тем самым уменьшить вероятность деструкции целлюлозы при обработке пероксидом водорода и кислородом. Исследования показывают, что предварительная промывка сульфатной целлюлозы в течение 5–60 мин раствором серной кислоты при комнатной температуре приводит к повышению белизны целлюлозы после обработки стабилизированным раствором пероксида водорода на 10–11 % по сравнению с контрольным опытом (без предобработки кислотой).

С повышением температуры кислотной обработки небеленой сульфатной целлюлозы, остающийся в ней лигнин претерпевает деструктивные превращения, в результате которых повышается его растворимость в щелочах. Обработка целлюлозы кислотой при повышенной температуре носит название кислотно-каталитической активации (ККА) лигнина сульфатной целлюлозы. Механизм ККА заключается в фрагментации лигнина, что повышает его растворимость в щелочной среде. Кроме того, в результате разрыва β -арилэфирных связей образуются соответствующие β -карбонильные группы. Образующие карбонильные группы являются центром воздействия нуклеофилов, в том числе гидропероксид-анионов.

Условия обработки

Навеска сульфатной целлюлозы (лиственной или хвойной) – 2,0 г а. с. ц. Концентрация целлюлозной суспензии – 5 %, температура обработки – 100 °С, время обработки – 1,5–2 ч.

Вычисления

Рассчитать количество раствора серной кислоты (рН около 2).

Методика

Небеленую сульфатную целлюлозу обрабатывают на первой ступени 0,01–0,001 н H_2SO_4 (рН $\geq 2-3$); на второй ступени – пероксидом водорода при рН (10 ± 2) (лаб. работа № 8).

2 г а. с. (2,10 в. с. ц.) целлюлозы распускают в воде до состояния суспензии и обезвоживают на стеклянном фильтре под вакуумом. На фильтре промывают небольшим количеством серной кислоты с рН около 2. Влажную навеску целлюлозы помещают в колбу, туда же приливают рассчитанное количество этой же кислоты (до концентрации массы 5 %) Содержимое колбы перемешивают и помещают в термостат при температуре 100 °С на 1,5 ч. После обработки целлюлозу отфильтровывают, измеряют рН фильтрата, целлюлозу промывают и высушивают. Далее целлюлозу обрабатывают стабилизированным раствором пероксида водорода (ступень 2).

Контрольные вопросы

1. Как используют растворы кислот в процессах отбели целлюлозы?
2. Что такое кислотно-каталитическая активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы?
3. Каков механизм кислотно-каталитической активации?

Библиографический список

1. Демин, В. А. Активация и окисление лигнина в процессах отбелки сульфатной целлюлозы. 1. Механизм активации и окисления пероксидом водорода [Текст] / В. А. Демин // Химия древесины. – 1994. – № 3. – С. 29–37.
2. Бобров, Ю. А. Отбелка лиственной сульфатной целлюлозы H_2O_2 с предварительной кислотной обработкой [Текст] / Ю. А. Бобров, М. И. Черезова, В. А. Демин // Химия и технология производства целлюлозы : межвуз. сб. науч. тр. – Л. : ЛТА, 1987. – С. 48–51.
3. Демин, В. А. Действие кислот на остаточный лигнин лиственной сульфатной целлюлозы при повышенной температуре [Текст] / В. А. Демин, А. П. Карманов, Ю. А. Бобров // Химическая переработка древесины и древесных отходов : межвуз. сб. науч. тр. – Л. : ЛТА, 1988. – С. 91–93.

Лабораторная работа № 8

Делигнификация целлюлозы пероксидом водорода после кислотно-каталитической активации лигнина (вторая ступень обработки лабораторной работы № 7) 4 часа

Цель работы: получить представление о влиянии кислотно-каталитической активации остаточного лигнина на глубину делигнификации небеленой сульфатной целлюлозы пероксидом водорода.

Задачи работы: исследовать процесс делигнификации лигнина пероксидом водорода после ККА остаточного лигнина.

Задание: определить концентрацию H_2O_2 , вычислить объёмы реагентов, исходя из условий обработок; определить относительное содержание лигнина и белизну полученных образцов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) колба коническая с пробкой (100 см^3);
- б) пипетки стеклянные ($10, 2\text{ см}^3$);
- в) стеклянный фильтр Шотта;
- г) вакуумный насос;
- д) колба Бунзена;
- е) мешалка;
- ж) термостат.

Реактивы

- H_2SO_4 ;
вода дистиллированная;
 H_2O_2
NaOH 1 н
жидкое стекло

Методика обработки

Небеленую сульфатную целлюлозу обрабатывают на первой ступени $0,01\text{--}0,001\text{ н } H_2SO_4$ (рН 2–3 – см. лаб. работу № 7); на второй ступени – пероксидом водорода при рН (10 ± 2). Навеску целлюлозы, обработанную слабым раствором серной кислоты взвешивают, помещают в колбу и обрабатывают пероксидом водорода.

Обработку пероксидом водорода проводят при расходах H_2O_2 – 1–4 %; NaOH 0,8–1 %; $Na_2SiO_3 \times 9H_2O$ 4–5 % (все расходы от а. с. ц.). Концентрация целлюлозной суспензии – 10 %, температура обработки – $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, время обработки – 1,5–3,0 ч.

После обработки целлюлозу отфильтровывают, измеряют рН фильтрата, целлюлозу промывают, высушивают и анализируют, т. е. определяют содержание в целлюлозе лигнина фотометрическим методом, белизну и степень полимеризации.

Контрольные вопросы

1. Как называется реакционно способная частица-окислитель, преобладающий при делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в слабощелочной среде, на успешную реакцию с которым и направлена кислотно-каталитическая активация лигнина?
2. Каковы должны быть условия обработки сульфатной целлюлозы пероксидом водорода, что выявить положительный эффект ККА на предшествующей ступени?
3. Какова методика делигнификации пероксидом водорода и порядок подачи реагентов?
4. Как рассчитать объемы реагентов?

Библиографический список

1. Демин, В. А. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами [Текст] / В. А. Демин, В. В. Шерешовец, Ю. Б. Монаков // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 11. – С. 1029–1050.
2. Смыкова, Е. Г. Влияние силиката натрия на кинетику делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода [Текст] / Е. Г. Смыкова, Е. В. Удоратина, В. А. Демин // Тез. докл. II Респ. науч.-практ. конф. «Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в Республике Коми». – Сыктывкар, 2000. – С. 54–56.

Лабораторная работа № 9

Кислотная электрофильная активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы с последующей делигнификацией пероксидом водорода в слабощелочной среде

8 часов

Цель работы: получить представление о механизме делигнификации при воздействии пероксида водорода в кислой среде и последующей отбелке целлюлозы пероксидом водорода

Задачи работы: исследовать процесс окисления лигнина пероксидом водорода

Задание: выполнить двухстадийную обработку: пероксидом водорода в кислой среде – на первой ступени и пероксидом водорода в слабощелочной среде – на второй ступени; определить концентрацию H_2O_2 , вычислить объёмы реагентов, исходя из условий обработки; определить относительное содержание лигнина и белизну полученных образцов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) колба коническая с пробкой (100 см^3);
- б) пипетки стеклянные ($10, 2\text{ см}^3$);
- в) стеклянный фильтр Шотта;
- г) вакуумный насос;
- д) колба Бунзена;
- е) мешалка;
- ж) термостат.

Реактивы

H_2SO_4 ;
вода дистиллированная;
 H_2O_2 ;
NaOH 1 н;
жидкое стекло

Выполнение работы

Добавка электрофила на стадии кислотно-каталитической активации ускоряет процесс и называется кислотной электрофильной активацией остаточного лигнина (КЭФ).

Перспективным направлением в технологии отбелки является использование пероксида водорода в кислой среде в качестве реагента, способного активировать лигнин в двух направлениях: вследствие воздействия кислот (H_3O^+) и как электрофильных реагентов (OH^+) оказывающих гидроксилирующее действие на ароматические структуры лигнина. Это фрагментирует лигнин и обогащает его хиноидными группировками и сопряженными карбонильными группами, причем процесс кислотной электрофильной активации лигнина происходит быстрее и глубже, чем при ККА.

Активация лигнина пероксидом водорода в кислой среде позволяет снизить минимальный уровень жесткости лиственной и хвойной целлюлозы после делигнификации целлюлозы пероксидом водорода до 13 и 18 перм. единиц соответственно, что на 5–7 перм. единиц ниже, чем при активации серной кислотой.

Условия обработки

Навеска сульфатной целлюлозы (лиственной или хвойной) – 2,0 г а. с. ц. Условия первой ступени: концентрация целлюлозной суспензии – 5 %, температура обработки – 90–100 °С, время обработки – 1–1,5 ч, расход H_2O_2 – 0,1–1,25 %, серной кислоты – до рН суспензии целлюлозы около 2-х.

Условия второй ступени: Расход H_2O_2 – 1–4 %, NaOH 0,8–1,0 %, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ 4–5 % (все расходы от а. с. ц.). Концентрация целлюлозной суспензии – 10 %, температура обработки – 90 – 100 °С, продолжительность обработки – 1,5–2 ч.

Вычисления

1. Определить концентрацию H_2O_2 перманганатным методом.
2. Рассчитать количества H_2O_2 , серной кислоты и других реагентов.

Методика

2 г а. с. целлюлозы распускают в воде до состояния суспензии и обезвоживают на стеклянном фильтре под вакуумом, промывают раствором кислоты с рН 2–3. Влажную навеску целлюлозы помещают в колбу, туда же приливали рассчитанное количество серной кислоты с рН около 2–3 до концентрации массы 5 %. Добавляют в массу рассчитанное количество раствора пероксида водорода. Содержимое колбы перемешивают и помещают в термостат при заданной температуре и заданное время. Затем массу целлюлозы переносят на фильтр, промывают теплой водой, взвешивают и снова помещают в колбу для обработки пероксидом водорода.

После обработки целлюлозу отфильтровывают, измеряют значение рН раствора, целлюлозу промывают, высушивают и анализируют, т. е. определяют содержание в целлюлозе лигнина фотометрическим методом, белизну и степень полимеризации.

Контрольные вопросы

1. Что такое кислотная электрофильная активация остаточного лигнина?
2. Каков механизм КЭФ?
3. Какова методика проведения обработки (КЭФ)?

Библиографический список

1. Демин, В. А. Способ отбеливания хвойной сульфатной целлюлозы [Текст] : пат. РФ № 2019612 / В. А. Демин, Б. Н. Филатов, И. Н. Павлова, М. П. Медведева / зарегистр. 15.09.1994.
2. Демин, В. А. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами [Текст] / В. А. Демин, В. В. Шерешовец, Ю. Б. Монаков // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 11. – С. 1029–1050.

Лабораторная работа № 10 Получение микрокристаллической целлюлозы 4 часа

Цель работы: получить представление о микрокристаллической целлюлозе и ее получении.

Задачи работы: овладеть методикой получения МКЦ из сульфатной целлюлозы.

Задание: приготовить пероксимоносерную кислоту выполнить обработку лиственной и хвойной целлюлозы приготовленным раствором.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) мерный цилиндр на 100 см³;
- б) ареометры;
- в) плитка лабораторная;
- г) холодильник обратный;
- д) колба коническая на 250 см³;
- е) фильтр стеклянный;
- ж) колба Бунзена.

Реактивы

- кислота серная;
- пероксид водорода;
- вода дистиллированная

Выполнение работы

Термин «микрокристаллическая целлюлоза» (МКЦ) подразумевает целлюлозу с «предельной степенью полимеризации» (ПСП), получаемую как нерастворимый остаток от частичного гидролиза целлюлозы. Для различных целлюлоз СП составляет 150–275.

Целлюлозные порошки могут быть получены из технических целлюлоз под действием гидролитических и окислительных реагентов и различными способами: гидролизом, пиролизом, окислительно-гидролитическими и окислительно-термическими обработками, вызывающими деструкцию целлюлозы.

Окислительная деструкция целлюлозы происходит при действии на нее неспецифических окислителей: гипохлорита натрия, пероксида водорода, пероксикислот, хлора, озона, кислорода.

Существенным недостатком отечественных порошковых целлюлоз, производство которых налажено на предприятиях ЦБП является недостаточная химическая чистота, поскольку для деструкции целлюлозы используют гипохлорит, в т. ч. абгазовый (отходы). Наиболее перспективные окислительные и гидролитические реагенты для получения порошковых целлюлоз – пероксикислоты (например, кислота Каро H₂SO₅), H₂O₂, O₃.

Пероксимоносерная кислота (кислота Каро) H_2SO_5 готовится путем предварительного смешивания концентрированной серной кислоты и пергидроля – 33 % раствора H_2O_2 при охлаждении, затем разбавляется, при необходимости, водой, серной кислотой и (или) пергидролем.

Методики выполнения

10.1. Приготовление ПМС

Необходимо приготовить 100 см^3 раствора ПМС, содержащего 10 % H_2SO_4 и 1 % H_2O_2

Плотность исходной концентрированной серной кислоты измеряют ареометром (см. лабораторную работу № 1), по таблице плотностей находят концентрацию, выраженную в процентах. По этой же таблице находят плотность 10 %-й H_2SO_4 .

Для приготовления необходимого количества ПМС находят объем исходной кислоты по следующей формуле:

$$V_0 = \frac{V_1 \times \rho_1 \times P_1}{P_0 \times \rho_0}, \text{ см}^3,$$

где V_1 – количество готового раствора ПМС (100 см^3);

ρ_0 – плотность исходной кислоты, $\text{г}/\text{см}^3$;

P_0 – содержание вещества в исходном растворе, %;

ρ_1 – плотность 10 %-го раствора H_2SO_4 , $\text{г}/\text{см}^3$;

P_1 – концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10$ %.

100 см^3 10 %-го раствора H_2SO_4 должны весить:

$$\rho_1 \times V_1, \text{ г} (1,067 \times 100 = 106,7 \text{ г}).$$

Так как по условию раствор ПМС должен содержать 1 % H_2O_2 в 10 % H_2SO_4 , то, используя пропорцию

$$\begin{aligned} 106,7 \text{ г} &- 100 \% \\ X \text{ г} &- 1 \%, \end{aligned}$$

находят, сколько г H_2O_2 содержится в этом количестве H_2SO_4 .

Затем определяют плотность и концентрацию исходного пероксида водорода и вычисляют массу исходного раствора H_2O_2 (Y), содержащего X г H_2O_2 :

$$\begin{aligned} X &- P_{\text{исх}} \text{ H}_2\text{O}_2 \\ Y &- 100 \% \end{aligned}$$

Полученную массу раствора можно пересчитать на объём:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{Y}{\rho}, \text{ см}^3.$$

10.2. Методика получения МКЦ

Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 2,5 г помещают в колбу на 250 см^3 и заливают 100 см^3 готовой ПМС. Перемешивают стеклянной палочкой. На колбу устанавливают обратный холодильник, под колбу электроплитку, содержимое колбы доводят до кипения (подав предварительно воду в холодильник!) и выдерживают 60 мин. По истечении времени колбу отсоединяют от холодильника и охлаждают до комнатной температуры. Содержимое колбы отфильтровывают на стеклянном фильтре и промывают до нейтральной реакции промывных вод.

Контрольные вопросы

1. Что такое МКЦ?
2. Какими способами получают МКЦ?
3. Что такое пероксимоносерная кислота?
4. Какова методика получения МКЦ с пероксимоносерной кислотой?

Библиографический список

1. *Петропавловский, Г. А.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания [Текст] / Г. А. Петропавловский. – Л. : Наука, 1988. – 298 с.

Лабораторная работа № 11 Определение жесткости целлюлозы по ГОСТ 6845-54 (по методу Бьеркмана) 2 часа

Цель работы: получить представление о способах определения жесткости целлюлозы.

Задачи работы: овладеть методикой определения жесткости целлюлозы.

Задание: приготовить реактивы и провести определение жесткости.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) мешалка;
- б) стакан химический (1000 см³);
- в) секундомер;
- г) цилиндр мерный (100 см³);
- д) стаканы мерные (50, 100 см³);
- е) фильтр Шотта;
- ж) бюретка (10 см³).

Реактивы

- вода дистиллированная;
KMnO₄ 0,1 н;
KMnO₄ 0,02 н;
H₂SO₄ 1 н;
соль Мора 0,02 н;

Выполнение работы

Жесткость – это мера содержания лигнина в целлюлозе.

11.1. Приготовление 0,1 н раствора соли Мора

FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ × 6H₂O – молекулярная масса равна 392,14, эквивалентная масса 392,14.

40 г голубовато-зеленых (без бурых полежалостей) кристаллов соли Мора х. ч. растворяют в 500 см³ воды, к которой прибавлено 100 см³ H₂SO₄ (плотность 1,84 г/см³). Затем разбавляют водой до литра и, в случае необходимости, фильтруют и устанавливают титр по раствору перманганата калия.

11.2. Методика выполнения

Навеску 2 г абсолютно сухой целлюлозы помещают в стакан и приливают 100 см³ дистиллированной воды. Одновременно включают мешалку и секундомер. Через 1 мин приливают смесь растворов 30 см³ 0,1 н KMnO₄ и 5 см³ 1 н H₂SO₄, стакан споласкивают 20 см³ дистиллированной воды. По истечении еще 30 с приливают 100 см³ соли Мора 0,02 н (для небеленой целлюлозы) и 150 см³ (для беленой цел-

люлозы), стакан споласкивают 40 см³ дистиллированной воды. Перемешивание продолжают еще 15 с, после чего мешалку выключают.

Продолжительность реакции, от начала до конца включения мешалки, составляет 1 мин 45 с. Полученный раствор отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре. 50 см³ раствора титровали 0,02 н раствором КМnО₄ до розового окрашивания. Жесткость целлюлозы вычисляется по формуле:

$$150 - (100 - 6a) = \text{°Be (для небеленой целлюлозы);}$$

$$150 - (150 - 7a) = \text{°Be (для беленой целлюлозы),}$$

где a – объем 0,02 н раствора КМnО₄, пошедшего на титрование, см³.

Контрольные вопросы

1. Что такое жесткость целлюлозы?
2. В чем заключается определение жесткости по методу Бьеркмана?

Библиографический список

1. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – С. 182–198.

Лабораторная работа № 12 Метод числа Каппа (методика ГОСТ 10070-74) 4 часа

Цель работы: получить представление о способах определения жесткости целлюлозы.

Задачи работы: овладеть методикой определения жесткости целлюлозы.

Задание: приготовить реактивы и провести определение жесткости.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

- а) весы лабораторные;
- б) мешалка;
- в) секундомер;
- г) цилиндр мерный (25, 50, 100 см³);
- д) стаканы мерные (1000, 100 см³);
- е) термометр;
- ж) бюретка (20 см³).

Реактивы

- вода дистиллированная;
КМnО₄ 0,1 н;
Na₂S₂O₃ × 5 H₂O 0,2 н;
H₂SO₄ 4 н;
KI 1М;
крахмал 0,5 %-й;

Выполнение работы

В основе метода заложена методика определения перманганатного числа. Навеску целлюлозы 2 г, помещают в стакан на 1000 см³, приливают 270 см³ воды и размешивают на механической мешалке до однородной массы. Сосуд, в котором разбивали массу, тщательно ополаскивают 10 см³ воды и также выливают в реакционный стакан. Не прерывая размешивания, приливают к ней смесь, состоящую из 50 см³ 0,1 н раствора КМnО₄ и 50 см³ 4 н раствора H₂SO₄, предварительно отмеренную в стакан. Одновременно включают секундомер. Стакан споласкивают 30 см³ воды и приливают в общую смесь. Общий объем суспензии составляет 500 см³. Че-

рез 5 мин измеряют температуру в стакане. Температура должна быть в пределах $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$. Через 10 мин от начала реакции в стакан добавляют 10 см^3 1 М раствора KI для прекращения реакции окисления. Не прерывая размешивания, выделившийся свободный иод титруют 0,2 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до соломенного цвета, затем добавляют 5–10 капель 0,5 %-го раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания смеси.

Параллельно определяют расход раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на титрование холостой пробы. Для этого в реакционный стакан приливают 370 см^3 воды и смесь, состоящую из 25 см^3 0,1 н KMnO_4 , 50 см^3 4 н раствора H_2SO_4 и 25 см^3 H_2O , предварительно отмеренные в стакан. Стакан из-под смеси ополаскивают 30 мл воды, которую тоже выливают в реакционный стакан. Затем добавляют 10 см^3 1 М раствора KI и при непрерывном перемешивании оттитровывают выделившийся иод 0,2 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Жесткость целлюлозы по перманганатному числу (число Каппа) вычисляют по формуле:

$$Ж = \frac{vd}{m} \cdot [1 + 0,013(25 - t)],$$

где d – поправочный коэффициент на 50 %-е поглощение перманганата калия, берут по таблице в зависимости от значения v [1, с. 192, табл. 3.3];

m – масса навески абсолютно сухой целлюлозы;

$[1 + 0,013(25 - t)]$ – температурная поправка;

t – средняя температура реакционной смеси, определенная через 5 мин от начала реакции, $^\circ\text{C}$. Исходная температура в этом случае должна быть 25°C .

v – расход 0,1 н раствора перманганата калия, см^3 , определяемый по формуле

$$v = (v_1 - v_2)N/0,1,$$

где v_1 – объем 0,2 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование рабочей пробы, см^3 ; определяют по формуле:

$$v_1 = a - (0,5a - b),$$

где a – теоретический объем 0,2 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 50 мл 0,1 н раствора перманганата калия, см^3 ;

b – объем 0,2 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 25 см^3 0,1 н раствора перманганата калия, см^3 ;

v_2 – объем 0,2 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование анализируемой пробы с навеской целлюлозы, см^3 ;

N – нормальность раствора тиосульфата натрия.

Контрольные вопросы

1. Что такое жесткость целлюлозы?
2. Каковы методы определения жесткости целлюлозы?
3. В чем заключается определение жесткости по методу числа Каппа?

Библиографический список

1. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – С. 182–198.

Учебное издание

Составители **Удоратина** Елена Васильевна, **Демин** Валерий Анатольевич

ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сборник описаний лабораторных работ для подготовки дипломированных специалистов по направлению 655000 «Химическая технология органических веществ и топлива», специальности 240406 «Технология химической переработки древесины» всех форм обучения

Сыктывкарский лесной институт – филиал государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия имени С. М. Кирова» (СЛИ)
167982, г. Сыктывкар, ул. Ленина, 39
institut@sfi.komi.com, www.sli.komi.com

Подписано в печать 21.12.07. Формат 60 × 90 1/16. Усл. печ. л. 1,8. Тираж 30. Заказ № .

Редакционно-издательский отдел СЛИ
Отпечатано в типографии СЛИ