

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химической переработки древесины

ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

**Методические указания к лабораторным работам
по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-48 01 05 «Химическая технология
переработки древесины»
специализации 1-48 01 05 01 «Технология гидролизных
и микробиологических производств»**

Минск 2011

УДК 661.3(076.5)(075.8)
ББК 35.20я73
Т38

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составитель
Ю. Н. Кардаш

Рецензент
кандидат технических наук,
ст. преподаватель кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ
О. В. Остроух

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы на 2011 год. Поз. 35.

Для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» специализации 1-48 01 05 01 «Технология гидролизных и микробиологических производств».

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011

ВВЕДЕНИЕ

Сульфитный щелок представляет собой водный раствор многих органических и минеральных веществ, которые переходят в раствор при сульфитной варке целлюлозы. Состав сульфитного щелока зависит от режима варки и качества получаемой целлюлозы.

К органическим веществам сульфитного щелока относятся моносахариды, олигосахариды, соли лигносульфоновых кислот и продукты распада моносахаридов. В сульфитном щелоке определяют содержание сухих веществ, золы, органических веществ, серы, свободного и связанного оксида серы (SO_2), натрия, кальция, магния, минерального азота, концентрацию редуцирующих веществ (РВ) или концентрацию сахаров после удаления редуцирующих несахаров, которые содержатся в сульфитном щелоке в количестве 10–25% от редуцирующих веществ.

Основные направления использования сульфитных щелоков – получение этилового спирта и кормовых дрожжей, сульфитно-бардяных концентратов из послеспиртовой или последрожжевой барды, технических лигносульфонатов и их дальнейшее использование.

При выполнении лабораторного практикума по дисциплине студенты закрепляют теоретический материал, овладевают основными приемами анализа состава сульфитного щелока и определения его качества, а также осваивают методику фракционирования полимерных материалов на примере лигносульфонатов.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

Понятие «сульфитный щелок» не является однозначным. Даже в условиях какого-либо одного варианта сульфитных варок неизбежны качественные и количественные различия.

Сульфитный щелок имеет сложный состав. В нем содержится 1,7–3,1% моносахаридов в зависимости от жесткости сульфитной варки, из них гексозы составляют 1,1–2,2%, а пентозы – 0,7–1,2%. Общее количество летучих веществ 0,4–0,9%. К ним относятся: уксусная (0,2–0,4%), муравьиная (0,04–0,09%), свободная сернистая (0,06–0,10%) кислоты; метиловый спирт (0,03–0,06%), формальдегид (0,02–0,05%), фурфурол (0,02–0,06%). К нелетучим веществам принадлежат: лигносульфонные кислоты (3–7%), продукты окисления и разложения моносахаридов – глицериновый альдегид (0,01–0,02%), метилглиоксаль (0,04–0,07%) и др. При варке целлюлозы высокого выхода в щелоке содержатся олигосахариды.

В сульфитном щелоке присутствуют также минеральные соли сернистой, серной и других кислот: бисульфит кальция (0,03–0,80%), моносульфит (0,03–0,07%). Часть сахаров щелока связывается с бисульфитом или сернистой кислотой, образуя альдегидбисульфитные соединения (0,3–0,6%). Кислотность щелоков мягких и жестких варок различна: в первом случае рН равен 2,5–3,5, во втором – 1,9–2,5. Температура щелока, отобранного из котла, равна 80–95°C.

Из присутствующих в сульфитном щелоке углеводов и органических кислот моносахариды и уксусная кислота являются непосредственно биохимически утилизируемыми соединениями. К потенциальному биохимическому резерву относятся олигосахариды и оксикислоты, для превращения которых в субстрат необходимы специальные дополнительные операции.

Ряд органических и минеральных веществ сульфитного щелока образует группу ингибиторов биохимических процессов. Главные ее представители – диоксид серы и его соединения, фенольные вещества, муравьиная и ароматические кислоты, фурфурол, п-цимол. Эти соединения в определенных дозировках оказывают прямое угнетающее действие на используемые в биотехнологии сульфитных щелоков микроорганизмы или, сорбируясь на поверхности клеток, нарушают их взаимодействие с субстратом.

Значительную долю органических веществ составляют лигносульфонаты. Они определяют коллоидно-химические свойства

сульфитных щелоков: поверхностную активность, вязкостную характеристику, сорбционную способность и т. д.

В небольших дозировках в щелоках присутствуют метанол, экстрактивные вещества древесины и некоторые другие соединения. В щелоче находятся также в макро- и микроколичествах различные катионы.

Лабораторная работа № 1 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ** **ЭБУЛИОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Цель работы – количественное определение сахара в сульфитном щелоче.

Моносахариды в сульфитном щелоче (как и в других растворах, если величина рН ниже 7) находятся в равновесии циклической и открытоцепной форм. Для структуры трех образующихся при гидролизе гемицеллюлоз мономеров – маннозы, глюкозы и ксилозы – характерен пиранозный цикл, для структуры двух других арабинозы и галактозы – два цикла: пиранозный и фуранозный.

Наряду с хорошо известными пятью сахарами сравнительно недавно в сульфитном щелоче было зафиксировано присутствие рамнозы, представляющей собой 6-дезоксиманнозу. Рамноза (как и арабиноза) находится в растворе в L-форме.

Основным сахаром щелока при варке древесины хвойных пород является манноза, а при варке древесины лиственных пород – ксилоза.

Переходящие в раствор при бисульфитных варках целлюлозы высокого выхода углеводы в основной массе присутствуют в виде олигомеров. При использовании древесины ели их средняя степень полимеризации равна двум, а при варках древесины лиственных пород доходит до пяти-шести, но при этом есть фракции со средней степенью полимеризации (СП) 10. В щелоче нейтрально-сульфитных варок главным представителем углеводов является глюкуроноксилан со средней СП около 100 и молекулярной массой 13 000.

Также в состав редуцирующих веществ щелока входят и карбонильные соединения неуглеводного характера (лигносульфонаты, продукты распада моносахаридов – фурфурол, оксиметилфурфурол, альдегиды и др.), которые относятся к наиболее реакционноспособным компонентам сульфитного щелока. При использовании древесины ели

их массовое содержание в щелоке возрастает по мере повышения кислотности варочного раствора и может достигнуть при сульфитной варке 2 кг/м³, при бисульфитной варке – 1,5 кг/м³. Выделяют две группы индивидуальных карбонильных соединений в щелоке сульфитной и бисульфитной варок соответственно:

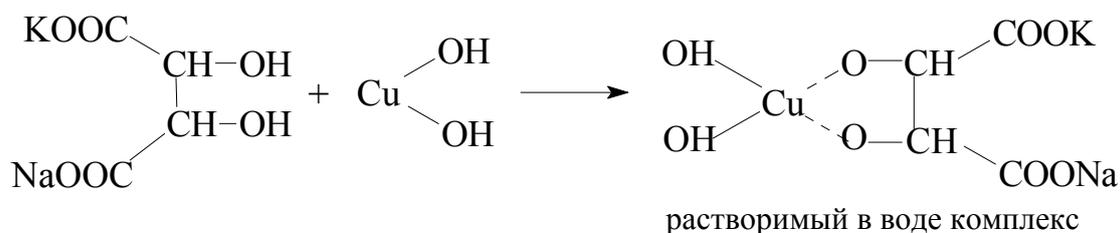
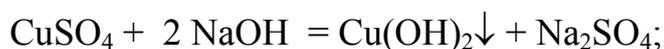
– группа ингибиторов биохимических процессов (фурфурол, формальдегид, ванилин, 5-метил-фурфурол);

– группа веществ, участвующих в биохимических процессах (ацетальдегид, пировиноградный альдегид, пировиноградная кислота (кетокислота)).

Ароматические альдегиды и кислоты могут образоваться из очень высокодисперсной фракции лигнина (гемилигнина). Уже при термовыдержке древесины в воде или при ее паровой обработке в гемилигнине протекают глубокие деструкционные процессы, приводящие к образованию ароматических мономеров. Поэтому не исключено их присутствие и в щелоках сульфитных и бисульфитных варок.

Для определения суммарного содержания сахаров или редуцирующих веществ (РВ) пользуются эбулиостатическим методом или методом Бертрана. Оба метода основаны на окислении редуцирующих веществ щелочным раствором меди (II) с образованием меди (I), сахарных кислот и продуктов окислительного распада сахаров – щавелевой, молочной, муравьиной и других кислот.

При этом протекают следующие реакции:



Ход работы. Эбулиостатический метод основан на восстановлении меди редуцирующим сахаром в щелочной среде при кипячении в присутствии желтой кровяной соли. В качестве окислителя используют реактив Фелинга (медно-щелочной раствор), образующийся при смешивании растворов А и Б: А (феллинг 1) – 10 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,04 г метиленового голубого растворяют в воде в мерной колбе на 1 дм³ доведением до метки; Б (феллинг 2) – 50 г сегнетовой соли (К, Na виннокислый) растворяют в воде; отдельно растворяют в воде 4 г

желтой кровяной соли, переносят оба раствора в мерную колбу на 1 дм³, добавляют 75 г NaOH в виде 50%-ного водного раствора и доводят водой до метки.

Для предотвращения выпадения осадка оксида меди (I) в медно-щелочной раствор добавляют желтую кровяную соль (K₄[Fe(CN)₆]), которая образует с Cu₂O растворимое комплексное соединение.

Реакцию проводят в условиях прямого или обратного (в случае очень разбавленных или темных растворов) титрования горячего медно-щелочного раствора раствором редуцирующих веществ в токе водяного пара.

Индикатором конца реакции служит метиленовая синь, которая в окислительной среде имеет синюю окраску, а в восстановительной – бесцветна.

Предварительно медно-щелочной раствор титруют раствором глюкозы известной концентрации (определение титра).

Титр медно-щелочного раствора по глюкозе – это количество глюкозы в миллиграммах, идущее на восстановление 10 мл медно-щелочного раствора при данных условиях титрования.

В зависимости от массовой доли РВ в растворе и интенсивности его окраски применяют два варианта титрования: для светлых растворов, содержащих 0,13–0,05% РВ, используют *прямое* титрование раствором сахара; для темных растворов или растворов, содержащих меньше 0,05% РВ, применяют дотитрование раствором глюкозы – *обратное титрование*.

Метод прямого титрования. Собирают прибор для титрования (рис. 1). В колбу 1 наливают дистиллированную воду, чтобы она почти касалась дна эбулиостата 2, и ставят на электроплитку. Для равномерного образования пара на дно колбы помещают кусочки пористого стекла или шамота. Когда вода закипит, эбулиостат вынимают из колбы и наливают в него сначала 5 мл раствора А, а затем 5 мл раствора Б. Растворы осторожно перемешивают и медленно вставляют эбулиостат на место (при быстром погружении возможен переброс раствора из эбулиостата в колбу через трубку 3, зажим отводной трубки должен быть открыт; в противном случае анализ необходимо начать сначала). Верхнее отверстие эбулиостата закрывают пробкой с бюреткой 5, в которую заливают исследуемый раствор сахара. Выход пара регулируют зажимом через отводную трубку 4.

Как только пар станет проходить через медно-щелочной раствор, начинают титрование раствором сахара.

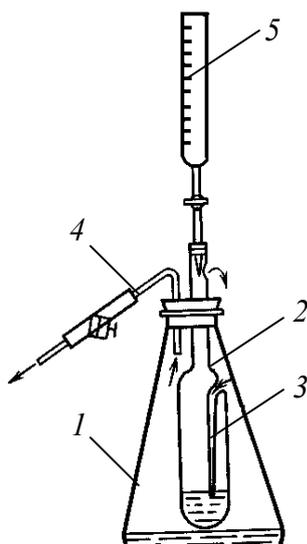


Рис. 1. Прибор для определения РВ эбулиостатическим методом:
 1 – колба; 2 – эбулиостат; 3 – отверстие для выхода пара;
 4 – стеклянная трубка; 5 – бюретка

Сначала проводят *ориентировочное* титрование. Раствор сахара из бюретки добавляют по каплям со скоростью одна капля в 3–4 с до перехода окраски раствора из синей в желтую и замечают объем раствора сахара, пошедшего на титрование. Интенсивность кипения в эбулиостате регулируют при помощи отводной трубки с зажимом. Окраска раствора изменяется от темно синей через фиолетовую и красно-фиолетовую до желтой или желто-зеленой. Момент, в который окраска станет желтой или желто-зеленой, является концом титрования. Если через 1–3 мин окраска раствора не изменится, прибор разбирают, эбулиостат промывают дистиллированной водой и эксперимент повторяют снова.

Затем проводят *окончательное* определение. В эбулиостат заливают новую порцию растворов Фелинга А и Б, подготавливают эбулиостат к титрованию, как указано выше, и начинают титрование. Вначале сразу прибавляют 80–90% объема раствора сахара, пошедшего на титрование при ориентировочном определении со скоростью 3–4 капли в секунду, затем приливание щелока прекращают, раствор кипятится и через 2 мин его дотитровывают, прибавляя раствор сахара со скоростью одна капля в 6–7 с, до перехода синей окраски в желтую от одной капли раствора сахара.

Необходимо провести не менее 3 параллельных определений. Количество анализируемого раствора, пошедшего на титрование, не должно отличаться более чем на 0,1–0,2 мл.

Массовую долю РВ C , %, в гидролизате рассчитывают по формуле

$$C = \frac{Tn100}{a1000},$$

где T – титр медно-щелочного раствора по глюкозе, мг; n – степень разведения, раз; a – объем гидролизата, израсходованный на титрование медно-щелочного раствора, мл.

Метод обратного титрования. Темные растворы и растворы, содержащие не менее 0,05% редуцирующих веществ, анализируют следующим образом. Из чистой глюкозы с известной влажностью готовят 100 мл приблизительно 0,1%-ного раствора. Точное содержание глюкозы в растворе вычисляют, зная навеску и влажность глюкозы, или определяют его, как описано выше, путем титрования медно-щелочного раствора. Полученным раствором заполняют бюретку.

В сосуд 1 наливают дистиллированную воду и ставят на электрическую плитку. При закипании воды в сосуд 2 вливают 5 мл раствора А и 5 мл раствора Б. После перемешивания жидкости в эбулиостате к ней добавляют 5 мл анализируемого раствора с низкой концентрацией РВ или 2 мл темного раствора. Затем к жидкости в эбулиостате добавляют такой объем раствора глюкозы из бюретки, чтобы на дотитрование после 2 мин кипячения шло не более 1 мл раствора глюкозы. Количество добавляемого раствора глюкозы определяют предварительным анализом.

После перемешивания жидкостей эбулиостат вставляют в сосуд 1, закрывают пробкой, присоединяют бюретку 5 с раствором глюкозы известной концентрации, и после появления пузырьков пара на поверхности жидкости прибавляют раствор глюкозы со скоростью 1 капля в 6–7 с до появления желтой окраски. По бюретке определяют объем раствора глюкозы, израсходованного на анализ.

Процентную концентрацию редуцирующих веществ в анализируемом растворе X , %, в пересчете на глюкозу вычисляют по формуле

$$X = \frac{(T - Cb)100}{a1000},$$

где T – титр медно-щелочного раствора по глюкозе, мг; C – концентрация глюкозы в растворе, которым вели дотитрование, мг/мл; b – объем раствора глюкозы, израсходованного на дотитрование, мл; a – объем раствора сахара, взятого для анализа, мл.

Определение редуцирующих несхаров. Вначале щелок готовят к анализу, проводя определение количества раствора уксуснокислого

свинца, необходимого для осаждения из сульфитного щелока редуцирующих веществ неуглеводного характера.

10 мл сульфитного щелока помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 5 мл раствора основного уксуснокислого свинца, доводят объем дистиллированной водой до метки, взбалтывают и фильтруют небольшую порцию раствора через бумажный фильтр; фильтрат проверяют на полноту осаждения лигносульфонового комплекса, добавляя в него несколько капель основного уксуснокислого свинца. Если в фильтрате появится белая муть (сразу же после прибавления уксуснокислого свинца), осаждение произведено не полностью. Берут новую порцию сульфитного щелока и обрабатывают ее немного большим объемом уксуснокислого свинца, например 6–7 мл, и снова проверяют полноту осаждения. Таким образом, объем раствора уксуснокислого свинца, необходимый на осаждение 10 мл щелока, должен быть определен с точностью до 0,5 мл.

После того как установлено количество уксуснокислого свинца, необходимое для осаждения лигносульфонатов, 20 мл сульфитного щелока помещают в стакан и добавляют 100 мл дистиллированной воды, нагревают содержимое на кипящей водяной бане в течение 15 мин, затем добавляют нужное для полного осаждения лигносульфонового комплекса количество уксуснокислого свинца. Содержимое стакана охлаждают до 18–20°C, количественно переносят в мерную колбу, емкостью 200 мл, и доводят объем до метки водой. Осадок отфильтровывают, 50 мл фильтрата переносят в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 15 мл насыщенного раствора оксалата натрия для осаждения избытка уксуснокислого свинца, доводят объем до метки водой, взбалтывают и осадок отфильтровывают через бумажный фильтр. Фильтрат испытывают на полноту осаждения, прибавляя несколько капель оксалата. В случае неполноты осаждения нужно добавить еще 2–3 мл оксалата в раствор. Исходный щелок в результате вышеописанных операций разбавился в 20 раз. В полученном фильтрате определяют содержание сахаров эбулиостатическим методом.

Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ЩЕЛОКА

Цель работы – определение содержания сухих и минеральных веществ в сульфитном щелоке.

Массовое содержание сухих веществ в поступающем на переработку щелоке определяется гидромодулем варки и условиями отбора. С учетом этих факторов оно лежит в пределах 8–12%. Зольность сухого остатка зависит от выхода волокнистой массы – с его возрастанием уменьшается количество переходящих в раствор органических веществ древесины и соотношение в сухих веществах смещается в сторону минеральных соединений.

Большое влияние на величину зольности оказывает природа катиона основания варочной кислоты. В процессе сульфитных варок целлюлозы нормального выхода при натриевом основании зольность сухих веществ приближается к 13%, при магниевом – находится на уровне 8%. При бисульфитных варках целлюлозы высокого выхода она дополнительно повышается на 3–4%, а при нейтрально-сульфитных варках полуцеллюлозы, в зависимости от дозировки сульфита и карбоната натрия, достигает 40–50%. При аммониевом основании зольность сухого остатка щелока не зависит от варианта варки и равна 3–5%.

Однако зольность сульфитного щелока составляет несколько большую величину, чем могут давать связавшиеся с сульфитами, сульфатами и сульфонатами основания варочной кислоты. Дополнительно в щелоке накапливаются растворяющиеся минеральные соединения древесины и содержащиеся в потребляемой свежей воде соли.

Содержание зольных элементов в породах древесины, используемых в сульфитцеллюлозном производстве, в среднем равно в эквиваленте оксидов 3 кг/т. Половина их приходится на оксид кальция, связывающийся в растворе с образующимися ионами SO_4^{2-} . Таким образом, при любом основании варочной кислоты в сульфитном щелоке присутствует сульфат кальция, образующий в определенных условиях трудноудаляемые минеральные отложения на поверхностях теплопередающих аппаратов.

В свежей производственной воде присутствуют в основном хлориды и сульфаты. Первые из них, особенно содержащие двухзарядные катионы, при термовоздействии снижают стабильность сахаров с образованием продуктов их дегидратации.

Среди зольных веществ находятся в виде различных соединений микроэлементы, играющие важную роль в регулировании процессов жизнедеятельности растений и животных. Их массовая доля лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-6} %.

У сульфитного щелока всех вариантов варок *плотность* обычно лежит в пределах 1035–1055 кг/м³. На этот показатель оказывают влияние многие переменные факторы. В значительной мере колебания в величине плотности обусловлены степенью разбавления при отборе.

Однако и при постоянной величине разбавления и равном содержании сухих веществ плотность не одинакова, а снижается с увеличивающейся долей углеводов в сухом остатке щелока. Это влияние усиливается при концентрации растворов. Имеет значение и степень полимеризации лигносульфонатов: ее возрастание приводит к увеличению плотности равноконцентрированного раствора.

Плотность сульфитного щелока зависит также от температуры. С ее ростом происходит объемное расширение воды, приводящее к снижению плотности по сравнению с температурой при 20°C: при 40° – на 10, 60° – на 20 и 80° – на 30 кг/м³.

Ход работы. Плотность щелока определяют с помощью ареометра или пикнометра.

Общее содержание сухих веществ C_1 , г/л, в щелоке находят методом высушивания пробы щелока массой m_1 , г, до постоянной массы m_2 , г. Для этого 10 мл щелока помещают в фарфоровый тигель, выпаривают досуха на водяной бане, сушат до постоянной массы при температуре 105°C в сушильном шкафу.

Содержание сухих веществ рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000m_2\rho}{m_1},$$

где ρ – плотность раствора щелока, г/мл.

Содержание органических веществ C_2 , г/л, в щелоке определяют, используя сухой остаток после нахождения содержания сухих веществ. Для этого сухой остаток в фарфоровом тигле озоляют в муфельной печи (700–750°C) до исчезновения последних частиц угля и после охлаждения взвешивают на аналитических весах (m_3 , г).

Содержание органических веществ C_2 рассчитывают по формуле

$$C_2 = C_1 - \frac{100m_3}{m_1},$$

где m_3 – масса золы без учета массы тигля, г.

Лабораторная работа № 3 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО АЗОТА**

Цель работы – определение количества азота неорганических соединений в сульфитном щелоке.

Метод основан на реакции разложения аммонийных солей в щелочной среде при нагревании с выделением аммиака. Образовавшийся аммиак отгоняют из раствора и в конденсате определяют его количество титрованием кислотой со смешанным индикатором.

Ход работы. Предварительным титрованием пробы сульфитного щелока раствором 0,1 н NaOH устанавливают объем раствора щелочи, который надо прибавить к 50 мл сульфитного щелока, чтобы получить раствор, имеющий рН 8,0–8,2.

В круглодонную колбу вместимостью 500 мл вливают 25 мл анализируемого сульфитного щелока и 100 мл воды. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлены капельная воронка и каплеуловитель, укрепляют ее в штативе над электроплиткой и присоединяют холодильник. Через капельную воронку в колбу вливают установленное количество 0,1 н NaOH, которое необходимо для создания щелочной среды, и ведут отгонку аммиака. Приемником конденсата служит коническая колба вместимостью 250 мл, в которую добавляют 20 мл 0,1 н H₂SO₄ и 5–7 капель смешанного индикатора. В случае засасывания серной кислоты в холодильник во время отгонки холодильник приподнимают так, чтобы его нижний конец только касался жидкости. Отгонку продолжают 30–40 мин. Конец отгонки аммиака определяют по лакмусовой бумажке (нейтральная реакция).

Во время отгонки аммиака наблюдают за цветом раствора в приемнике, который должен быть розовым. При высоком содержании аммиака в пробе он полностью нейтрализует серную кислоту в приемнике. В этом случае анализ повторяют, наливая в приемник большее количество кислоты или уменьшая количество анализируемой пробы.

После окончания отгонки аммиака колбу отсоединяют от холодильника и внутреннюю трубку холодильника споласкивают дистиллированной водой над приемником. Кислоту в приемнике, которая осталась после нейтрализации аммиаком, оттитровывают 0,1 н NaOH.

Содержание минерального азота X , %, в сульфитном щелоке вычисляют по формуле

$$X = \frac{(af_1 - bf_2) \cdot 0,0014 \cdot 100}{g},$$

где a – объем 0,1 н H₂SO₄, влитой в приемник, мл; f_1 – коэффициент нормальности 0,1 н H₂SO₄; b – объем 0,1 н NaOH, израсходованного на анализ, мл; f_2 – коэффициент нормальности 0,1 н NaOH; 0,0014 – количество азота, соответствующее 1 мл точно 0,1 н H₂SO₄, г; g – объем сульфитного щелока, взятого для анализа, мл.

Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы – количественное определение сернистых соединений в сульфитном щелоке.

Сернистые соединения являются ингибиторами роста микроорганизмов, поэтому, направляя щелок на биохимическую переработку, их необходимо удалять, что осуществляется в процессе подготовки щелока.

Сернистые соединения являются элементами варочной кислоты, которая представляет собой раствор сернистого ангидрида и кислой соли или бисульфита. В водном растворе состав варочной кислоты может быть представлен в следующем виде:



Бисульфит рассматривается как соединение, состоящее из нормальной соли моносульфита и свободной сернистой кислоты:



Таким образом, свободная сернистая кислота включает растворенный сернистый ангидрид и его половину, содержащуюся в бисульфите. Сернистая кислота, связанная в виде моносульфита, остается нейтральной.

В процессе сульфитной варки целлюлозы сернистая кислота и бисульфит вступают в химические реакции с компонентами древесины (главным образом, с лигнином) с образованием лигносульфоновой кислоты, в которой сера оказывается прочносвязанной с альдегидными группами лигнина, сахаров, свободных альдегидов, например фурфурол, ацетальдегид и др.

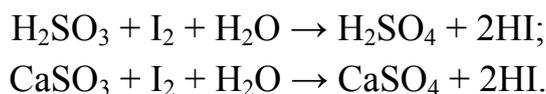
Также в процессе варки в результате протекающих окислительно-восстановительных реакций, часть сернистой кислоты восстанавливается до тиосульфатов и полиотионатов, а часть – окисляется до серной.

Так как для варки целлюлозы количество варочной кислоты берется с некоторым избытком по отношению к необходимому для полного сульфонирования лигнина, то в щелоке остаются все компоненты варочной кислоты, т. е. общая SO_2 , связанная с моносульфитом, и свободная.

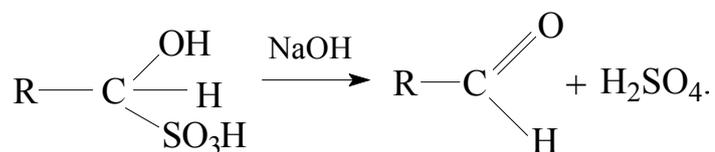
В сульфитных щелоках определяют содержание серы и отдельно серу, связанную в минеральных и органических соединениях. Кроме того, по прочности связи серу, связанную в минеральных соединениях, разделяют на свободную, легкоотщепляемую и т. д.

Общее содержание серы находится окислением серосодержащих веществ бромом до ионов SO_4^{2-} , количество которых после осаждения в виде сульфата бария определяют взвешиванием или комплексометрическим методом. Содержание серы выражают в процентах SO_2 .

Свободный и связанный SO_2 присутствуют в сульфитном щелоке в виде сернистой кислоты H_2SO_3 , сульфитов и гидросульфитов щелочных металлов. Сумму свободного и связанного SO_2 называют **общим** SO_2 или непосредственно титруемым SO_2 . Определение SO_2 основано на реакции окисления SO_2 йодом до серной кислоты и сульфатов. Титрование йодом проводят в присутствии крахмала:



Легкоотщепляемый SO_2 определяется после окисления общего SO_2 йодом и разложения карбонилгидросульфитных соединений в щелочной среде. Образующийся SO_2 оттитровывают йодом:



После удаления свободного SO_2 путем выпаривания сульфитного щелока из сернистых соединений остается сульфит. Остаток растворяют в воде и определяют в нем сульфит титрованием йодом, как и при определении общего SO_2 .

Содержание **свободного** SO_2 находят по разности между содержанием общего SO_2 и SO_2 в виде моносульфита. Содержание серы, связанной в лигносульфоновом комплексе, вычисляют как разность между содержанием всей серы в сульфитном щелоке и суммой общего SO_2 , легкоотщепляемого SO_2 и SO_4^{-2} , выраженных в процентах SO_2 . Сульфат-ионы SO_4^{-2} определяют при осаждении их в виде сульфата бария в кислой среде весовым методом или комплексометрически.

Ход работы. Определение **общего содержания** SO_2 осуществляют методом титрования. Для этого пробу отработанного сульфитного щелока в количестве 1 мл разбавляют в 50 мл дистиллированной воды. Полученный разбавленный раствор титруют 0,01 н раствором йода в присутствии 0,5%-ного раствора крахмала до появления устойчивого синего цвета. Содержание всего SO_2 в сульфитном щелоке рассчитывают по формуле

$$C_{\text{общ}} = \frac{af0,0032}{V_1}100,$$

где a – количество 0,01 н раствора йода, пошедшего на титрование, мл; f – коэффициент нормальности раствора йода; 0,0032 – количество SO_2 , эквивалентное 1 мл 0,01 н раствора йода, г; V_1 – объем сульфитного щелока, взятого для анализа, мл.

Определение содержания *легкоотщепляемого* SO_2 C_2 , %, осуществляется следующим образом. К раствору сульфитного щелока, оттитрованного раствором йода (из предыдущего анализа) добавляют 20 мл 1 н раствора гидроксида натрия для разрушения альдегидбисульфитных соединений. Через 15 мин раствор подкисляют, добавляя в него 25 мл 1 н раствора соляной кислоты. Полученный раствор титруют 0,01 н раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Содержание легкоотщепляемого SO_2 C_2 , %, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{a_1f0,0032}{V_1}100,$$

где a_1 – количество 0,01 н раствора йода, пошедшего на титрование, мл; f – коэффициент нормальности раствора йода; 0,0032 – количество SO_2 , эквивалентное 1 мл 0,01 н раствора йода, г; V_1 – объем сульфитного щелока, взятого для анализа, мл;

Определение моносульфита кальция. SO_2 в сульфитном щелоке содержится в виде сернистой кислоты моносульфита CaSO_3 и бисульфита $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ кальция. Метод основан на разложении бисульфита кальция с образованием моносульфита и свободной SO_2 . Образовавшаяся SO_2 и SO_2 , содержащаяся в растворе сульфитного щелока, удаляются при кипячении раствора и образовании осадка.

Моносульфит кальция, полученный после разложения бисульфита, и моносульфит кальция, присутствующий в сульфитном щелоке, окисляют его йодом в кислой среде до моносульфита кальция. По количеству йода, пошедшего на окисление, производят расчет моносульфита кальция в пересчете на SO_2 .

Ход работы. В фарфоровую чашечку вливают 1 мл сульфитного щелока, ставят ее на водяную баню и выпаривают щелок до полного исчезновения запаха SO_2 . Остаток растворяют в воде, раствор количественно переносят в коническую колбу на 250 мл и титруют 0,01 н

раствором йода в присутствии крахмала до появления устойчивой синей окраски.

Содержание моносульфита кальция определяют по формуле, приведенной выше.

Лабораторная работа № 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ И СВЯЗАННЫХ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Цель работы – определение содержания органических кислот и общей кислотности в сульфитном щелоке.

Летучие органические кислоты сульфитного щелока почти полностью представлены уксусной кислотой. Содержание муравьиной кислоты в их общей массе, независимо от породы древесины и варианта варки, не превышает 8–15%, поэтому летучие кислоты сульфитного щелока обычно выражают в эквиваленте уксусной кислоты.

Максимальный выход летучих органических кислот при варке ели равен около 20 кг/т, а при варке березы приближается к 70 кг/т древесины. Соответственно массовое содержание летучих кислот в щелоке (по уксусной кислоте) составит 0,3–0,5 и 1,3–1,5%. В последнем случае не исключена организация промышленного извлечения уксусной кислоты в виде товарного продукта. При биохимической переработке сульфитного щелока варок древесины лиственных пород следует учитывать достаточно высокую для этого процесса абсолютную концентрацию муравьиной кислоты, приближающуюся к 0,15%.

Органические кислоты сульфитного щелока даже при относительно небольшой общей кислотности проявляют сильное коррозионное действие. Особенно агрессивны летучие органические кислоты. Так, при кипячении в течение 100 ч пластинок из углеродистой стали в уже обессахаренном сульфитном щелоке (сульфитно-спиртовая барда) при рН около 5, когда минеральные кислоты (сернистая, серная, сульфоновые) присутствуют в солевой форме, потеря массы в жидкой фазе была в 3 раза меньшей, чем в паровой.

Основная масса нелетучих органических кислот имеет углеводную природу. Это альдоновые, уроновые и углеводсульфоновые кислоты.

Летучие органические кислоты в сульфитном щелоке находятся в свободном состоянии и в виде солей. В случае определения связанных

органических кислот их переводят в свободное состояние, действуя на их соли фосфорной кислотой.

Свободные органические кислоты с SO_2 отгоняют с водяным паром и конденсат анализируют на содержание суммы летучих органических кислот и SO_2 титрованием щелочью, на содержание SO_2 – титрованием йодом (см. лабораторную работу № 4). Количество органических кислот вычисляют по разности полученных результатов.

Общая титруемая кислотность, или суммарное содержание свободных минеральных и органических кислот в сульфитном щелоке, выражается градусами кислотности ($^{\circ}\text{K}$) и определяется по числу миллилитров 0,1 н NaOH, расходуемого на титрование 100 мл щелока.

Ход работы. При определении свободных летучих органических кислот в круглодонную колбу вливают 50 мл сульфитного щелока. При нахождении суммы свободных и связанных летучих органических кислот в колбу вливают 50 мл сульфитного щелока и 10 мл фосфорной кислоты (плотность 1,12 г/мл).

Колбу укрепляют в штативе над электроплиткой и присоединяют ее к холодильнику. После появления первых пузырьков пропускают пар.

Конденсат собирают в мерную колбу вместимостью 1 л. По синей лакмусовой бумажке определяют конец отгонки кислот (бумажка не должна изменять свой цвет от одной капли конденсата). После окончания отгонки объем конденсата в колбе доводят водой до метки, перемешивают и анализируют на содержание кислот и SO_2 .

Для определения содержания кислот в дистилляте берут 100 мл конденсата, помещенного в коническую колбу вместимостью 250 мл, титруют 0,1 н NaOH в присутствии фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски.

Для определения SO_2 100 мл конденсата титруют 0,01 н J_2 в присутствии крахмала до появления синей окраски раствора.

Содержание летучих органических кислот в сульфитном щелоке вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a_1 f_1 - 0,1 a_2 f_2) \cdot 0,006 \cdot 1000}{g_0 g_1} 100,$$

где a_1 – объем 0,1 н NaOH, взятый на титрование, мл; f_1 – коэффициент нормальности 0,1 н NaOH; 0,1 – перевод 0,01 н J_2 в 0,1 н; a_2 – объем 0,01 н J_2 , израсходованного на титрование, мл; f_2 – коэффициент нормальности 0,01 н J_2 ; 0,006 – количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора NaOH, г; 1000 – объем конденсата, мл; g_0 –

объем сульфитного щелока, взятого на анализ, мл; g_1 – объем конденсата, взятого на титрование раствором гидроксида натрия, мл.

Определение общей кислотности щелока. Для проведения анализа в коническую колбу на 500 мл помещают 200 мл дистиллированной воды, 100 мл щелока и 8 капель смешанного индикатора, который состоит из одинакового количества метилового красного и метиленового голубого индикаторов. При появлении красного окрашивания (кислая среда) жидкость в колбе титруют 0,1 н NaOH, а при появлении зеленого окрашивания (щелочная среда) – титруют 0,1 н H₂SO₄. Затем в нейтральную жидкость приливают 5 мл исходного щелока, после чего появляется красное окрашивание. После чего пробу титруют 0,1 н NaOH до появления устойчивого зеленого цвета. Величину K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{100 c}{d},$$

где c – количество 0,1 н NaOH, пошедшего на титрование, мл;
 d – объем анализируемого щелока, мл.

2. АНАЛИЗ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Лигносультфонаты представляют собой полидисперсную систему, нестабильное соотношение фракций в которой может оказывать существенное влияние на коллоидно-химические свойства (рис. 2).

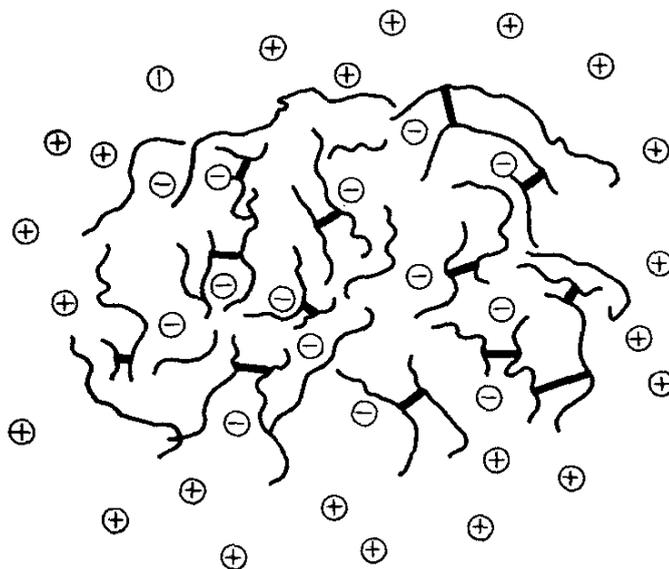


Рис. 2. Схема строения макромолекулы лигносульфонатов

Макромолекула лигносульфонатов образует нелинейную структуру, приближающуюся к характерной для глобулярных полимеров. Особенностью подобных структур является их компактность и гибкость даже при большой молекулярной массе и относительно низкое содержание связанной воды. Поэтому и вязкость растворов таких полимеров при высокой степени концентрирования остается значительно меньше вязкости растворов природных линейных полимеров, например целлюлозы. В этой макромолекуле частицы лигносульфонатов разной степени дисперсности связаны друг с другом поперечными связями, главной из которых является C_{α} -O- C_4 -связь и другие связи; кроме того, допускается наличие водородных связей. Чем выше молекулярная масса этих частиц, тем в большей мере возникает потенциальная возможность образования после соответствующей модификации трехмерной структуры.

Внутри макромолекулы находятся ионизированные сульфогруппы, придающие ей отрицательный заряд, уравниваемый при pH 7 окружающим облаком положительно заряженных катионов. Такая структура обуславливает поперечное набухание макро-

молекулы, выражаемое в проявлении лигносульфонатами полиэлектролитного эффекта. Он особенно заметен при растворении в дистиллированной воде – в этом случае увеличивается ширина двойного слоя и, как следствие, усиливается разбухание молекулы. В солевых же растворах, напротив, макромолекула стягивается и ее полиэлектролитный эффект уменьшается.

Нестабильная полидисперсность лигносульфонатов доказывается молекулярно-массовым распределением фракций. Наиболее наглядную картину позволяет получить метод гель-проникающей хроматографии.

К факторам, изменяющим фракционный состав лигносульфонатов, относятся также следующие:

- замена входящего в сульфогруппу лигносульфоната однозарядного катиона на двухзарядный (например, ионы натрия на ионы магния или кальция) как на стадии приготовления варочной кислоты, так и при модификации уже образовавшихся лигносульфонатов;

- термовоздействие на лигносульфонаты или содержащие их растворы; при такой обработке низко- и среднемолекулярные фракции подвергаются значительной конденсации; у наиболее полимерных фракций этот процесс протекает замедленно, но наряду с ним имеет место частичная фрагментация и деструкция молекул, приводящая к образованию в основном летучих продуктов (уксусной кислоты и других соединений); термохимические процессы интенсифицируются у всех фракций лигносульфонатов по мере снижения величины рН, повышения температуры и возрастания концентрации лигносульфонатов в растворе.

Вязкость лигносульфонатсодержащих растворов чувствительна к температуре. Например, для раствора с массовой долей сухих веществ 50% повышение температуры, особенно с 20 до 40°C, существенно снижает вязкость. Поскольку текучесть обратно пропорциональна вязкости, это явление имеет практическую значимость при перекачке высококонцентрированных растворов в холодное время года.

Высококонцентрированные растворы лигносульфонатов, в которых массовое содержание сухих веществ более 75%, в зависимости от температуры меняют свое агрегатное состояние. При температуре, близкой к 100°C или превышающей ее, – это малоподвижный расплав. По мере понижения температуры он превращается в тягучую смолообразную массу, застывающую при комнатной температуре в твердый монолит. При более глубоком захлаживании в области субнулевых

температур этот монолит проявляет квазикристаллическую структуру, легко раскалываясь при ударе. Процессы перехода носят обратимый характер.

Отдельные фракции лигносульфонатов могут быть выделены из раствора с помощью дегидратирующих солей и кислот, органических растворителей и различных ароматических комплексов. Так, при насыщении хлоридом натрия (предпочтительно при температуре 40°C) лигносульфонатсодержащего раствора из него высаливаются полимерные фракции в количестве около 25% общего содержания. Если же раствор до введения в него соли подвергнуть термовоздействию при температуре от 140 до 180°C, то масса высаливаемых веществ возрастает соответственно до 30–60%. Это также служит подтверждением произошедшего при такой обработке укрупнения дисперсных фракций. При обработке серной кислотой, если ее массовая доля в растворе лежит в пределах 25–35% (величина рН ниже 0,7), в процесс коагуляции включаются и более дисперсные фракции и количество выделенных веществ превышает 40% их общей массы.

Значительная часть лигносульфонатов может быть переведена в нерастворимое состояние при обработке раствора оксидом или гидроксидом кальция, вступающим во взаимодействие с сульфо- и фенольными гидроксигруппами и, кроме того, способствующего удалению гидратной оболочки с коллоидных частиц. Существует пороговая дозировка оксида кальция, близкая к 10% массы лигносульфонатов, ниже которой осаждение не происходит. Важную роль играет величина рН. В зоне рН 9,0–10,5 проявляются процессы скрытой коагуляции, видимое осаждение начинается при рН 11, а при рН 11,5 осаждается половина массы. Аналогичное действие оказывает гидроксид магния.

Выделение лигносульфонатов из растворов осуществляют и с помощью спиртов. В процессе многоступенчатой обработки этиловым спиртом при температуре 50–70°C предварительно сконцентрированного раствора можно выделить до 90% всей массы лигносульфонатов. Эффективным реагентом является пропиловый спирт, позволяющий извлечь всю массу лигносульфонатов, разделяя их при этом на любое число фракций. Широкое применение в аналитической технике получило выделение лигносульфонатов с помощью ароматических азотсодержащих соединений, среди которых нафтиламин, динитрофенилгидразин, диметиламинодиметилметан, диметилнафтилакридинхлорид, метиламидохинолилкарбамидхлорид.

В промышленных условиях получили распространение безреагентные методы выделения лигносульфонатов. Для этого сульфит-

ный щелок после удаления из него соединений SO_2 пропускают последовательно через катионо- и анионообменники или через электродиализаторы, оснащенные ионитовыми мембранами. К перспективным приемам относится ультрафильтрация щелоков.

Включение в неполярную ароматическую цепочку молекулы лигносульфонатов полярных групп, в число которых входят сульфоновые, карбонильные, карбоксильные, алифатические и фенольные гидроксигруппы, обуславливает проявление поверхностно-активных свойств. Так, при сильном разбавлении последрожжевой бражки сульфитной варки еловой древесины, когда массовое содержание лигносульфонатов не превышает 1%, они в силу дипольного строения сосредоточиваются у поверхности раздела жидкой и воздушной фаз, понижая в результате этого поверхностное натяжение воды. Оно становится тем ниже, чем глубже сульфонирован лигнин и чем выше зарядность введенного в лигносульфонат катиона, причем в последнем случае насыщение поверхностного слоя жидкости достигается при меньшем массовом содержании лигносульфонатов. При достижении определенной дозировки содержание лигносульфонатов во всем объеме жидкости выравнивается, а поверхностно-активные свойства снижаются.

Как поверхностно-активные вещества лигносульфонаты способны создавать эмульсии и суспензии, ориентированно сорбируясь на диспергированных гидрофобных частицах в гидрофильных растворах (или наоборот). На образование сорбционных пленок на твердых частицах оказывает также влияние функциональный состав этих дисперсий. Так, при сорбции на кварцевом песке проявляется действие его полярных групп, в доломите – катионов, находящихся в кристаллической решетке и на поверхности частиц, в цементных зернах – образующихся при гидратации оксиды кальция и алюминия. Поэтому в каждом отдельном случае по-разному может проявляться влияние дозировки лигносульфонатов и их фракционного состава. В то же время масса сорбируемых твердыми частицами лигносульфонатов зависит от зарядности входящих в их состав катионов.

Поверхностно-активными компонентами щелока бисульфитной варки целлюлозы высокого выхода наряду с лигносульфонатами являются олигомерные углеводы, особенно содержащие карбоксильные группы – олигоальдонаты и олигоурониды. Это обеспечивает высокую активность комплекса, несмотря на пониженную по сравнению со щелоками сульфитных варок степень полимеризации лигносульфонатов.

Лигносульфонатсодержащие растворы способны к пенообразованию. Максимальный объем пены достигается при массовом содержании сухих веществ 8–12% и возрастает при переходе в щелочную среду. Устойчивость образовавшейся пены несколько возрастает по мере повышения содержания сухих веществ, но проходит через минимум, отвечающий величине рН, близкой к 7.

Увеличение влияния входящего в лигносульфонат катиона на пенообразование можно выразить рядом: $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$. Вместе с тем, независимо от природы катиона, лигносульфонаты ва-рок древесины лиственных пород в большей мере склонны к пенообразованию, чем полученные из древесины хвойных пород.

Лабораторная работа № 6 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ** **РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ** **МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ**

Цель работы – исследование процесса фракционирования технических лигносульфонатов

Общая характеристика метода и геля сефадекс. Хроматография на гелях – эффективный метод изучения молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений полимеров. Метод основан на разделении веществ по размерам их молекул. Достоинства: применение несложного оборудования и простота эксперимента.

Фракционирование сводится к последовательному отбору фракций полимера, пропущенного через колонку с пористым фильтром, заполненной гелем, и к определению оптической плотности каждой фракции, характеризующей содержание полимера. Процесс разделения молекул различного размера состоит в следующем: при протекании раствора полимера через гель молекулы диффундируют в микроскопические поры геля, причем крупные молекулы не проникают в мелкие поры либо проникают неглубоко и продвигаются по колонке с большей скоростью, а движение меньших по размеру молекул замедляется диффузией в поры и тем больше, чем меньше размер молекул. Таким образом, по мере отбора каждая последующая фракция содержит долю вещества с меньшей молекулярной массой, чем предыдущая.

Сефадекс – это продукт взаимодействия растворимого декстрана с эпихлоргидрином. Благодаря наличию гидроксильных групп в дек-

стране синтезируемые на его основе сефадексы типа G15-200 обладают ярко выраженными гидрофильными свойствами. Они набухают в воде, диметилсульфоксиде, формамиде и гликолях. Набухший гель представляет собой высокоразвитую капиллярную систему, причем размеры пор зависят от степени сшитости декстрана.

Фракционирование методом гель-фильтрации основано на том, что из набухшего геля сефадекса последовательно вымываются (элюируются) растворителями фракции полимера с меньшей молекулярной массой, фракционирование включает нанесение на слой набухшего полимера в колонке порции раствора лигносульфонатов, элюирование чистым растворителем, последовательный отбор фракций и определение на фотоэлектроколориметре оптической плотности каждой фракции. По полученным данным строят кривые гель-фильтрации, характеризующие распределение лигнина по молекулярной массе, или, после соответствующих расчетов, кривые молекулярно-массового распределения.

Ход работы. Для проведения фракционирования необходимы следующая аппаратура, материалы и реактивы.

Колонка для гель-фильтрации, состоящая из стеклянной трубки длиной 70 см и диаметром 1,7 см с пористым фильтром, или стекловатой, которая заполняется гелем сефадекса, стеклянные пробирки или баночки вместимостью 10 мл для отбора фракций лигнина, пипетка на 5 мл с резиновой грушей для заливки раствора лигнина в колонку с гелем, мерный цилиндр на 5 мл для измерения объема отобранных фракций, автоматический коллектор отбора фракций, фотоэлектроколориметр определения оптической плотности отобранных фракций лигнина.

При элюировании через сефадексы лигносульфонатов и сульфитных щелоков в качестве растворителя используется вода либо раствор электролита для подавления полиэлектролитных эффектов лигносульфонатов в водном растворе. Рекомендуется буферный раствор следующего состава: 1 М NaCl + 0,018 М NaOH + 0,056 М NaH₂PO₄.

Следует учитывать, что каждая марка сефадекса фракционирует высокомолекулярные вещества в определенном пределе молекулярных масс. Так крупнопористые гели G-25, G-50 фракционируют в основном в низкомолекулярной области. Мелкопористые G-100, G-200, имея более широкий диапазон фракционирования, разделяют в основном высокомолекулярную часть, поэтому рекомендуют применять смесь сефадексов 75, 100, 200 в соотношении 25 : 25 : 50.

В колонку длиной 500 мл и диаметром 16–20 мм, заполненную предварительно набухшим на водяной бане сефадексом или смесью сефадексов, вносят 3 мл 1%-ного раствора лигносульфоната. Пробу вносят на поверхность влажного геля и сразу после ее проникновения в гель заливают растворителем и продолжают элюирование до тех пор, пока весь окрашенный раствор не выйдет из колонки. Пробы фракций отбираются автоматическим коллектором, который поворачивается через определенное время, подставляя следующую пробирку. Отбор фракций начинают сразу после нанесения образца лигносульфоната на гель. После окончания фракционирования мерным цилиндром на 5 мл измеряют объем каждой фракции и ее оптическую плотность на ФЭК, применяя кювету на 1 мл и зеленый фильтр. По ним строят кривую, характеризующую молекулярно-массовое распределение данного образца лигносульфоната.

На оси ординат откладывают значения оптической плотности D_j каждой фракции, а по оси абсцисс – число миллилитров, соответствующее объему элюата, отобранного с начала эксперимента до j -той фракции (ΣV_j) половину объема j -той фракции ($0,5 V_j$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Богомолов, Б. Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий. – М.: Лесная пром-сть, 1989. – 285 с.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. – СПб.: Политехника, 2003. – Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. – Ч. 2: Производство полуфабрикатов. – 633 с.
3. Емельянова, И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств / И. З. Емельянова. – М.: Лесная пром-сть, 1971. – 368 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА	4
<i>Лабораторная работа № 1.</i> Определение редуцирующих веществ эбулиостатическим методом.....	5
<i>Лабораторная работа № 2.</i> Определение сухих и минеральных веществ щелока	10
<i>Лабораторная работа № 3.</i> Определение минерального азота	12
<i>Лабораторная работа № 4.</i> Определение сернистых соединений.....	14
<i>Лабораторная работа № 5.</i> Определение свободных и связанных летучих органических кислот.....	17
2. АНАЛИЗ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ	20
<i>Лабораторная работа № 6.</i> Определение молекулярно- массовых распределений лигносульфонатов методом гель-фильтрации.....	24
ЛИТЕРАТУРА	27

ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

Составитель

Кардаш Юлия Николаевна

Редактор *Е. И. Гоман*

Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*

Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 16.05.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,6. Уч-изд. л. 1,7.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.