

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКОВ**

**Лабораторные работы  
по одноименной дисциплине для студентов  
специальности 1-48 01 05 «Химическая технология  
переработки древесины» специализации 1-48 01 05 03  
«Технология лесохимических производств»**

Минск 2006

УДК 634.0.866:66.012.1

ББК

Т 38

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители: доцент *А. И. Ламоткин*,  
доцент *Т. П. Цедрик*,  
ст. преподаватель *А. Н. Проневич*

Рецензент доцент кафедры биотехнологии  
и биоэкологии, кандидат технических  
наук *Н. С. Ручай*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2006 год. Поз. 28.

Для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» специализации 1-48 01 05 03 «Технология лесохимических производств».

©УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2006

## ВВЕДЕНИЕ

Сульфатный щелок является отходом целлюлозного производства и представляет собой водный раствор многих органических и минеральных веществ, которые переходят в раствор при сульфатной варке целлюлозы. Это более половины органического вещества исходной древесины, использование которого в виде побочных продуктов позволяет повысить экономическую эффективность целлюлозного производства и улучшить экологическую обстановку в технологии целлюлозно-бумажного производства.

Сульфатная варка древесины ведется при температуре 170–175°C в водных растворах гидроксида натрия и сульфида натрия. При сульфатной варке древесина подвергается делигнификации, причем в варочный раствор переводится не только лигнин, но и другие нецеллюлозные компоненты (гемицеллюлозы, экстрактивные вещества).

Щелочь в условиях варки реагирует с кислотными фенольными и хинонными группами лигнина, расщепляет связи между структурными единицами лигнина, частично отщепляет метоксильные группы. В результате этих реакций лигнин разлагается на низкомолекулярные фрагменты, растворимые в щелочи.

Из гемицеллюлоз при мягких температурных режимах варки образуются сахариновые кислоты, в жестких условиях – летучие органические (муравьиная, уксусная), а также гликолевая, масляная, молочная и другие кислоты.

Претерпевают изменения и экстрактивные вещества древесины. Смоляные и жирные кислоты переходят в раствор черного щелока в виде натриевых солей. При отстаивании эти соли, захватывая с собой некоторые высокомолекулярные нейтральные вещества, образуют сырое сульфатное мыло, которое всплывает на поверхность черного щелока. Сульфатное мыло поступает на переработку для получения из него таллового масла.

Талловое масло подвергается дистилляции или ректификации с получением следующих талловых продуктов: дистиллированное талловое масло, канифоль талловая, жирные кислоты, талловый пек, легкое талловое масло.

Большое разнообразие и важность продуктов, получаемых при переработке сульфатного щелока, обуславливают необходимость строгого химического контроля на всех стадиях технологического процесса переработки сульфатного щелока, анализа исходных материалов, полупродуктов и товарных продуктов.

## **Лабораторная работа № 1**

### **АНАЛИЗ СУЛЬФАТНОГО ЩЕЛОКА**

**Цель работы:** закрепление теоретических знаний по получению, химическому составу и свойствам сульфатного щелока. Освоение методик анализа по определению содержания органических и минеральных компонентов в сульфатном (черном) щелоке.

Раствор, образовавшийся при варке целлюлозы, называется отработанным щелоком. При щелочных методах варки (сульфатном и натронном) получают щелок, называемый черным. В его состав входит сложный комплекс органических и минеральных веществ. Минеральная часть состоит из натриевых солей: карбоната, сульфида, сульфата и др., входящих в состав варочного раствора (белого щелока), и минеральных веществ древесины.

Основные компоненты органической части – сульфатный лигнин, продукты деструкции лигнина и полисахаридов, экстрактивные вещества и продукты их превращений.

Состав и свойства сульфатного (черного) щелока являются важными факторами, которые оказывают существенное влияние на выход и качество продуктов переработки щелока – сульфатного лигнина, сульфатного мыла, таллового масла – и продуктов, получаемых на его основе, – талловой канифоли, талловых жирных кислот, легкого таллового масла, дистиллированного таллового масла, таллового пека, фитостерина и др.

В данной работе черный сульфатный щелок анализируется по основным показателям, устанавливающим его физико-химическую характеристику: по плотности, общей щелочности, содержанию сухого остатка, в том числе его органической и неорганической части, сульфатного лигнина, нейтральных веществ, смоляных и жирных кислот, летучих органических кислот и альдегидов.

#### **Определение плотности черного сульфатного щелока**

Плотность является важнейшей физико-химической характеристикой черного щелока, оказывающей влияние на его свойства и показатели качества получаемой в результате его переработки продукции.

Плотность черного сульфатного щелока определяют ареометром при температуре 20°C. Этот показатель для исходного черного щелока находится в пределах от 1130 до 1150 кг/м<sup>3</sup>, а для упаренного – от 1250 до 1350 кг/м<sup>3</sup>.

## Определение массовой доли общей щелочи

**Оборудование, реактивы и посуда:** рН-метр, дистиллированная вода, 0,1 н соляная кислота, мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>, стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, бюретка для титрования.

**Проведение анализа.** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> щелока и доводят объем до метки. 20 см<sup>3</sup> разбавленного щелока пипеткой переносят в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, содержащий 150 см<sup>3</sup> воды, погружают в стакан электроды и титруют кондуктометрически. Полученные данные наносят на график, по которому определяют количество 0,1 н соляной кислоты, соответствующее конечной точке титрования. Проводят не менее двух параллельных определений.

**Обработка результатов.** Массовую долю общей щелочи в % Na<sub>2</sub>O рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 0,0031 \cdot b \cdot 100}{V \cdot \rho \cdot b_1},$$

где  $X$  – массовая доля общей щелочи, %;

$a$  – количество 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см<sup>3</sup>;

0,0031 – количество оксида натрия, соответствующее 1 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора соляной кислоты, г;

$b$  – объем исходного раствора, см<sup>3</sup>;

$b_1$  – объем исходного раствора, взятого для анализа, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем исходного щелока, взятого на анализ, см<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность исходного щелока, г/см<sup>3</sup>.

## Определение массовой доли сухих веществ

**Оборудование, реактивы и посуда:** вакуумный насос, сушильный шкаф, аналитические весы, эксикатор, ножницы, фильтровальная бумага, пипетка, бюкса.

**Проведение анализа.** Из фильтровальной бумаги вырезают прямоугольный лист размером 50×100 мм, помещают его в бюксу и подсушивают в сушильном шкафу до постоянной массы, затем охлаждают и взвешивают. На лист медленно из пипетки наносят 1 см<sup>3</sup> черного сульфатного щелока, равномерно распределяя его по всей поверхности. Лист фильтровальной бумаги со щелоком сушат в бюксе в сушильном шкафу до постоянной массы, затем охлаждают и взвешивают.

**Обработка результатов.** Массовую долю сухих веществ черного щелока рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(A - B) 1000}{\rho \cdot V},$$

где  $X$  – массовая доля сухих веществ, %;

$A$  – масса бумаги с остатком сухих веществ щелока в бюксе, г;

$B$  – масса бумаги в бюксе, г;

$\rho$  – плотность черного щелока, взятого на анализ, г/см<sup>3</sup>;

$V$  – объем черного щелока, взятого на анализ, см<sup>3</sup>.

### **Определение массовой доли органической и неорганической частей сухих веществ**

**Оборудование и посуда:** муфельная печь, аналитические весы, фарфоровый тигель.

**Проведение анализа.** Для определения массовой доли органической и неорганической частей сухих веществ черного щелока используют сухой остаток щелока, который помещают в фарфоровый тигель и осторожно прокаливают в муфельной печи при температуре 500–600°C до постоянной массы.

**Обработка результатов.** Массовую долю неорганической части сухих веществ черного щелока рассчитывают по формуле

$$A = \frac{B \cdot 100}{H},$$

где  $A$  – массовая доля неорганической части сухих веществ, %;

$B$  – масса золы, г;

$H$  – масса сухих веществ, г.

Массовую долю органической части сухих веществ черного щелока определяют по формуле

$$O = C - A,$$

где  $O$  – массовая доля органической части сухих веществ, %;

$C$  – массовая доля сухих веществ черного щелока, %;

$A$  – массовая доля неорганической части сухих веществ черного щелока, %.

### **Изучение группового химического состава органической части черного щелока**

**Реактивы и посуда:** дистиллированная вода, 30%-ный водный раствор серной кислоты, диэтиловый эфир, индикатор метилоранж,

фильтровальная бумага, конические колбы вместимостью 500, 250 и 100 см<sup>3</sup>, склянка Бунзена, воронка Бюхнера, колба Вюрца вместимостью 100 см<sup>3</sup>, обратный холодильник, холодильник Либиха, водяная баня, плитка электрическая, вакуумный насос.

**Проведение анализа по определению массовой доли лигнина.** Навеску щелока 100 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, обрабатывают 30%-ным раствором серной кислоты до pH 1–2, выдерживают при 45 С в течение 1 часа для коагуляции лигнина. Выпавший в осадок лигнин отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Лигнин вместе с фильтром переносят в коническую колбу и экстрагируют небольшими порциями (30–40 см<sup>3</sup>) диэтилового эфира при перемешивании, отстаивании и декантации до бесцветного эфирного раствора. Диэтиловый эфир отгоняют на водяной бане.

В колбу с лигнином добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятят с обратным холодильником в течение 1 часа. Лигнин отфильтровывают на воронке Бюхнера с крупнопористым бумажным фильтром, промывают горячей водой до нейтральной реакции по метилоранжу, высушивают при 100–105°С до постоянной массы и взвешивают.

**Обработка результатов.** Массовую долю лигнина в черном щелоке рассчитывают по формуле

$$Л = \frac{А \cdot 100}{Н},$$

где Л – массовая доля лигнина, %;

А – масса лигнина, г;

Н – масса щелока, взятого на анализ, г.

### **Определение массовой доли нейтральных веществ в черном щелоке**

**Оборудование, реактивы и посуда:** диэтиловый эфир, дистиллированная вода, 5%-ный водный раствор гидроксида натрия, делительная воронка, водяная баня, плитка электрическая, сушильный шкаф, колба Вюрца, холодильник Либиха, колба-приемник для эфирного конденсата.

**Проведение анализа.** Фильтрат, полученный при отделении лигнина от щелока, переносят в делительную воронку и экстрагируют порциями диэтилового эфира по 50 см<sup>3</sup> до бесцветной эфирной вы-

тяжки. Экстракцию проводят при слабом качании во избежание образования эмульсии. Экстракт соединяют с эфирными вытяжками, полученными при экстракции лигнина, промывают 2–3 раза дистиллированной водой для удаления летучих органических кислот, оксикислот и других водорастворимых веществ.

Полученный эфирный экстракт обрабатывают 5%-ным водным раствором гидроксида натрия в делительной воронке до бесцветной щелочной вытяжки. При этом обеспечивается полное извлечение фенольных соединений, смоляных и жирных кислот.

Эфирный раствор нейтральных веществ промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, отгоняют на водяной бане диэтиловый эфир, а нейтральные (неомыляемые) вещества сушат при 100–105°C до постоянной массы.

**Обработка результатов.** Массовую долю нейтральных веществ рассчитывают по формуле

$$N = \frac{a \cdot 100}{H},$$

где  $N$  – массовая доля нейтральных веществ, %;

$a$  – масса нейтральных веществ, г;

$H$  – масса взятого на анализ щелока, г.

### **Определение массовой доли нормальных смоляных и жирных кислот в черном щелоке**

**Оборудование, реактивы и посуда:** сушильный шкаф, электрическая плитка, водяная баня, аналитические весы, вакуумный насос, склянка Бунзена, воронка Бюхнера, коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>, колба Вюрца, холодильник Либиха, приемник эфирного конденсата, 10%-ный водный раствор ВаСl<sub>2</sub>, 1%-ный водный раствор ВаСl<sub>2</sub>, смесь соляной кислоты с водой 1 : 1, диэтиловый эфир, дистиллированная вода.

**Проведение анализа.** Щелочные вытяжки, полученные при определении нейтральных веществ, обрабатывают 100 см<sup>3</sup> 10%-ного водного раствора ВаСl<sub>2</sub>. Бариевые соли смоляных и жирных кислот выпадают при обработке в осадок. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 3 часов для созревания осадка, а затем отфильтровывают на воронке Бюхнера через плотный бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают 1%-ным водным раствором ВаСl<sub>2</sub>, а затем переносят в стакан и подкисляют соляной кислотой,



смешанной с водой при объемном соотношении 1 : 1. Смесь экстрагируют в делительной воронке диэтиловым эфиром с целью выделения нормальных смоляных и жирных кислот. Диэтиловый эфир отгоняют на водяной бане, а остаток сушат при температуре 100–105°C до постоянной массы и взвешивают.

**Обработка результатов.** Массовую долю смоляных и жирных кислот рассчитывают по формуле

$$C = \frac{a \cdot 100}{H},$$

где  $C$  – массовая доля смоляных и жирных кислот, %;

$a$  – масса веществ, извлеченных диэтиловым эфиром, г;

$H$  – масса взятого для анализа щелока, г.

### **Определение массовой доли окисленных смоляных и жирных кислот в черном щелоке**

**Оборудование, реактивы и посуда:** бутанол, колба коническая вместимостью 250 см<sup>3</sup>, колба Вюрца вместимостью 100 см<sup>3</sup>, холодильник Либиха, приемник для конденсата, сушильный шкаф.

**Проведение анализа.** Для выделения окисленных смоляных и жирных кислот остаток смеси нормальных смоляных и жирных кислот из предыдущего опыта обрабатывают бутанолом, затем растворитель отгоняют. Остаток после отгонки бутанола – окисленные смоляные и жирные кислоты – сушат и взвешивают.

**Обработка результатов.** Массовую долю окисленных смоляных и жирных кислот рассчитывают по формуле

$$B = \frac{a \cdot 100}{H},$$

где  $B$  – массовая доля окисленных смоляных и жирных кислот, %;

$a$  – масса веществ, извлеченных бутанолом, г;

$H$  – масса взятого на анализ черного щелока, г.

### **Определение массовой доли летучих органических кислот в черном щелоке**

В черном щелоке летучие органические кислоты находятся в виде натриевых солей. Для выделения кислот щелок подкисляют 30%-ной серной кислотой в две стадии. На первой стадии подкисляют до pH 5, при этом выделяется сероводород. Смесь выдерживают на ки-

пящей водяной бане до исчезновения следов сероводорода, присутствие которого определяется индикаторной уксусносвинцовой бумагой. Одновременно с сероводородом при нагревании щелока выделяется углекислота.

На второй стадии щелок подкисляют до рН 1. При этом натриевые соли летучих кислот разлагаются с образованием свободных летучих органических кислот, которые отгоняют из щелока с водяным паром.

**Оборудование, посуда и реактивы:** установка для отгонки летучих кислот с водяным паром, состоящая из парообразователя, перегонной колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>, холодильника, капельной воронки, приемника, плитки электрической; 30%-ный водный раствор серной кислоты; 0,1 н раствор гидроксида натрия; фенолфталеин.

**Проведение анализа.** Навеску щелока около 10 г помещают в перегонную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, куда осторожно наливают 30%-ную серную кислоту до получения рН 5. После удаления сероводорода и углекислоты из капельной воронки по каплям добавляют кислоту до рН 1, после чего в систему подают пар.

При отгонке летучих кислот необходимо внимательно следить за подачей пара, при этом отгонку следует вести так, чтобы из перегонной колбы брызги не попадали в холодильник и далее в приемник.

Дистиллят собирают по 200 см<sup>3</sup> в приемник, которым может служить мерный цилиндр. Каждую такую пробу титруют 0,1 н раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Дистиллят отгоняют до тех пор, пока на титрование 1 см<sup>3</sup> дистиллята не будет расходоваться менее 0,3 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора гидроксида натрия.

По окончании перегонки трубку для подвода пара отсоединяют от перегонной колбы, не прекращая нагревания парообразователя во избежание конденсации водяных паров. В противном случае вследствие образования вакуума в системе может произойти переброс жидкости из колбы в парообразователь.

**Обработка результатов.** Массовую долю летучих органических кислот в пересчете на уксусную рассчитывают по формуле

$$Л = \frac{0,006 \cdot a}{H} \cdot 100,$$

где Л – массовая доля летучих органических кислот, %;

0,006 – количество уксусной кислоты, соответствующее 1 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора гидроксида натрия, мгм;

$a$  – общее количество 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедшее на титрование всего дистиллята, см<sup>3</sup>;

$H$  – масса исходного черного щелока, взятого на анализ, г.

### **Определение состава летучих органических кислот методом газожидкостной хроматографии**

Дистиллят, оставшийся после определения суммарного содержания летучих кислот, тщательно замеряют, подщелачивают 20%-ным раствором гидроксида натрия до рН 10–11 и упаривают до объема 30–50 см<sup>3</sup>. Упаренный раствор подкисляют 20%-ным раствором серной кислоты до рН 2 и экстрагируют летучие кислоты диэтиловым эфиром пять раз при модуле экстракции 1 : 1, продолжительность каждой ступени экстракции 5 минут. Эфирный экстракт кислот высушивают прокаленным в течение суток MgSO<sub>4</sub>, фильтруют и отгоняют избыток эфира до объема 20 см<sup>3</sup>. К эфирному раствору кислот добавляют 0,25 см<sup>3</sup> внутреннего стандарта (декан в хлороформе) и полученную пробу вводят в хроматограф.

Условия хроматографического анализа:

1) хроматограф ЛХМ-72; детектор-катарометр; колонка из нержавеющей стали 2×0,04 м; твердый носитель полихром-1 (0,2–0,5); неподвижная жидкая фаза диоктилсебагинат (67%) – 33%-ная себагиновая кислота, 3% от массы носителя; температура колонки 80–145 С; скорость программирования 4 С/мин; температура испарителя 180°С, детектора – 180 С; ток моста 100 мА; скорость диаграммной ленты 240 мм/ч; расход газа-носителя водорода 40 см<sup>3</sup>/мин;

2) хроматограф ЛХМ-72; детектор пламенно-ионизационный; колонка 2×0,04 м; твердый носитель парохром-3 (0,16–0,2), отмытый кислотой и пропитанный 10%-ным раствором полиэтиленгликольадипината и 1%-ным раствором Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>; температура колонки 80–145°С; скорость программирования 4°С/мин; температура испарителя 285°С, детектора – 200°С; скорость диаграммной ленты 240 мм/ч; расход газа-носителя азота 40 см<sup>3</sup>/мин, водорода 35 см<sup>3</sup>/мин, воздуха 300 см<sup>3</sup>/мин.

Идентификацию компонентов проводят по относительному времени удержания компонента.

Концентрацию компонента в дистилляте определяют по формуле

$$C_x = \frac{f \cdot S_x}{S_{ст}} C_{ст},$$

где  $C_x$  и  $C_{ст}$  – концентрации искомого компонента и стандарта, %;

$f$  – калибровочный множитель;  
 $S_x, S_{ст}$  – площади пиков искомого компонента и стандарта, см<sup>2</sup>.

### **Определение массовой доли альдегидов (ванилина) в черном сульфатном щелоке**

**Оборудование, посуда и реактивы:** вакуумный насос, склянка Бунзена, воронка Бюхнера, экстрактор, микробюретка, мешалка, колба Вюрца, холодильник, приемник конденсата растворителя, фильтровальная бумага, 30%-ный водный раствор серной кислоты, четыреххлористый углерод, 0,5 н раствор солянокислого гидроксилamina, 60%-ный этиловый спирт, 0,5 н раствор гидроксида калия в метило-вом спирте, индикатор бромфеноловый синий.

**Проведение анализа.** 100 см<sup>3</sup> щелока подкисляют 30%-ной серной кислотой до рН 4,5–5,0 для осаждения лигнина и разложения ванилата натрия до ванилина, при этом соли органических кислот не разлагаются. Лигнин отфильтровывают и без отмывки высушивают на воздухе. Основное количество альдегидов (около 90% от имеющихся в щелоке) адсорбируется на лигнине.

Альдегиды из фильтрата и из лигнина извлекают экстракцией четыреххлористым углеродом. Четыреххлористый углерод к лигнину добавляют в соотношении 1 : 4 по массе и смесь нагревают в экстракторе в течение 2–3 часов при температуре 45–50°С при перемешивании, массе дают отстояться, растворитель удаляют, а в экстрактор заливают новую порцию четыреххлористого углерода. Такую операцию повторяют 4–5 раз до полного извлечения альдегидов. Все экстракты объединяют, растворитель отгоняют, а экстракт анализируют. Для получения сравнимых результатов экстракт разделяют на аналитических весах точно на две порции. К каждой порции приливают 20 см<sup>3</sup> 0,5 н раствора солянокислого гидроксилamina в 60%-ном этиловом спирте. В результате реакции альдегидов с гидроксилamiном выделяется соляная кислота, которую определяют титрованием из микробюретки 0,5 н раствором гидроксида калия в метило-вом спирте в присутствии индикатора бромфенолового синего. Параллельно титруют раствор солянокислого гидроксилamina для определения количества свободной соляной кислоты, выделяющейся в результате разложения реактива. Количество 0,5 н раствора гидроксида калия, пошедшее на титрование холостой пробы, вычитают из количества щелочи, пошедшего на титрование рабочей пробы.

**Обработка результатов.** Массовую долю в экстракте альдегидов в пересчете на ванилин рассчитывают по формуле

$$B = \frac{A \cdot 0,076 \cdot 100}{H},$$

где  $B$  – массовая доля альдегидов, %;

$A$  – количество 0,5 н раствора гидроксида калия, пошедшее на титрование альдегидов, см<sup>3</sup>;

0,076 – количество ванилина, соответствующее 1 см<sup>3</sup> 0,5 н раствора гидроксида калия в метиловом спирте, мгм;

$H$  – масса экстракта, г.

Пересчет на черный щелок проводят исходя из количества взятого для анализа экстракта.

## **Лабораторная работа № 2**

### **АНАЛИЗ СЫРОГО СУЛЬФАТНОГО МЫЛА**

**Цель работы:** закрепление студентами теоретических знаний по технологии получения и переработке сульфатного мыла, приобретение практических навыков анализа сырого сульфатного мыла.

Сырое сульфатное мыло применяется в качестве флотореагента, а также для промывки скважин при бурении.

Согласно ТУ 81-05-118-77, сырое сульфатное мыло должно соответствовать следующим требованиям: массовая доля жирных, смоляных кислот и неомыляемых веществ должна быть не менее 45%, массовая доля влаги – не более 35%, массовая доля общей щелочи – не более 9%.

#### **Определение массовой доли жирных кислот, смоляных кислот и неомыляемых веществ**

**Реактивы и посуда:** кислота серная 20%-ный раствор, эфир этиловый, вода дистиллированная, индикатор метилоранж, стакан химический вместимостью 200 см<sup>3</sup>, баня водяная, обратный холодильник, воронка делительная вместимостью 500 см<sup>3</sup>, цилиндры мерные вместимостью 5, 10 и 100 см<sup>3</sup>, колба стеклянная коническая вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

**Проведение анализа.** Около 2 г сырого сульфатного мыла взвешивают в стакане с погрешностью не более 0,01 г и растворяют при нагревании и помешивании в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Образовав-

шийся раствор охлаждают водопроводной водой до температуры  $25\pm 5^\circ\text{C}$  и переносят в делительную воронку. Остатки мыла вымывают из стакана дистиллированной водой и промывной раствор присоединяют к основному. В делительную воронку с раствором мыла добавляют  $5\text{ см}^3$  серной кислоты, затем  $100\text{ см}^3$  этилового эфира и смесь сильно встряхивают. Водный слой отделяют от эфирного и дважды экстрагируют этиловым эфиром по  $50\text{ см}^3$ . Эфирный раствор промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Эфирный раствор осторожно сливают во взвешенную коническую колбу, соединяют колбу с холодильником, отгоняют эфир на водяной бане и остаток сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $105\text{--}110^\circ\text{C}$ .

**Обработка результатов.** Массовую долю жирных кислот, смоляных кислот и неомыляемых веществ рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где  $X_1$  – массовая доля жирных кислот, смоляных кислот и неомыляемых веществ, %;

$m$  – масса жирных кислот, смоляных кислот и неомыляемых веществ, г;

$m_1$  – масса сырого сульфатного мыла, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 1,2%.

### Определение массовой доли влаги

**Реактивы и посуда:** толуол, ксилол, колба круглодонная вместимостью  $250\text{ см}^3$ , обратный холодильник, ловушка Дина и Старка, колбонагреватели.

**Проведение анализа.** Навеску около 10 г сырого сульфатного мыла взвешивают в колбе с погрешностью не более 0,01 г, добавляют около  $100\text{ см}^3$  толуола и нагревают на песчаной бане или колбонагревателе. Колбу нагревают таким образом, чтобы из холодильника в ловушку Дина и Старка стекало 2–4 капли в секунду. Перегонку проводят до того момента, когда объем воды в ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой станет прозрачным. Затем после охлаждения воды в ловушке до  $20^\circ\text{C}$  производят ее отсчет по нижнему краю мениска с точностью до  $0,1\text{ см}^3$ .

**Обработка результатов.** Массовую долю влаги рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0,998 \cdot 100 \cdot V}{m},$$

где  $X$  – массовая доля влаги, %;

0,998 – плотность воды при 20°C, г/см<sup>3</sup>;

$V$  – объем воды в приемнике, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса исходной навески, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 1%.

### Определение массовой доли общей щелочи

**Реактивы и посуда:** кислота серная, 0,5 н раствор гидроксида калия в этиловом спирте, спирт этиловый, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, колбы стеклянные конические вместимостью 250 см<sup>3</sup>, фильтры бумажные, воронка стеклянная, бюретка вместимостью 50 см<sup>3</sup>, вода дистиллированная.

**Проведение анализа.** Около 10 г сырого сульфатного мыла взвешивают в колбе с погрешность не более 0,01 г, добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, предварительно нагретой до 60°C, и взбалтывают до полного растворения. После охлаждения раствора до комнатной температуры в колбу добавляют 50 см<sup>3</sup> 0,5 н серной кислоты. Выделившееся талловое масло и примеси отфильтровывают на стеклянной воронке через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Фильтрат и промывные воды соединяют и титруют 0,5 н спиртовым раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до постоянной розовой окраски.

**Обработка результатов.** Массовую долю щелочи рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{(50 - V)^2}{m},$$

где  $X_2$  – массовая доля общей щелочи, %;

$V$  – объем 0,5 н раствора щелочи, израсходованной на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса сырого сульфатного мыла, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных опытов, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 0,5%.

## Лабораторная работа № 3 АНАЛИЗ СЫРОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА

**Цель работы:** изучение методик химико-технологического контроля и приобретение практических навыков в проведении анализов по определению качества сырого таллового масла.

Сырое талловое масло вырабатывается следующих марок: ХТМ – из древесины хвойных пород; СТМ – из смеси древесины хвойных (50–90%) и лиственных (10–50%) пород; ЛТМ – из древесины лиственных пород с примесью (до 10%) древесных хвойных пород.

По физико-химическим показателям сырое талловое масло должно соответствовать требованиям, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-химические показатели сырого таллового масла**

Показатель	Нормы для марок				
	ХТМ		СТМ		ЛТМ
	Сорт1	Сорт2	Сорт1	Сорт2	
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	145	135	130	120	90
Массовая доля смоляных кислот, %, не менее	40	35	30	20	12
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	13	16	18	20	25
Массовая доля лигнина и механических примесей, %, не более	1	1	2	2	–
Массовая доля воды, %, не более	1	2	2	2	2

### Определение кислотного числа

**Реактивы и посуда:** 0,1 или 0,5 н спиртовой раствор гидроксида калия, спирт этиловый, 0,1%-ный спиртовой раствор  $\alpha$ -нафтолфтаleine, бюретки вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>, колба коническая вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

**Проведение анализа.** В коническую колбу для титрования вносят навеску анализируемого продукта в количестве 1–2 г. Взвешивание производят с погрешностью 0,001 г. Затем навеску растворяют в



25–50 см<sup>3</sup> предварительно нейтрализованного этилового спирта. При необходимости содержимое колбы с обратным холодильником нагревают на водяной бане до полного растворения, затем охлаждают и титруют 0,1 или 0,5 н раствором в присутствии 10 капель  $\alpha$ -нафтолфталеина до зеленой окраски.

**Обработка результатов.** Кислотное число рассчитывают по формуле

$$X = \frac{56,11 \cdot N \cdot V}{m},$$

где  $X$  – кислотное число, мг КОН/г;

56,11 – количество миллиграммов КОН, соответствующее 1 см<sup>3</sup> щелочи;

$N$  – нормальность раствора щелочи;

$V$  – объем раствора щелочи, израсходованной на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески продукта, г.

### Определение массовой доли смоляных кислот

**Реактивы, посуда и приборы:** 1%-ный спиртовой раствор  $\alpha$ -фенолфталеина, 20%-ный раствор в метаноле  $n$ -толуолсульфо-кислоты или бензолсульфо-кислоты, метанол, раствор 0,5 моль/дм<sup>3</sup> гидроксида калия, колбы конические вместимостью 50 см<sup>3</sup>, цилиндр измерительный вместимостью 25 см<sup>3</sup>, лабораторный холодильник, бюретка вместимостью 50 см<sup>3</sup>, плитка электрическая.

**Проведение анализа.** Около 1–2 г сырого таллового масла взвешивают и растворяют в 20 см<sup>3</sup> метанола. Затем добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора  $n$ -толуолсульфо-кислоты или бензолсульфо-кислоты. К колбе присоединяют обратный холодильник и смесь кипятят в течение 5 минут, после чего охлаждают содержимое колбы до температуры 25±10°С и титруют раствором щелочи в присутствии 4 капель раствора  $\alpha$ -нафтолфталеина.

Одновременно проводят контрольный опыт с тем же количеством реактивов, но без анализируемого вещества.

**Обработка результатов.** Массовую долю смоляных кислот рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 (V - V_1)}{6,62 m},$$

где  $X$  – массовая доля смоляных кислот, %;

$V$  – объем 0,5 моль/дм<sup>3</sup> раствора щелочи, израсходованной на титрование в основном опыте, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем 0,5 моль/дм<sup>3</sup> раствора щелочи, израсходованной на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

6,62 – объем 0,5 моль/дм<sup>3</sup> раствора щелочи, необходимой для титрования 1 г смоляных кислот, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса анализируемого продукта, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое для двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать 1%.

### **Определение массовой доли лигнина и механических примесей**

**Реактивы, посуда и приборы:** бензол, спирт этиловый, кислота азотная, колбы с тубусом вместимостью 500 и 2000 см<sup>3</sup>, воронка Бюхнера, цилиндры мерные вместимостью 25 и 250 см<sup>3</sup>, чашка выпарная, муфельная печь, вакуумный насос или насос водоструйный, шкаф сушильный.

**Приготовление асбестовой прокладки.** Асбест прокаливают в фарфоровой чашке при температуре 500°С в течение 2 часов. После охлаждения асбест переносят в воронку Бюхнера и промывают горячей дистиллированной водой с помощью вакуумного насоса. Очищенный таким образом асбест высушивают при температуре 100–105°С и хранят в склянке с притертой пробкой.

На весах взвешивают 2,5 г подготовленного асбеста, разводят его в небольшом количестве дистиллированной воды и наполняют полученной массой стеклянный фильтр. Асбест, находящийся в фильтре, промывают дистиллированной водой с помощью вакуумного или водоструйного насоса до получения прозрачных промывных вод; прижимают его стеклянной полочкой до образования асбестовой прокладки толщиной  $0,5 \pm 0,1$  см. Для более быстрого просушивания асбестовую прокладку промывают спиртом, а затем стеклянный фильтр сушат при температуре 85°С до постоянной массы. Асбестовая прокладка предназначена для однократного использования.

**Проведение анализа.** Около 2,5 г сырого таллового масла взвешивают в конической колбе на весах с точностью до 0,02 г, приливают 25 см<sup>3</sup> бензола, закрывают пробкой и встряхивают. После от-

стаивания (около часа) раствор пропускают через фильтр с асбестовой прокладкой, вначале основную часть верхнего слоя растворителя, а затем количественно переносят на фильтр оставшуюся массу. Осадок на фильтре три раза промывают бензолом, расходуя каждый раз по 25 см<sup>3</sup>. Фильтр с промытым осадком сушат при температуре 85°С до постоянной массы с точностью до 0,0002 г.

**Обработка результатов.** Массовую долю лигнина и механических примесей рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где  $X_1$  – массовая доля лигнина и механических примесей, %;

$m$  – масса осадка на фильтре, г;

$m_1$  – масса анализируемого продукта, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать 0,2%.

#### **Определение массовой доли воды в сыром талловом масле**

В качестве растворителя берут толуол или ксилол. Методика определения массовой доли воды в сыром талловом масле такая же, как для сырого сульфатного мыла.

#### **Определение массовой доли жирных кислот, смоляных кислот и нейтральных веществ**

Определение массовой доли жирных кислот, смоляных кислот и нейтральных веществ в сыром талловом масле проводят так же, как для сырого сульфатного мыла.

### **Лабораторная работа № 4 АНАЛИЗ ДИСТИЛЛИРОВАННОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

**Цель работы:** приобретение студентами навыков анализа получаемых в промышленности дистиллированных талловых масел, а также знакомство с нормативной технической документацией на талловые продукты.

Масло талловое дистиллированное выпускается согласно ТУ 13-4000177-26-85.

Дистиллированное талловое масло вырабатывается трех сортов: первого, второго и третьего. По физико-химическим показателям дистиллированное талловое масло должно соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 2.

Таблица 2

**Физико-химические свойства дистиллированного таллового масла**

Показатель	Нормы для сортов			Метод анализа
	Сорт 1	Сорт 2	Сорт 3	
Внешний вид	Маслянистая жидкость, прозрачная при температуре 80°C			
Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта, не менее	170	165	150	ГОСТ 178231-72
Число омыления, мг КОН на 1 г продукта, не менее	175	170	155	ГОСТ 5478-64
Массовая доля смоляных кислот, %, не более	30	40	50	ГОСТ 14201-83
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	6	9	13	ГОСТ 5479-64
Массовая доля воды, %, не более	Следы	1	2	ГОСТ 16399-70

**Определение внешнего вида и цвета**

**Приборы и оборудование:** водяная баня, термометр ртутный стеклянный лабораторный с ценой деления шкалы 1°C и диапазоном измерения от 0 до 100°C, цилиндр для измерения плотности ареометром.

**Проведение анализа.** Пробу дистиллированного таллового масла перемешивают, наливают в чистый сухой цилиндр и подогревают на водяной бане до температуры 80±5 С до полного растворения кристаллов смоляных кислот. Внешний вид и цвет определяют в проходящем свете.

**Определение кислотного числа дистиллированного таллового масла**

Определение кислотного числа в дистиллированном талловом масле проводят по ГОСТ 17823.1-72. В качестве растворителя используют этиловый спирт.

Методика анализа дистиллированного таллового масла такая же, как для сырого сульфатного мыла.

### **Определение массовой доли смоляных кислот**

Массовую долю смоляных кислот в дистиллированном талловом масле определяют по методике, аналогичной методике для сырого таллового масла.

### **Определение массовой доли неомыляемых веществ в дистиллированном талловом масле**

**Оборудование, реактивы и посуда:** весы технические и аналитические, баня водяная, сушильный шкаф, колба коническая вместимостью 500 см<sup>3</sup>, 2 н спиртовой раствор и 3–5%-ный водный раствор гидроксида калия, петролейный эфир с температурой кипения 40–60°C, спирт этиловый, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, вода дистиллированная.

**Проведение анализа.** В колбу для омыления отвешивают около 5 г масла с точностью до 0,0005 г и приливают 50 см<sup>3</sup> спиртового раствора КОН. Колбу соединяют с обратным холодильником и кипятят в течение 1 часа, периодически встряхивая. После прибавляют 50 см<sup>3</sup> воды и, если при этом жидкость мутнеет, проводят повторное кипячение. Содержимое колбы охлаждают, количественно переносят в делительную воронку и ополаскивают колбу несколько раз петролейным эфиром (общий объем 50 см<sup>3</sup>).

Все промывные порции петролейного эфира переносят в ту же делительную воронку, сильно встряхивают в течение 1 минуты, чтобы петролейный эфир тщательно смешался с раствором масла. Смесь отстаивают до полного разделения ее на два слоя.

Мыльный раствор переводят в другую делительную воронку, встряхивают с новой порцией (50 см<sup>3</sup>) петролейного эфира, дают отстояться, отделяют и экстрагируют еще раз мыльный раствор. Для того чтобы избежать образование эмульсии, добавляют 5–10 см<sup>3</sup> спирта или 2–3 капли 3–5%-ного раствора гидроксида калия.

Соединенные эфирные вытяжки сначала промывают слабощелочным 50%-ным спиртом, а затем для удаления остатков мыла повторно промывают порциями по 25 см<sup>3</sup> 50%-ным спиртом (без щелочи), до тех пор пока фенолфталеин не перестанет окрашивать промывную жидкость в красный цвет.

Промытую эфирную вытяжку количественно переносят в предварительно высушенную и взвешенную колбу, сливая раствор через воронку с бумажным фильтром.

Петролейный эфир отгоняют на водяной бане. Полученный остаток высушивают при температуре 8°C до постоянной массы, взвешивая через каждые 30 минут.

За постоянную принимают массу, которая после 30-минутной сушки отличается от предыдущей не более чем на 0,001 г.

**Обработка результатов.** Содержание неомыляемых веществ в анализируемом масле рассчитывают по формуле

$$X = \frac{M_1 \cdot 100}{M},$$

где  $X$  – массовая доля неомыляемых веществ, %;

$M_1$  – масса остатка после высушивания, г;

$M$  – масса масла, взятого для анализа, г.

Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 0,2%.

### Лабораторная работа № 5 АНАЛИЗ ЛЕГКОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА

**Цель работы:** изучение основных физико-химических характеристик головного погона при ректификации таллового масла-сырца.

Легкое талловое масло по физико-химическим показателям должно соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 3.

Таблица 3

**Физико-химические константы легкого таллового масла**

Показатель	Нормы для сортов		Метод анализа
	Сорт 1	Сорт 2	
Внешний вид	Прозрачная маслянистая жидкость		
Плотность при $t$ 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,910–0,940	0,950–0,970	ГОСТ 18995.1-73
Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,2	ГОСТ 16399-70
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	120	70	ГОСТ 17823.1-72

### Определение внешнего вида

10 мл легкого таллового масла наливают в чистый сухой цилиндр и определяют внешний вид и цвет визуально в проходящем свете.

### Определение кислотного числа

Определение кислотного числа в талловом легком масле производят по ГОСТ 17823.1-72. В качестве растворителя используют этиловый спирт. Методика анализа приведена в лабораторной работе № 3.

### Определение массовой доли воды

Массовую долю воды в талловом легком масле определяют по ГОСТ 16399-70. В качестве растворителя берут ксилол или толуол. Методика анализа приведена в лабораторной работе № 3.

### Лабораторная работа № 6 АНАЛИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

**Цель работы:** приобретение студентами знаний и навыков по контролю продуктов, получаемых при ректификации таллового масла.

В зависимости от назначения талловые жирные кислоты выпускают двух марок: А и Б. Кроме того, в марке А выделяют три сорта жирных кислот: высший, первый и второй. По физико-химическим показателям талловые жирные кислоты должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 4.

Таблица 4

#### Физико-химические показатели жирных кислот таллового масла

Показатель	Нормы для марок				Метод анализа
	А			Б	
	Сорт высший	Сорт 1	Сорт 2		
1	2	3	4	5	6
Цветность по йодной шкале, не более	10	20	30	50	ГОСТ 5477-69
Кислотное число, мг КОН на 1 г кислоты, не менее	192	185	185	185	ГОСТ 17823.1-72

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6
Йодное число, мг йода на 100 г кислоты, не менее	160	150	150	150	ГОСТ 17823.2-72
Массовая доля смоляных кислот, %, не более	2	2	3	18–30	ГОСТ 14201-83
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	2	4	5	4	ГОСТ 5479-64

### Определение кислотного числа

Кислотное число жирных кислот таллового масла определяют по ГОСТ 17823.1-72. Методика определения кислотного числа приведена выше. В качестве растворителя используют этиловый спирт по ГОСТ 17299-78.

### Определение массовой доли смоляных кислот

**Реактивы и посуда:** вода дистиллированная, 0,5 н метанольный раствор гидроксида калия, серная кислота, 0,1%-ный раствор метилового оранжевого, натрий серноокислый безводный, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, спирт этиловый, эфир диэтиловый, 20%-ный метанольный раствор *n*-толуолсульфокислоты, бюретка вместимостью 50 см<sup>3</sup>, воронка делительная вместимостью 50 см<sup>3</sup>, колба стеклянная коническая вместимостью 250 см<sup>3</sup>, холодильник обратный, цилиндр мерный вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

**Проведение анализа для продукта марки А.** Около 40 г продукта помещают в колбу с погрешностью не более 0,1 г и растворяют в 100 см<sup>3</sup> метанола. Затем при сильном встряхивании в колбу добавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником и смесь кипятят в течение 10 мин.

Охлажденную смесь количественно переносят в делительную воронку, содержащую 250 см<sup>3</sup> раствора серноокислого натрия, смывая колбу метанолом (3 раза по 10 см<sup>3</sup>). Для извлечения продуктов этерификации (метилловые эфиры жирных кислот и свободные смоляные кислоты) смесь экстрагируют 100 см<sup>3</sup> этилового эфира, интенсивно встряхивая воронку.



Содержимое воронки отстаивают до полного разделения слоев, водный раствор отделяют, а эфирные вытяжки промывают 250 см<sup>3</sup> раствора сернокислого натрия до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, количественно переносят в колбу, смывая воронку этиловым эфиром (3 раза по 15 см<sup>3</sup>). В колбу добавляют 20 см<sup>3</sup> этилового спирта, около 2 см<sup>3</sup> раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида калия до появления розового окрашивания.

**Проведение анализа для продукта марки Б.** 1–2 г продукта взвешивают в колбе с погрешностью 0,0002 г, растворяют в 20 см<sup>3</sup> метанола и добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора *n*-толуолсульфокислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником и смесь кипятят в течение 5 мин. Затем смесь охлаждают, добавляют около 2 см<sup>3</sup> раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида калия до появления розовой окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт без анализируемого продукта.

**Обработка результатов.** Массовую долю смоляных кислот в продукте марки А рассчитывают по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,028\ 05 \cdot 100}{0,186m - 0,76},$$

где  $X$  – массовая доля смоляных кислот, %;

$V$  – объем 0,5 н раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;

0,028 05 – масса гидроксида калия в 1 см<sup>3</sup> 0,5 н раствора, г;

0,186 – число нейтрализации смоляных кислот в пересчете на абиетиновую кислоту;

$m$  – масса навески продукта, г;

0,76 – поправочный коэффициент, учитывающий трудную этерифицируемость некоторой части жирных кислот, %.

Массовую долю смоляных кислот в продукте марки Б рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{(V - V_1) 0,028\ 05 \cdot 100}{0,186m},$$

где  $X_1$  – массовая доля смоляных кислот, %;

$V$  – объем точно 0,5 н раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем точно 0,5 н раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

0,028 05 – масса гидроксида калия в 1 см<sup>3</sup> точно 0,5 н раствора, г;  
0,186 – число нейтрализации смоляных кислот в пересчете на  
абиетиновую кислоту;  
*m* – масса навески, г.

### **Определение массовой доли неомыляемых веществ**

Массовую долю неомыляемых веществ в составе жирных кислот таллового масла определяют по ГОСТ 5479-64 (см. лаб. работу № 4).

### **Определение йодного числа**

**Приборы и реактивы:** бюретки вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>, углерод четыреххлористый, калий бромистый, калий бромновати-стокистый, 20%-ный раствор йодистого калия, 0,1 и 0,01 н раство-ры тиосульфата натрия, 20%-ный раствор серной кислоты, 50%-ный раствор соляной кислоты, 0,5%-ный раствор растворимого крахмала, 0,1 н раствор двухромовокислого калия, натрий углекис-лый безводный, натрий углекислый кристаллический, вода дистил-лированная.

**Приготовление раствора бромитброматной смеси.** 2,784 г бромноватокислого калия растворяют в 50 см<sup>3</sup> воды в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 18 г бромистого калия и объем до-водят до метки. Если раствор мутный, его фильтруют через бумажный фильтр.

**Приготовление раствора тиосульфата натрия.** 0,1 н раствор тиосульфата натрия готовят из фиксанала или 25 г тиосульфата натрия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 2 г углекислого натрия и оставляют его в темном месте на 14 суток. Затем определяют поправочный коэффициент к нормально-сти приготовленного раствора. 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 0,012 69 г йода.

0,01 н раствор готовят разбавлением 0,1 н раствора тиосульфата натрия.

**Приготовление бесцветного раствора йодистого калия.** Если раствор йодистого калия имеет желтую окраску (что свиде-тельствует о наличии свободного йода в растворе), к нему добав-ляют по каплям 0,01 н раствор тиосульфата натрия до полного обесцвечивания.

**Приготовление раствора двуххромовокислого калия.** 4,9032 г дважды перекристаллизованного и высушенного при температуре 140°C двуххромовокислого калия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды. 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 н раствора двуххромовокислого калия соответствует 0,012 69 г йода.

**Определение поправочного коэффициента 0,1 н раствора тиосульфата натрия.** В коническую колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают 2 г йодистого калия, растворяют его в 1 см<sup>3</sup> воды и прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора соляной или серной кислоты. Затем приливают точно 20 см<sup>3</sup> раствора двуххромовокислого калия, колбу закрывают пробкой и оставляют на 5 мин в темном месте. После этого разбавляют водой до 200 см<sup>3</sup> и титруют при постоянном взбалтывании тиосульфатом натрия до желто-зеленой окраски. Затем прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения окраски.

Поправочный коэффициент  $K$  0,1 н раствора тиосульфата натрия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{20}{V},$$

где 20 – объем раствора двуххромовокислого калия, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

**Проведение анализа.** В коническую колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносят навеску анализируемого продукта и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Величину навески определяют по табл. 5, исходя из предполагаемого йодного числа.

Таблица 5

**Йодное число продукта**

Йодное число, г йода на 100 г продукта	Навеска пробы, г
5–20	1,0±0,1
20–50	0,6±0,1
50–100	0,3±0,05
100–150	0,15±0,02
150–200	0,10±0,01

К навеске приливают 10 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода и осторожно взбалтывают содержимое колбы до полного растворения пробы. Затем из пипетки приливают точно 5 см<sup>3</sup> раствора бромидброматной смеси, 2 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, колбу закрывают пробкой, осторожно перемешивают и оставляют в темном месте на 10 мин. После этого в колбу приливают 10 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия, 25 см<sup>3</sup> воды и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски раствора. Затем вводят 1–2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и при энергичном взбалтывании продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

Параллельно проводят контрольный опыт без анализируемого вещества.

**Обработка результатов.** Йодное число  $X$  в граммах йода на 100 г продукта рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) 0,012\ 69 \cdot K \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в основном опыте, см<sup>3</sup>;

0,012 69 – количество йода, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г;

$K$  – поправочный коэффициент к 0,1 н раствору тиосульфата натрия;

$g$  – масса навески продукта, г.

## **Лабораторная работа № 7** **АНАЛИЗ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ**

**Цель работы:** приобретение студентами знаний и навыков по химико-технологическому контролю производства канифольных продуктов на целлюлозно-бумажных предприятиях.

Канифоль талловую выпускают по ГОСТ 14201-83.

По физико-химическим показателям талловая канифоль должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 6.

### **Определение массовой доли неомыляемых веществ**

**Реактивы, посуда и приборы:** спирт этиловый технический и 50%-ный раствор, бензин-растворитель, эфир петролейный, 2 н спир-

товой раствор гидроксида калия, вода дистиллированная, колба стеклянная коническая вместимостью 100 см<sup>3</sup>, колба круглодонная вместимостью 250 см<sup>3</sup>, холодильник стеклянный, воронка стеклянная делительная вместимостью 500 см<sup>3</sup>, цилиндр мерный вместимостью 50 см<sup>3</sup>, эксикатор с хлористым кальцием, баня водяная, баня песчаная.

Таблица 6

**Физико-химические показатели талловой канифоли**

Показатель	Нормы для марок			Метод анализа
	Сорт высший	Сорт 1	Сорт 2	
Внешний вид	Прозрачная стекловидная масса			
Интенсивность окраски	Wg	Wg, N, M	J, H, j	ГОСТ 17823.4-80
Массовая доля золы, %	0,03	0,04	0,06	–
Массовая доля механических примесей, %	0,03	0,03	0,04	–
Температура размягчения, С, не ниже	60	60	56	ГОСТ 23863-79
Кислотное число, мг КОН на г продукта, не менее	165	160	154	ГОСТ 17823.1-72
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	5	6	6	–

**Проведение анализа.** Около 2 г измельченной канифоли взвешивают в конической колбе с погрешностью не более 0,0005 г и добавляют 25 см<sup>3</sup> 2 н раствора гидроксида калия. К колбе со щелочным раствором канифоли присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 30 мин, после чего через трубку холодильника добавляют 20 см<sup>3</sup> воды и снова нагревают раствор на водяной бане в течение 15 мин. Охлажденную смесь количественно переносят в делительную воронку, при этом колбу ополаскивают 20 см<sup>3</sup> 50%-ного раствора этилового спирта, а затем 20 см<sup>3</sup> растворителя (бензин или петролейный эфир). В ту же делительную воронку наливают 250 см<sup>3</sup> растворителя и содержимое тщательно взбалтывают в течение 3 мин.

После отстаивания нижний щелочной слой сливают в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, а верхний слой промывают 2 раза по 50 см<sup>3</sup>

50%-ным раствором этилового спирта. Бензиновый раствор неомыляемых веществ сливают в сухую круглодонную колбу, взвешенную с точностью 0,005 г. Делительную воронку ополаскивают 20 см<sup>3</sup> бензина, который сливают в ту же колбу. Затем отгоняют растворитель – бензин на песчаной бане, а эфир на водяной бане. В колбу добавляют 1–2 см<sup>3</sup> этилового спирта и сушат в течение 1,5 ч в сушильном шкафу при температуре 110–115°C до постоянной массы, после чего колбу охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,005 г.

**Обработка результатов.** Массовую долю неомыляемых веществ рассчитывают по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $X$  – массовая доля неомыляемых веществ, %;

$m_1$  – масса остатка после сушки, г;

$m$  – масса канифоли, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать 0,5%.

### **Определение внешнего вида и интенсивности окраски**

Внешний вид и интенсивность окраски талловой канифоли определяют визуально в естественном проходящем свете. Для определения интенсивности окраски анализируемый образец талловой канифоли (кубик с ребром 22 мм) сравнивают со шкалой цветности, состоящей из двенадцати цветных стеклянных образцов (кубиков), эмитирующих цвет канифоли и обозначенных буквами X, WW, Wg, N, M, K, J, H, Y, F, E, D (ГОСТ 17823.4-80).

Интенсивность окраски талловой канифоли можно также определять фотометрическим методом.

### **Определение массовой доли золы**

**Посуда и приборы:** тигель фарфоровый высокий № 3, баня песчаная, плитка электрическая, печь муфельная, эксикатор с хлористым кальцием.

**Проведение анализа.** Около 2 г канифоли взвешивают с погрешностью не более 0,0005 г в предварительно прокаленном до постоянной массы тигле и постепенно нагревают на песчаной бане до

полного удаления летучих веществ. Остаток в тигле прокаливают в муфельной печи при температуре 700–800°С до постоянной массы, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

**Обработка результатов.** Массовую долю золы рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $X_1$  – массовая доля золы, %;

$m_1$  – масса остатка после сушки, г;

$m$  – масса канифоли, г.

### Определение кислотного числа

Кислотное число талловой канифоли определяют по ГОСТ 17823.1-72. Методика анализ приведена в лабораторной работе № 3.

### Определение температуры размягчения канифоли

Определение температуры размягчения талловой канифоли проводят по ГОСТ 23863-79.

Метод основан на определении температуры, при которой происходит выдавливание продуктов под действием груза определенной массы вследствие их нагрева и размягчения.

**Аппаратура:** прибор типа ИКАР для испытания канифоли на размягчение в соответствии с нормативно-технической документацией.

**Проведение испытаний.** Отобранную фракцию канифоли помещают в пробирку плавильника аппарата, где она расплавляется над заранее нагретой электроплиткой. Как только температура продукта достигнет 130°С, быстро вынимают держатель с пробиркой и расплавленную канифоль наливают в стеклянные трубки, надетые на никелированные железные стержни станка для заливки канифоли.

После застывания продукта излишек его срезают стальным ножом.

Высота слоя налитого продукта в стеклянной трубке должна быть 5 мм. Внешнюю поверхность стеклянных трубок очищают, а с торца подравнивают лезвием ножа. Стеклянные трубки с продуктом снимают со стержней и свободными от продукта концами вставляют в гнезда для измерительных трубок основного блока аппарата так, чтобы их торцы выдвинулись немного вверх. Крышку с трубками разме-

щают горизонтально и с помощью стальной спицы осторожно вставляют в каждую стеклянную трубку по одному грузу. Закругленный конец груза должен быть обращен к продукту. Нижний конец ртутного термометра, вставленного в центральное гнездо, должен находиться на одном уровне с нижним слоем продукта.

В стакан наливают дистиллированную воду и нагревают ее не более чем на  $10^{\circ}\text{C}$  ниже предполагаемой температуры размягчения.

Крышку с установленными в нее трубками помещают на держатель, при этом трубки с продуктом и термометр должны быть погружены в воду на  $60\pm 5$  мм.

Ручкой регулятора устанавливают скорость нагрева воды в стакане так, чтобы температура поднималась со скоростью  $2\pm 3^{\circ}\text{C}$  в минуту. Если отклонение в скорости повышения температуры будет более чем  $0,3^{\circ}\text{C}$  в минуту, то испытания прекращают и опыт повторяют.

Непрерывно наблюдают за стеклянными трубками и изменением температуры. В тот момент, когда вода проникнет в стеклянные трубки вследствие выдавливания продукта грузом, отмечают показания термометра.

**Обработка результатов.** За температуру размягчения принимают среднее арифметическое четырех показаний термометра, отмеченных для четырех трубок.

Допускаемые расхождения между наиболее отличающимися показаниями термометра не должны превышать  $0,8^{\circ}\text{C}$ .

### **Определение массовой доли механических примесей**

**Реактивы, посуда и приборы:** спирт этиловый технический, колбы стеклянные конические вместимостью 100 и 200  $\text{cm}^3$ , тигель фильтрующий типа ТФ ПОР 160 или воронка фильтрующая ВФ ПОР 100, холодильник стеклянный лабораторный, цилиндр мерный вместимостью 50  $\text{cm}^3$ , шкаф сушильный, эксикатор, баня водяная.

**Проведение анализа.** Около 10 г канифоли взвешивают в конической колбе с погрешностью не более 0,02 г, наливают 50  $\text{cm}^3$  этилового спирта, присоединяют обратный холодильник и нагревают до температуры  $35\text{--}45^{\circ}\text{C}$  на водяной бане до полного растворения канифоли. Затем раствор охлаждают до  $25\pm 10^{\circ}\text{C}$  и фильтруют через фильтрующий тигель, предварительно высушенный и взвешенный с погрешностью не более 0,0005 г. Оставшиеся в колбе нерастворимые примеси смывают в тигель 40  $\text{cm}^3$  этилового спирта. Остаток в тигле



промывают 10 см<sup>3</sup> этилового спирта, после чего тигель с остатком сушат в сушильном шкафу при температуре 105–110°C до постоянной массы и охлаждают в эксикаторе.

**Обработка результатов.** Массовую долю механических примесей рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $X_2$  – массовая доля механических примесей, %;

$m_1$  – масса высушенного остатка, г;

$m$  – масса канифоли, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать 0,005%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б. Д. Богомолов и др. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 360 с.
2. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства / А. И. Головин и др. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 288 с.
3. Неленин Ю. Н. Технология целлюлозы: В 2 т. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – 600 с.
4. Справочник лесохимика / С. В. Чудинов и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 272 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1. Анализ сульфатного щелока.....	4
Лабораторная работа № 2. Анализ сырого сульфатного мыла.....	13
Лабораторная работа № 3. Анализ сырого таллового масла.....	16
Лабораторная работа № 4. Анализ дистиллированного таллового масла .....	19
Лабораторная работа № 5. Анализ легкого таллового масла.....	22
Лабораторная работа № 6. Анализ жирных кислот таллового масла	23
Лабораторная работа № 7. Анализ талловой канифоли.....	28
Литература.....	33

## **ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКОВ**

Составители: **Ламоткин** Александр Иванович  
**Цедрик** Татьяна Петровна  
**Проневич** Анатолий Никифорович

Редактор И. О. Гордейчик

Подписано в печать 31.03.2006. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 2,0.  
Тираж 50 экз. Заказ

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.