

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

ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сборник описаний лабораторных работ
для студентов специальности 240406
«Технология химической переработки древесины»
очной и заочной форм обучения

Самостоятельное учебное электронное издание

СЫКТЫВКАР 2009

УДК 676.05
ББК 35.77
Т38

Рассмотрен и рекомендован к изданию в электронном виде кафедрой целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии Сыктывкарского лесного института 25 февраля 2009 г. (протокол № 5).

Утвержден к опубликованию в электронном виде советом технологического факультета Сыктывкарского лесного института 16 марта 2009 г. (протокол № 6).

Составитель:

Т. П. Щербакова, кандидат химических наук, доцент

Рецензент:

Е. В. Удортина, кандидат химических наук, научный сотрудник
(Институт химии Коми НЦ УрО РАН)

Т38 **ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ** [Электронный ресурс] : сборник описаний лабораторных работ для студентов спец. 240406 «Технология химической переработки древесины» очной и заочной форм обучения / Сыкт. лесн. ин-т ; сост. Т. П. Щербакова. – Электрон. дан. (1 файл в формате pdf : 0,6 Мб). – Сыктывкар : СЛИ, 2009. – Режим доступа: <http://lib.sfi.komi.com>. Доступны также на дискетах. – Систем. требования для дискет: Acrobat Reader (любая версия). – Загл. с экрана.

УДК 676.05
ББК 35.77

В издании приведены цели преподавания и задачи изучения дисциплины «Технология целлюлозы». Даны описания лабораторных работ, разделенных, так же как и дисциплина, на две части: «Технология сульфитной целлюлозы» и «Технология сульфатной целлюлозы». Прилагается список рекомендуемой литературы.

Предназначено для студентов специальности «Технология химической переработки древесины» очной и заочной форм обучения.

Темплан 2008/09 учеб. г. Изд. № 274.

© СЛИ, 2009

© Т. П. Щербакова, составление, 2009

* * *

Самостоятельное учебное электронное издание

Составитель: ЩЕРБАКОВА Татьяна Петровна

ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Сборник описаний лабораторных работ для студентов специальности 240406
«Технология химической переработки древесины» очной и заочной форм обучения**

Электронный формат – pdf

Разрешено к публикации 07.07.09. Объем 1,3 уч.-изд. л.; 0,6 Мб.

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

Редакционно-издательский отдел СЛИ. Заказ № 33.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ	4
ЧАСТЬ 1. ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. Приготовление и анализ варочной кислоты. Приготовление и анализ моносльфитного щелока	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Методы и режимы сульфитных варок. Моносльфитная варка лиственной щепы	7
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Приготовление и анализ варочной кислоты. Приготовление и анализ щелочного сульфитного щелока	11
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Щелочная сульфитная варка лиственной щепы	13
ЧАСТЬ 2. ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	16
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. Приготовление и анализ белого щелока	16
5.1. Приготовление варочного раствора (белого щелока)	16
5.2. Анализ белого щелока	18
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. Методы и режимы сульфатных варок. Щелочная варка лиственной щепы	20
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. Химизм сульфатной варки. Анализ слабого черного щелока	22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. Химизм сульфатной варки. Определение содержания лигнина	24
8.1. Методика определения содержания лигнина фотометрическим методом	24
8.2. Определение остаточного содержания лигнина (°Бе)	25
8.3. Определение остаточного содержания лигнина по ГОСТ 10070–74 (число Каппа) ..	26
8.4. Сернокислый метод определения лигнина в модификации Комарова	27

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Природная целлюлоза, или клетчатка, является основным веществом, из которого построены стенки растительных клеток. Поэтому растительное сырье разных видов служит единственным источником производства целлюлозы. Главным видом сырья для производства технической целлюлозы является древесина хвойных и лиственных пород. Применяемые в промышленности и исследованные в лабораторных условиях многочисленные методы производства технической целлюлозы основаны на свойстве лигнина гораздо легче, чем целлюлоза, поддаваться разрушительному действию многих химических реагентов. В основу классификации методов производства целлюлозы положены вид и свойства применяемых реагентов, а при использовании нескольких реагентов – последовательность обработки ими растительного сырья.

«Технология целлюлозы» представляет собой ведущую специальную дисциплину для подготовки инженеров-технологов. *Целью* преподавания дисциплины «Технология целлюлозы» является обеспечение теоретической подготовки и фундаментальной базы инженеров-технологов. Курс «Технология целлюлозы» состоит из двух разделов: «Технология сульфитной целлюлозы» и «Технология сульфатной целлюлозы».

Задача изучения дисциплины – усвоение теоретических основ процессов делигнификации и гидролиза гемицеллюлоз древесины на стадии производства целлюлозы, технологии и получения биологически доброкачественных субстратов, а также переработки биологически утилизируемых и не утилизируемых компонентов.

Данная дисциплина опирается на курсы органической, физической и коллоидной химии, химии древесины и целлюлозы, микробиологии и биохимии, процессов и аппаратов химической технологии, оборудования предприятий.

Часть 1. ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Лабораторная работа № 1

Приготовление и анализ варочной кислоты. Приготовление и анализ моносulфитного щелока 2 часа

Цель работы: ознакомиться с методикой приготовления варочных щелоков в лабораторных условиях.

Задача работы: изучение состава и свойств моносulфитного щелока.

Задание: приготовить моносulфитный щелок для сульфитной варки лиственной щепы, провести его анализ.

Обеспечивающие средства

Оборудование и посуда: стаканы на 1000, 500, 250 мл; колбы для титрования 250, 200 мл; пипетки на 5, 2, 1 мл, бюретки на 25 мл, воронки; весы аналитические; штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; рН-метр (милливольтметр рН-150); весы технические с разновесами.

Реагенты: Na_2SO_3 тв; Na_2CO_3 тв; дистиллированная вода; 0,1 н раствор иода; 1 %-й раствор крахмала (свежеприготовленный).

Литература: [1].

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

Для приготовления моносulфитного щелока можно использовать технический безводный моносulфит натрия с содержанием Na_2SO_3 не ниже 73 % (отход фенольного производства), технический сульфит $\text{Na}_2\text{SO}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ с содержанием Na_2SO_3 50 % и реактив Na_2SO_3 с содержанием Na_2SO_3 8 %.

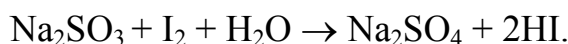
Например, по заданию необходимо приготовить моносulфитный щелок для варки целлюлозы из древесины березы.

Условия варки: 100 г абсолютно сухой древесины березы (влажностью 15 %), расход Na_2SO_3 16 % к массе абсолютно сухой древесины (в ед. Na_2SO_3), соотношение (в эквивалентных единицах) $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4 : 1$; жидкостный модуль 4,5 : 1.

Для приготовления щелока используется $\text{Na}_2\text{SO}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ с содержанием Na_2SO_3 50 %. Расход химически чистого Na_2SO_3 на варку 48–50 г. Расход технического моносulфита $48 \cdot 100/50 = 96$ г. Расход химически чистой соды $48/4 = 12$ г, в ед. Na_2SO_3 или $12 \cdot 53/63 = 10,1$ г в ед. Na_2CO_3 . Расход технической кальцинированной соды (содержание основного вещества 93,5 %) $10,1 \cdot 100/93,5 = 10,78$ г.

Общий объем жидкости при загрузке автоклава 1350 мл. Воды со щепой поступит 53 мл. Объем моносльфитного раствора $1350 - 53 = 1297$ мл, или ≈ 1300 мл. Навеску моносльфита растворяют в 500 мл горячей ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) дистиллированной воды при перемешивании стеклянной палочкой, затем туда же добавляют небольшими порциями навеску соды. После перемешивания и охлаждения объем раствора доводят до 1300 мл и проводят контрольный анализ.

Содержание общего SO_2 определяют титрованием пробы щелока раствором иода. При этом протекает реакция



Анализ производят следующим образом: 1 мл щелока переносят в коническую колбу на 250 мл, в которую предварительно наливают 100 мл дистиллированной воды (щелок удаляют из пипетки, опустив конец последней в воду). Прибавляют 0,5–1,0 мл раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором иода (A – объем иода, пошедший на титрование, мл) до появления исчезающего синего окрашивания. 1 мл раствора иода соответствует 0,0032 г SO_2 . Содержание общего SO_2 в щелоке равно $0,0032A \cdot 100\%$.

При анализе крепкого щелока для получения воспроизводимых результатов методику титрования изменяют: в колбу наливают 100 мл дистиллированной воды и 1 мл крахмала, затем пипеткой добавляют 0,1 н раствора иода в количестве, равном $2/3$ объема, который должен уйти на титрование пробы. После этого вносят 1 мл анализируемого щелока и быстро дотитровывают 0,1 н раствором иода до появления исчезающей синей окраски.

Расчет производят так же, как указано выше.

Определение pH моносльфитного раствора производится на лабораторном pH-метре.

Контрольные вопросы

1. Какую роль играет содержание свободного SO_2 в варочном растворе?
2. Какую роль играет содержание связанного SO_2 в варочном растворе?
3. Какое влияние оказывает на показатели целлюлозы, применение растворимых оснований в варочном растворе?
4. Как приготовить моносльфитный щелок в лабораторных условиях?

Библиографический список

1. Непенин, Н. Н. Технология целлюлозы [Текст] : учеб. пособие. В 3 т. / Н. Н. Непенин. – М., 1956. – Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. – 624 с.

Лабораторная работа № 2
Методы и режимы сульфитных варок.
Моносульфитная варка лиственной щепы
7 часов

Цель работы: изучение состава и свойств варочного раствора и получение небеленой целлюлозы.

Задачи работы: овладеть методикой проведения экспериментальной варки щепы лиственной в автоклавах; освоить правила составления рапорта варки.

Задание: произвести необходимые расчеты и провести варку целлюлозы из лиственной щепы моносульфитным щелоком по заданным параметрам.

Обеспечивающие средства

Оборудование и посуда: стаканы на 1000, 500, 250 мл; мерные цилиндры на 250, 100, 50 мл; колбы для титрования на 250, 200 мл; пипетки на 5, 2, 1 мл, бюретки на 25 мл, воронки; весы аналитические; штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; рН-метр (милливольтметр рН-150); весы технические с разновесами; автоклав; установка для сушки древесного сырья «экспресс-методом».

Реактивы: Na_2SO_3 тв; Na_2CO_3 тв; дистиллированная вода; 0,1 н раствор иода; 1 %-й раствор крахмала (свежеприготовленный); щепка лиственных пород.

Литература: [1].

Требования к отчету

Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

Варку проводят в автоклаве из кислотоупорной стали (рисунок). Автоклав представляет собой цилиндрический сосуд с полусферическим дном и плоской крышкой. Крышка наглухо прикрепляется к корпусу автоклава с помощью накидной скобы гайками и имеет заглушенную трубку для термометра. В сосуд вставляется стакан из кислотоупорной сетки для щепы. В крышке имеется сдувное отверстие, закрываемое краном для манометра. Для отбора черного щелока в процессе варки служит кран. Для точной регулировки скорости нагрева автоклав снабжен напольным трансформатором. Для поглощения продуктов сдувок имеется специальный сосуд с крышкой, наполненный холодной водой. Для варки сульфитной целлюлозы используют древесину лиственной породы, предварительно измельченную в щепу. На варку отбирают здоровую щепу без крупных сучков и гнили. Порода древесины определяется заданием на варку.

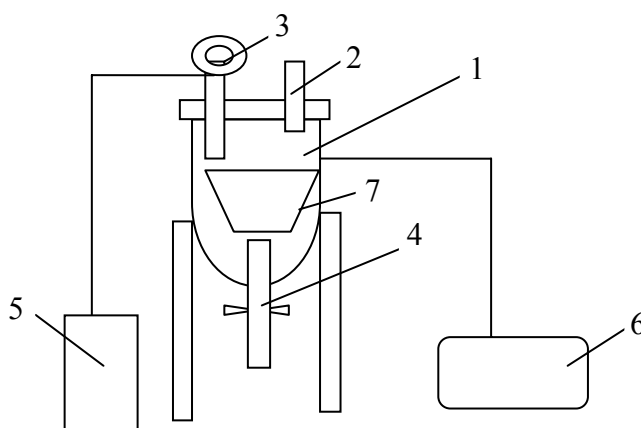


Схема автоклава:

- 1 – цилиндрический сосуд с полусферическим дном; 2 – трубка для манометра;
 3 – сдувочное отверстие с манометром; 4 – кран для слива щелока;
 5 – сосуд для поглощения продуктов сдувок; 6 – трансформатор; 7 – стакан из сетки для щепы

Необходимо первоначально определить влажность щепы. Для этого используют экспресс-метод. Он заключается в сушке сырья на «горке»: используется металлический ящик с лампой высокой мощности. Берется навеска влажной щепы, сушится 4–5 мин, затем охлаждается в эксикаторе и взвешивается на аналитических весах. По разнице в весе находят содержание влаги в щепе (W , мл):

$$W = M W' / (100 W''),$$

где M – масса абсолютно сухой щепы; W' – влажность щепы, %.

Объем варочного раствора (V , мл) зависит от гидромодуля (Γ), навески щепы (Щ) и содержания влаги (W):

$$V = \Gamma \text{Щ} - W.$$

Загрузка автоклава. В автоклав вставляют стакан (сетку), закрывают нижний вентиль, засыпают половину взвешенной щепы (50 г). Затем вставляют в центр цилиндрический стержень (таким образом создают углубление в щепе для кармана термометра), после этого досыпают остальную щепу (50 г) и сверху кладут металлический груз, щепу уплотняют. Стержень вынимают, в автоклав заливают варочный щелок (1200–1300 мл).

На фланец автоклава кладут смоченные водой целлюлозные прокладки, надевают крышку, а на нее – скобу, проверяя центровку, чтобы не было перекоса крышки. Завинчивание гаек производится сначала вручную, а затем с помощью гаечного ключа. Шланг сдувочного вентиля помещают в сосуд с водой. После этих операций проверяют, хорошо ли закрыт сдувочный вентиль, затем наливают в карман для термометра глицерин, вставляют термометр и включают нагрев. Момент включения тока отмечается как начало варки.

Варку ведут по заданному температурному графику, который записывается в рапорт варки (форма приведена ниже). Фактическая температура в автоклаве должна соответствовать заданной (180 °С). Нагрев автоклава регулируют реостатом. В процессе нагрева контролируют давление автоклава и поддерживают его

на заданном уровне, не выше 8–10 атм), периодически производя сдувки газов и паров. Сдувки производят неглубокие (при каждой сдувке понижают давление не более чем на 0,5 атм) с тем, чтобы количество свободного SO₂, удаляемого со сдувками, было по возможности меньше. Сдуваемые газы направляют в поглотительный бачок, куда перед началом варки заливают воду. Начало и конец каждой сдувки, давление до и после сдувки отмечают в рапорте.

Рапорт варки

Загружено щепы воздушно-сухой	100 г
Влажность щепы	... %
Залито варочного раствора	... мл, при гидромодуле ...
Начало варки	... ч ... мин
Конец варки	... ч ... мин
Продолжительность варки	... ч ... мин

В процессе варки ведется также контроль за изменением состава варочного раствора, его цвета, прозрачности, pH. Для этого через нижний штуцер автоклава и присоединенный к нему холодильник периодически (через 1 ч) отбирают небольшие пробы щелока для анализа (см. лабораторную работу № 1). Первую пробу щелока отбирают при достижении температуры 105–110 °С, вторую – после окончания стоянки при этой температуре, последующие – через каждый час в течение всей варки. Конец варки устанавливают в зависимости от заданной жесткости целлюлозы по цвету щелока (путем сравнения его окраски с эталоном) и результатам его анализа.

В процессе варки цвет щелока изменяется от светлого до желтого и далее до темно-коричневого. Содержание SO₂ и основания в щелоке постепенно уменьшается. Перед окончанием варки отбирают последнюю пробу щелока на анализ, выключают нагрев автоклава и осторожно открывают сдувочный вентиль. Когда давление понизится до $3,9 \cdot 10^5$ Па, или примерно до 4 атм, осторожно открывают нижний штуцер и выпускают отработанный щелок в фарфоровый стакан. Сдувку считают законченной, когда давление в автоклаве понизится до нуля и полностью прекратится выделение газов из сдувочного вентиля.

Закончив сдувку, убирают термометр, отсоединяют холодильник от верхнего сдувочного вентиля и осторожно открывают крышку автоклава. Сваренную массу выгружают из автоклава специальным черпаком (ложкой) в фарфоровый стакан или эмалированный таз. Затем массу промывают на металлическом сите под проточной водой. Если необходимо, масса может быть залита водой и оставлена до промывки. Автоклав после выгрузки массы заливают водой и тщательно моют. После удаления промывной воды проверяют состояние нижнего штуцера. Если штуцер засорен, его продувают и промывают чистой водой.

Пробы щелока для анализа отбирают по 25–30 мл (предварительно выпускают из автоклава небольшое количество щелока для споласкивания холодильника) в небольшие колбы, которые быстро закрывают резиновыми пробками.

Данные по времени, температуре и давлению варки заносятся в таблицу.

Номер пробы	Время, ч	P , атм	T , °C	SO_2 , %	pH	$V(I_2)$, мл
1	1,0	10,0	180			
2	2,0	10,0	180			
3	3,0	10,0	180			
4	3,5	10,0	180			

По полученным данным строят график: на оси абсцисс откладывают время, на оси ординат давление и температуру.

Сульфитная небеленая целлюлоза высушивается и определяется масса абсолютно сухого вещества после варки. Рассчитывается общий выход волокнистого материала. В конце отчета приводятся краткие выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Что такое гидромодуль?
2. Какова формула определения содержания общего SO_2 в варочном щелоке?
3. Как устроен автоклав и каковы условия проведения сульфитной варки?
4. Как проводится анализ варочной жидкости в процессе варки?

Библиографический список

2. *Непенин, Н. Н.* Технология целлюлозы [Текст] : учеб. пособие. В 3 т. / Н. Н. Непенин. – М., 1956. – Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. – 624 с.

Лабораторная работа № 3
Приготовление и анализ варочной кислоты.
Приготовление и анализ щелочного сульфитного щелока
2 часа

Цель работы: изучение состава и свойств варочного раствора, совершенствование навыков титрования химических растворов.

Задача работы: освоить методики приготовления щелочного сульфитного щелока для сульфитной варки листовенной щепы и его анализа.

Задание: рассчитать количество и приготовить щелочной сульфитный щелок для экспериментальной варки щепы в автоклаве.

Обеспечивающие средства

Оборудование и посуда: стаканы на 1000, 500, 250 мл; мерные цилиндры на 250, 100, 50 мл; колбы для титрования на 250, 200 мл; пипетки на 5, 2, 1 мл; бюретки на 25 мл, воронки; штатив с лапками; аналитические весы; фильтровальная бумага; рН-метр (милливольтметр рН-150); весы технические с разновесами.

Реактивы: NaOH тв; Na₂SO₃ тв, дистиллированная вода; 0,1 н раствор иода; 1 %-й раствор крахмала (свежеприготовленный); буферные растворы.

Литература: [1].

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

1. Для приготовления щелочного сульфитного щелока можно использовать реактив (ч.д.а.) Na₂SO₃ с содержанием Na₂SO₃ 98 % и NaOH (ч.д.а.). Навеску моносulfита натрия (50–60 г) растворяют в 500 мл горячей (60 °С) дистиллированной воды при перемешивании стеклянной палочкой, затем туда же добавляют небольшими порциями навеску NaOH (15 г). После перемешивания и охлаждения объем раствора доводят до 1300 мл и производят контрольный анализ.

2. Анализ производят следующим образом: 1 мл щелока переносят в коническую колбу на 250 мл, в которую, предварительно наливают 100 мл дистиллированной воды (щелок добавляют пипеткой, опустив ее конец в воду). Добавляют 0,5–1,0 мл раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором иода (А, мл) до появления синего не исчезающего окрашивания. 1 мл раствора иода соответствует 0,0032 г SO₂; содержание общего SO₂ в щелоке равно $0,0032A \cdot 100$ %.

3. Определение рН щелочного сульфитного щелока производится на лабораторном рН-метре с измерительным стеклянным электродом типа ЭСЛ или ЭСП и вспомогательным электродом сравнения (каломельным, хлорсеребряным).

Настройка рН-метра производится по стандартным буферным растворам в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Контрольные вопросы

1. Каковы реакции лигнина при сульфитной варке целлюлозы?
2. Каково влияния режимов варки на свойства целлюлозы и содержание редуцирующих веществ (РВ) в щелоке?

Библиографический список

1. *Непенин, Н. Н.* Технология целлюлозы [Текст] : учеб. пособие : в 3 т. / Н. Н. Непенин. – М. : Лесн. пром-сть, 1956. – Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. – 624 с.

Лабораторная работа № 4

Щелочная сульфитная варка лиственной щепы

6 часов

Цель работы: изучение состава и свойств варочного раствора и получение небеленой целлюлозы путем варки; определение эффективности проведенной сульфитной варки.

Задача работы: ознакомиться с работой автоклава.

Задания: произвести щелочную сульфитную варку по заданным параметрам; провести титрование растворов черного щелока для определения общей щелочности.

Обеспечивающие средства

Оборудование и посуда: стаканы на 1000, 500, 250 мл; мерные цилиндры на 100, 50 мл; колбы для титрования на 250, 200, 150 мл; пипетки на 5, 2, 1 мл; бюретки на 25 мл, воронки; штатив с лапками; аналитические весы; фильтровальная бумага; рН-метр (милливольтметр рН-150); весы технические с разновесами; автоклав; установка для сушки древесного сырья «экспресс-методом»; сушильный шкаф.

Реактивы: NaOH тв; Na₂SO₃ тв; дистиллированная вода; щепы лиственных пород; 0,1 н раствор иода; 1 %-й раствор крахмала (свежеприготовленный).

Литература: [1].

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

Убедившись, что автоклав находится в исправном состоянии, загружают его щепой. В двухлитровый автоклав загружают 100 г воздушно-сухой щепы. Влажность щепы определяют предварительно путем высушивания навески щепы (40–50 г) в сушильном шкафу при $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса. Затем заливают варочный раствор (1200–1300 мл). Закрывают автоклав крышкой, затягивая болты гаечным ключом, закрывают сдувочный вентиль, опускают термометр в карман крышки (предварительно залив в карман небольшое количество глицерина). Варку ведут по заданному температурному графику, который записывают в рапорт варки (форма приводится ниже). Фактическая температура в автоклаве должна соответствовать заданной. Нагрев автоклава регулируют реостатом. Запрещается оставлять без присмотра работающий автоклав. В процессе нагрева контролируют давление в автоклаве и поддерживают его на заданном уровне (не выше $7,84 \cdot 10^5$ Па, или ≈ 8 атм), периодически производя сдувки газов и паров. Сдувки производят неглубокие (при каждой сдувке понижают давление не более чем на 0,5 атм) с тем, чтобы количество свободного SO₂,

удаляемого со сдувками, было по возможности меньше. Сдуваемые газы направляют в поглотительный бачок, куда перед началом варки заливают воду или раствор щелочи. Начало и конец каждой сдувки, давление до и после сдувки отмечают в рапорте.

В процессе варки ведется также контроль за изменением состава варочного раствора, его цвета, прозрачности, рН. Для этого через нижний штуцер автоклава и присоединенный к нему холодильник периодически отбирают небольшие пробы щелока для анализа. Первую пробу щелока отбирают при достижении $T = 105 \div 110$ °С, вторую – после окончания стоянки на этой температуре, последующие – через каждый час в течение всей варки. Конец варки устанавливают в зависимости от заданной жесткости целлюлозы и по цвету щелока (путем сравнения его окраски с эталоном) и результатам его анализа (см. лабораторную работу № 3).

В процессе варки цвет щелока изменяется от светлого до желтого и далее до темно-коричневого. Содержание SO_2 и основания в щелоке постепенно уменьшается. Перед окончанием варки отбирают последнюю пробу щелока на анализ, выключают нагрев автоклава и осторожно открывают сдувочный вентиль. Когда давление понизится до $3,9 \cdot 10^5$ Па, или до ≈ 4 атм, осторожно открывают нижний штуцер и выпускают отработанный щелок в фарфоровый стакан. Сдувку считают законченной, когда давление в автоклаве понизится до атмосферного и полностью прекратится выделение газов из сдувочного вентиля.

Закончив сдувку, убирают термометр, отсоединяют холодильник от верхнего сдувочного вентиля и осторожно открывают крышку автоклава. Сваренную массу выгружают из автоклава специальным черпаком (ложкой) в фарфоровый стакан или эмалированный таз. Затем массу переносят на металлическое сито для промывки под проточной водой. Автоклав после выгрузки массы заливают водой и тщательно моют. После удаления промывочной воды проверяют состояние нижнего штуцера. Если штуцер засорен, его продувают и промывают чистой водой.

Рапорт варки

Загружено щепы воздушно-сухой	100 г
Влажность щепы	... %
Залито варочного раствора	... мл, при гидромодуле ...
Начало варки	... ч ... мин
Конец варки	... ч ... мин
Продолжительность варки	... ч ... мин

Данные по времени, температуре и давлению варки заносятся в таблицу.

По полученным данным строят график: на оси абсцисс откладывают время, на оси ординат давление и температуру.

В конце отчета приводятся кратко выводы по работе. В заключение делается вывод о степени делигнификации целлюлозы на основе теоретических данных.

Номер пробы	Время, ч	<i>P</i> , атм	<i>T</i> , °С	SO ₂ , %	pH	<i>V</i> (I ₂), мл
1	1,0	10,0	180			
2	2,0	10,0	180			
3	3,0	10,0	180			
4	3,5	10,0	180			

Контрольные вопросы

1. Как определить pH варочной жидкости?
2. Каковы особенности варки с сульфитным щелочным раствором?
3. Какие недостатки присущи сульфитному способу варки?
4. Какая разница между сульфитной и сульфатной варками целлюлозы?

Библиографический список

1. *Непенин, Н. Н.* Технология целлюлозы [Текст] : учеб. пособие : в 3 т. / Н. Н. Непенин. – М. : Лесн. пром-сть, 1956. – Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. – 624 с.

Часть 2. ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Лабораторная работа № 5

Приготовление и анализ белого щелока

4 часа

5.1. Приготовление варочного раствора (белого щелока)

Цель работы: изучение состава и свойств белого щелока.

Задача работы: освоить методику приготовления белого щелока для сульфатной варки листовенной щепы и его анализа.

Задание: сварить 100 г абсолютно сухой щепы ($M_{щ}$) (влажность щепы $W = 10 \%$; гидромодуль варки $\Gamma - 5 : 1$; расход активной щелочи на варку $P_{аш} = 20 \%$ от абсолютно сухой древесины (в ед. NaOH); степень активности белого щелока $C_{аш} = 85 \%$; концентрация раствора $C_{NaOH} = 150$ г/л; активность или щелочность соды $A = 98 \%$).

Обеспечивающие средства

Оборудование и посуда: стаканы на 1000, 500, 250 мл; колбы для титрования 250, 200 мл; пипетки на 5, 2, 1 мл, бюретки на 25 мл, воронки; весы аналитические; штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; рН-метр (милливольтметр рН-150); весы технические с разновесами.

Реагенты: NaOH тв; Na₂CO₃ тв; дистиллированная вода; 0,1 н раствор иода; 1 %-й раствор крахмала (свежеприготовленный).

Литература: [1].

Требования к отчету

Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Теоретические понятия

В зависимости от метода варки в состав щелока входят различные натриевые соединения: NaOH и Na₂CO₃ – при натронной варке; NaOH, Na₂CO₃, Na₂S, Na₂SO₄ – при сульфатной варке.

Суммарное количество активной щелочи, выраженное в единицах NaOH или Na₂O, отнесенное в процентах к массе абсолютно сухой щепы, называют *расходом активной щелочи на варку*.

Порядок выполнения работы (пример расчета)

Количество активной щелочи $A_{аш}$, необходимое для варки щепы, равно

$$A_{аш} = M_{щ} \frac{P_{аш}}{100} = 100 \frac{20}{100} = 20 \text{ г,}$$

где $M_{щ}$ – расход абсолютно сухой щепы, г; $P_{аш}$ – расход активной щелочи на варку, г.

Общее количество щелочи ($Q_{щ}$) получаем делением активной щелочи ($P_{аш}$) на степень активности белого щелока ($C_{аш}$):

$$Q_{щ} = \frac{P_{аш} 100}{C_{аш}} = \frac{20 \cdot 100}{85} = 23,5 \text{ г в ед. NaOH.}$$

Количество карбоната натрия составляет

$$23,5 - 20 = 3,5 \text{ г в ед. NaOH.}$$

В ед. Na_2CO_3 оно будет равно

$$M_{\text{CO}_3} = 3,5 \frac{Mr(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2Mr(\text{NaOH})} = 3,5 \frac{100}{2 \cdot 40} = 4,37 \text{ г в ед. Na}_2\text{CO}_3,$$

где Mr – молекулярная масса реагента.

Необходимо учитывать коэффициент активности соды: A – щелочность соды. Если по заданию щелочность соды составляет 98 %, то количество соды определяем из расчета

$$Q_{\text{CO}_3} = 4,37 \frac{100}{A} = 4,37 \frac{100}{98} = 4,46 \text{ г в ед. Na}_2\text{CO}_3.$$

Если гидроксид натрия имеем в виде раствора, то объем раствора равен

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{P_{аш} 1000}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{20 \cdot 1000}{150} = 133 \text{ см}^3.$$

Содержание воды в щепе W определяется, исходя из навески щепы $Щ = 100$ г, влажности щепы $W' = 10$ % и содержания абсолютно сухой древесины $Д = 90$ %:

$$W = \frac{Щ W'}{Д} = \frac{100 \cdot 10}{90} = 11 \text{ см}^3.$$

Объем варочного раствора зависит от гидромодуля варки (Γ), навески щепы ($Щ$) и ее влажности (W):

$$V = \Gamma Щ - W = 5 \cdot 100 - 11 = 489 \text{ см}^3.$$

Объем добавляемого черного щелока ($V_{чщ}$) или воды ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) определяют по разности необходимого объема раствора и влажности:

$$V_{чщ(\text{H}_2\text{O})} = 489 - 133 = 356 \text{ см}^3.$$

Расчетное количество воды нагревают до 60 °С, добавляют навеску соды, перемешивают и приливают точный объем раствора NaOH. Общий объем, как определено заданием, должен быть 489 см³.

Анализ полученного белого щелока проводят согласно методике, приведенной ниже.

5.2. Анализ белого щелока

Задачи работы: овладеть методикой анализа щелоков.

Задание: провести титрование растворов белого щелока для определения общей щелочности и активной щелочности (эффективная и сернистая щелочности).

Обеспечивающие средства

Оборудование: химическая посуда (стаканы 250 см³, колбы для титрования 500, 250, 200 см³; пипетки 10, 5 см³; бюретки 25 см³, воронки); штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; весы аналитические.

Реактивы: 0,1 н HCl; 1 %-й раствор крахмала; 10 и 40 % растворы BaCl₂; 0,1 %-й метиловый оранжевый; 0,1 н раствор иода; 0,1 % фенолфталеин; H₂SO₄ (1 : 3); дистиллированная вода; 0,1 н раствор Na₂S₂O₃.

Литература: [1].

Порядок выполнения работы

Определение общей щелочности. В колбу на 250 см³ приливают 10 см³ разбавленного щелока (1 : 10), добавляют 2–3 капли метилоранжа и титруют соляной кислотой (*a*, см³) до переходного цвета.

Общая щелочность (*O*_щ, г/л в ед. Na₂O) определяется по приведенной формуле

$$O_{\text{щ}} = \frac{a \cdot 0,0031V \cdot 1000}{A_{\text{щ}} \cdot \delta} = 3,1a,$$

где *a* – количество HCl, пошедшее на титрование образца, см³; *V* – объем титруемой смеси, см³; *A*_щ – активность щелочи, %; *δ* – аликвота, см³.

Определение активной щелочи. Определение активной щелочи разделяется на два этапа: определение эффективной и сернистой щелочности. В колбу на 250 см³ приливают 25 см³ щелока, 100 см³ 40 %-го BaCl₂ и доводят до метки дистиллированной водой. Суспензия отстаивается 6–7 ч. Далее к 10 см³ осветленного раствора добавляют 2 капли фенолфталеина и оттитровывают соляной кислотой (*a*, см³) до обесцвечивания. Эффективная щелочность (*Э*_щ, г/л в ед. Na₂O) определяется по формуле

$$Э_{\text{щ}} = 3,1a. \quad (5.1)$$

В колбу на 500 см³ приливают 200 см³ дистиллированной воды и 10 см³ щелока, добавляют соляную кислоту на 5 см³ больше, чем пошло на титрование эффективной щелочности. Добавляют 4 см³ крахмала и титруют раствором иода (b , см³) до синего окрашивания. Сернистая щелочность ($C_{щ}$, г/л в ед. Na₂O) равна

$$C_{щ} = 3,1b,$$

где b – количество раствора иода, пошедшее на титрование, см³.

Активная щелочность ($A_{щ}$) определяется как

$$A_{щ} = Э_{щ} + C_{щ}.$$

Определение активной щелочности (экспресс-метод). В колбу на 200 см³ приливают 20 см³ щелока, 20 см³ 10 %-го BaCl₂, доводят раствор дистиллированной водой до метки. Отфильтровывают через фильтр, отбирают 10 см³ фильтрата и титруют соляной кислотой (a , см³) в присутствии фенолфталеина до исчезновения малиновой окраски. Эффективную щелочность ($Э_{щ}$, г/л в ед. Na₂O) определяют по формуле (5.1).

К 10 см³ фильтрата добавляют 5 см³ раствора иода, 5 см³ серной кислоты и титруют раствором тиосульфата натрия (c , см³) в присутствии крахмала. Сернистая щелочность ($C_{щ}$, г/л в ед. Na₂O) равна

$$C_{щ} = (5 - c)3,1.$$

Активная щелочность ($A_{щ}$, г/л в ед. Na₂O) равна

$$A_{щ} = Э_{щ} + C_{щ}/2.$$

Контрольные вопросы и задания

1. Каков состав варочного щелока?
2. Что такое «активная щелочь»?
3. Что такое «эффективная щелочь»?
4. Как рассчитать количество активной щелочи, необходимой для варки целлюлозы, общее количество щелочи, количество карбоната натрия?
5. Как устроен и работает лабораторный автоклав?
6. Каковы параметры процесса сульфатной варки?
7. Изобразить схематически процесс варки сульфатной целлюлозы в координатах «время – температура, давление».

Библиографический список

1. *Непенин, Н. Н.* Технология целлюлозы [Текст] : учеб. пособие : в 3 т. / Н. Н. Непенин. – М. : Лесн. пром-сть, 1964. – Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы. – 624 с.

Лабораторная работа № 6
Методы и режимы сульфатных варок.
Щелочная варка лиственной щепы
6 часов

Цель работы: изучение состава и свойств варочного раствора и получение небеленой целлюлозы.

Задача работы: освоить методику проведения экспериментальной варки лиственной щепы по заданным параметрам.

Задание: сварить 100 г лиственной целлюлозы, составить отчет варки.

Обеспечивающие средства

Оборудование и посуда: стаканы на 1000, 500, 250 мл; мерные цилиндры на 250, 100, 50 мл; весы аналитические; штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; рН-метр (милливольтметр рН-150); весы технические с разновесами; автоклав; установка для сушки древесного сырья «экспресс-методом».

Реактивы: Na₂OH тв; Na₂CO₃ тв; дистиллированная вода; щепка древесины лиственных пород.

Литература: [1–2].

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

Согласно методике, описанной в лабораторной работе № 2.

Рапорт варки

Загружено щепы воздушно-сухой	100 г
Влажность щепы	... %
Залито варочного раствора	... мл, при гидромодуле ...
Начало варки	... ч ... мин
Конец варки	... ч ... мин
Продолжительность варки	... ч ... мин

Данные по времени, температуре и давлению варки заносятся в таблицу.

По полученным данным строят график: на оси абсцисс откладывают время, на оси ординат давление и температуру.

Рапорт варки

Время, мин	Температура, °С		Давление, МПа	
	теоретическая	практическая	теоретическое	практическое
15	20		–	
30	25		–	
45	30		–	
...	
90	160		0,8	
...	

В процессе варки через определенные промежутки времени производят отбор проб черного щелока для дальнейшего анализа (лабораторная работа № 7).

Сульфатная небеленая целлюлоза высушивается и определяется масса абсолютно сухого вещества после варки. Рассчитывается общий выход волокнистого материала. В конце отчета приводятся краткие выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Что такое гидромодуль?
2. Как проводят определение содержания общей щелочности в варочном щелоке?
3. Как определить содержания активной щелочи в варочном растворе?
4. Каково устройство автоклава и каковы условия проведения сульфатной варки?
5. Как проводят анализы варочного щелока в процессе варки?

Библиографический список

1. *Непенин, Н. Н.* Технология целлюлозы [Текст] : учеб. пособие : в 3 т. / Н. Н. Непенин. – М. : Лесн. пром-сть, 1964. – Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы. – 624 с.
2. *Фенгел, Д.* Древесина [Текст] : учеб. издание / Д. Фенгел. – М. : Лесн. пром-сть, 1988. – 512 с.

Лабораторная работа № 7
Химизм сульфатной варки. Анализ слабого черного щелока
2 часа

Цель работы: определение эффективности проведенной сульфатной (натронной) варки; совершенствование навыков титрования химических растворов.

Задачи работы: овладеть методикой анализа щелоков, отобранных во время варки целлюлозы.

Задание: провести титрование растворов черного щелока для определения общей щелочности и активной щелочности (эффективная и сернистая щелочности).

Обеспечивающие средства

Оборудование: химическая посуда (стаканы на 250 см³, колбы для титрования на 500, 250, 200 см³; пипетки на 10, 5 см³; бюретки на 25 см³, воронки); штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; весы аналитические.

Реактивы: 0,1 н HCl; 1 %-й раствор крахмала; 10 и 40 % растворы BaCl₂; 0,1 %-й метиловый оранжевый; 0,1 н раствор иода; 0,1 % фенолфталеин; H₂SO₄ (1 : 3); дистиллированная вода; 0,1 н раствор Na₂S₂O₃.

Литература: [1–2].

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

Согласно методике, описанной в лабораторной работе № 5.

Данные по времени, давлению и температуре варки заносятся в таблицу.

Номер пробы	Время, ч	P, атм	T, °C	A _щ , %	pH
1	1,0	10,0	180		
2	2,0	10,0	180		
3	3,0	10,0	180		
4	3,5	10,0	180		

Определяют эффективность варки (Э, %) косвенным способом (предполагаем, что для разрыва одной связи в молекуле лигнина необходимо затратить 1 моль NaOH):

$$\text{Э} = 100 - \frac{A_{\text{щб}}}{A_{\text{щч}}} 100,$$

где $A_{щб}$ – активность белого щелока; $A_{щч}$ – активность черного щелока.

По окончанию анализа делается вывод о полноте использования белого щелока в процессе варки и эффективности варки.

Контрольные вопросы и задания

1. Каков состав варочного щелока?
2. Что такое «активная щелочь»?
3. Что такое «эффективная щелочь»?
4. Какова методика определения общей и активной щелочи в черном щелоке?
5. Что такое эффективность варки?

Библиографический список

1. *Непенин, Н. Н.* Технология целлюлозы [Текст] : учеб. пособие : в 3 т. / Н. Н. Непенин. – М. : Лесн. пром-сть, 1964. – Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы. – 624 с.
2. *Фенгел, Д.* Древесина [Текст] : учеб. издание / Д. Фенгел. – М. : Лесн. пром-сть, 1988. – 512 с.

Лабораторная работа № 8 Химизм сульфатной варки. Определение содержания лигнина

8.1. Методика определения содержания лигнина фотометрическим методом 2 часа

Цель работы: получить представление о методах определения остаточного содержания лигнина.

Задачи работы: освоить методику фотометрического определения остаточного содержания лигнина, основанного на определении оптической плотности исследуемых растворов; совершенствовать навыки использования инструментальных методов исследования химических растворов.

Задание: определить содержание лигнина в образце фотометрическим методом.

Обеспечивающие средства

Оборудование: фотометр КФК-3; кюветы (5, 10, 20 мм); термостат; химическая посуда (бюксы 15 см³; пипетки 15 см³ калиброванные; кристаллизатор); фильтр бумажный с синей лентой; весы аналитические.

Реактивы: 14 %-й HNO₃.

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

В качестве базовой методики использована работа УкрНИИБа [1].

Для определения содержания лигнина в образце берется навеска в количестве 0,4 г, помещается в бюкс, заливается 14 % азотной кислотой, перемешивается, помещается в термостат при температуре 70 °С на 20 мин (по секундомеру). По истечении 20 мин быстро охлаждается в течение 10 мин (по секундомеру). Охлажденную суспензию пропускают через пористый стеклянный фильтр, полученный раствор фотометрируют на спектрофотометре КФК-3 при длине волны $\lambda = 425$ нм. Полученные значения оптической плотности D_{425} нормируют относительно оптической плотности D_{425}^0 . Результат нормирования представляет собой относительное содержание лигнина. Параллельно для исходной целлюлозы и некоторых образцов определяют жесткость лигнина по ГОСТ 10070–74 [2; 3] (по Бьеркману).

8.2. Определение остаточного содержания лигнина (°Бе)

2 часа

Цель работы: получить представление о методах определения остаточного лигнина.

Задачи работы: овладеть методикой определения остаточного содержания лигнина методом Бьеркмана; совершенствовать навыки титрования химических растворов.

Задание: установить остаточное содержание лигнина в исследуемой целлюлозе методом Бьеркмана.

Обеспечивающие средства

Оборудование: стаканы на 1000, 250 мл; колбы для титрования на 250, 200 мл; пипетки на 5, 10, 1 мл, бюретки на 25 мл, воронки); весы аналитические; штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; мешалка.

Реагенты: KMnO_4 0,1 н; KMnO_4 0,02 н; соль Мора 0,02 н; H_2SO_4 ; дистиллированная вода.

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

Метод основан на окислении остаточного лигнина в целлюлозном материале перманганатом калия в кислой среде [1].

Одна перманганатная единица (градус Бьеркмана) представляет собой количество раствора перманганата калия (в см^3), содержащего 0,02 г экв/ дм^3 KMnO_4 , поглощенного за 30 с 2 г абсолютно сухой технической целлюлозы (при комнатной температуре).

Для определения жесткости берут навеску целлюлозы 2 г, помещают в стакан со 100 см^3 воды. Стакан помещают в стандартную мешалку и перемешивают массу, включая секундомер. По истечении 1 мин перемешивания приливают 30 см^3 0,1 н KMnO_4 и 5 см^3 1 н H_2SO_4 , предварительно смешанные в стакане. Ополаскивают 20 см^3 дистиллированной водой. Еще через 30 с приливают 100 см^3 0,02 н соли Мора (для небеленой целлюлозы) и 150 см^3 (для беленой), ополаскивают стакан 40 см^3 дистиллированной водой и продолжают размешивать на мешалке еще 15 с. Вся реакция от начала включения мешалки занимает 1 мин 45 с. Далее через тигель Гуча отбирают 50 см^3 полученного раствора и титруют 0,02 н раствором KMnO_4 до розового окрашивания.

Жесткость целлюлозы в перманганатных единицах (°Бе) рассчитывают по следующим формулам:

$$\text{для небеленой: } \quad \text{Ж} = 150 - (100 - 6V);$$

$$\text{для беленой: } \quad \text{Ж} = 150 - (150 - 7V),$$

где V – объем 0,02 н KMnO_4 , пошедшего на титрование, см^3 .

8.3. Определение остаточного содержания лигнина по ГОСТ 10070–74 (число Каппа)

2 часа

Цель работы: получить представление о различных методах определения остаточного лигнина.

Задачи работы: изучить иодометрический метод определения остаточного лигнина; совершенствование навыков титрования химических растворов.

Задание работы: установить остаточное содержание лигнина в исследуемой целлюлозе в единицах Каппа.

Обеспечивающие средства

Оборудование: стаканы на 1000, 250 мл; колбы для титрования на 250, 200 мл; пипетки на 5, 10, 1 мл; бюретки на 25 мл; воронки; весы аналитические; штатив с лапками; фильтр бумажный с синей лентой; мешалка.

Реагенты: KMnO_4 0,1 н; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1; KI 0,1 н; H_2SO_4 ; дистиллированная вода.

Требования к отчету

Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

В основе метода заложена методика определения перманганатного числа [3], т. е., как и в методе Бьеркмана, количества перманганата калия, поглощаемого небеленой целлюлозой в стандартных условиях (ГОСТ 10070–74 [2]). Для этого навеску целлюлозы, отвечающую примерно половинному поглощению перманганата калия, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан на 1000 см^3 , заливают водой в количестве 270 см^3 и размешивают на механической мешалке до однородной массы. Не прерывая размешивания, приливают к ней смесь, состоящую из 50 см^3 0,1 н раствора KMnO_4 и 50 см^3 4 н раствора H_2SO_4 , предварительно отмеренную в стакан. Стакан споласкивают 30 см^3 воды и приливают в общую смесь. Общий объем суспензии составляет 500 см^3 . Температура $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$. 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 раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания.

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 + 25 см^3 0,1 н KMnO_4 + 50 см^3 4 н раствора H_2SO_4 + 25 см^3 H_2O , затем добавляют 10 см^3 1 М раствора KI и при непрерывном перемешивании оттитровывают 0,2 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Степень делигнификации целлюлозы (число Каппа) вычисляют по формуле

$$K = v d/m[1 + 0,013(25 - t)],$$

где v – расход 0,1 н раствора перманганата калия, см³ ($v = (a - b)N/0,1$, где a – расход тиосульфата натрия на титрование рабочей пробы, см³; b – расход раствора тиосульфата натрия на титрование холостой пробы, см³; N – нормальность раствора тиосульфата натрия); d – коэффициент пересчета на 50 % расход КМnO₄, зависящий от величины v , определяющийся по таблице, приведенной ниже; m – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г; $[1 + 0,013(25 - t)]$ – температурная поправка; t – средняя температура реакционной смеси, °С.

v , мл	d	v , мл	d	v , мл	d	v , мл	d
8,0	0,979	9,0	0,989	10,0	1,000	11,0	1,001
8,2	0,981	9,2	0,991	10,2	1,002	11,2	1,013
8,4	0,989	9,4	0,994	10,4	1,004	11,4	1,015
8,6	0,985	9,6	0,996	10,6	1,006	11,6	1,017
8,8	0,987	9,8	0,998	10,8	1,009	11,8	1,019
–	–	–	–	–	–	12,0	1,022

8.4. Серноокислый метод определения лигнина в модификации Комарова 4 часа

Цель работы: получить представление о различных методах определения остаточного лигнина в целлюлозе.

Задачи работы: освоить методику определения остаточного содержания лигнина серноокислым методом в модификации Комарова; совершенствование навыков аналитических методов исследования вещества.

Задание: установить остаточное содержание лигнина в исследуемой целлюлозе серноокислым методом в модификации Комарова.

Обеспечивающие средства

Оборудование: стаканы на 250 мл; колбы на 100, 500 мл; пипетки на 5, 10, 1 мл, обратный холодильник; весы аналитические; плитка лабораторная; фильтр бумажный с синей лентой.

Реагенты: 72 %-я H₂SO₄; дистиллированная вода.

Требования к отчету. Отчет должен содержать: номер и название работы; формулировку цели и краткое описание работы; необходимые расчеты и т. п.; выводы.

Порядок выполнения работы

Навеску воздушно-сухих обессмоленных этиловым эфиром или спирто-толуольной смесью опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу (или баночку) вместимостью 50 см³ с притертой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе по обычной методике. К навеске добавляют 15 см³ 72 %-й H₂SO₄ (плотностью 1,64 г/см³) и выдерживают в термостате при температуре 24–25 °С в течение 2,5 ч при периодическом осторожном помешивании во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с кислотой переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, смывая лигнин 200 см³ дистиллированной воды. При этом можно пользоваться стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Разбавленную смесь кипятят с обратным холодильником на электрической плитке (слабое кипение) в течение 1 ч. Частицам лигнина дают укрупниться и осесть. Затем лигнин отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы. Фильтрование рекомендуется проводить на следующий день. При проведении параллельных и серийных анализов фильтрование следует проводить через строго определенный промежуток времени. Мелкодисперсные лигнины (лиственные и др.) фильтруют через стеклянный фильтр с «нафталиновой подушкой». Водно-спиртовую суспензию нафталина наливают в стеклянный фильтр, отсасывают и промывают холодной водой с отсосом, после чего фильтруют лигнин.

Начинать фильтрование рекомендуется без отсоса. Сначала на фильтр сливают отстоявшуюся жидкость, а затем начинают переносить осадок. Окончательно переносят осадок лигнина из колбы на фильтр с помощью горячей воды, добавляя ее малыми порциями, при промывке. (В случае применения нафталиновой подушки вода для промывки не должна быть очень горячей во избежание расплавления нафталина.) При замедлении фильтрования подключают водоструйный насос, но при этом не следует отсасывать осадок на фильтре досуха. Необходимо оставлять слой воды перед добавлением каждой новой порции фильтруемой жидкости. После промывки от кислоты (по индикатору метилового оранжевому) отсасывают жидкость полностью.

Для установления конца промывки каплю жидкости, стекающей с фильтра, наносят на фильтровальную бумагу и добавляют каплю индикатора. Если последний не меняет цвета, промывку считают законченной.

Фильтр с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы и взвешивают. При использовании нафталиновой подушки сушку в шкафу для влажных веществ продолжают до исчезновения слоя нафталина и только после этого переносят фильтр с лигнином в шкаф для сухих веществ.

Массовую долю лигнина, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$L = \frac{m_1 - m}{g} K_3 \cdot 100 \%,$$

где m_1 – масса фильтра с лигнином, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; K_3 – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 0,5 %.

Приготовление «нафталиновой подушки». Растворяют 25 г нафталина в 500 см³ этанола при нагревании на водяной бане (при 40 °С). Раствор после фильтрования вливают в 500 см³ дистиллированной воды при перемешивании для получения суспензии.

Контрольные вопросы

1. Что такое жесткость целлюлозы?
2. Каковы методы определения жесткости целлюлозы?
3. Прямые и косвенные методы определения остаточного лигнина.
4. Что такое оптическая плотность?
5. Как формулируется закон Бугера – Ламберта – Бэра?
6. В чем состоит метод определения жесткости Бьеркмана?

Библиографический список

1. Власова, Е. А. Определение содержания лигнина в целлюлозе фотометрическими методами [Текст] / Е. А. Власова, А. Д. Нехайчук // Целлюлоза, бумага, картон. – М. : ВНИПИЭИлеспром, 1974. – Вып. 9. – С. 9.
2. ГОСТ 10070–74. Целлюлоза и полуцеллюлоза. Метод определения степени делигнификации [Текст] / Гос. комитет по стандартам. – М., 1974. – 8 с.
3. Оболенская, А. В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] : учеб. пособие / А. В. Оболенская [и др.]. – М. : Лесн. пром-сть, 1965. – 411 с.